
CAPITOLO 4

LE TECNICHE DI RICICLAGGIO DELLE POLVERI DI ACCIAIERIA

4.1 CRITERI DI CLASSIFICAZIONE DELLE TECNICHE

E' quanto mai difficile stabilire un approccio sistematico ad una classificazione dei metodi di trattamento dei fumi di acciaieria, considerando che, a partire dalla fine degli anni '70 moltissimi processi e tecnologie di vario tipo sono stati sviluppati e/o applicati al trattamento dei fumi di acciaieria. A.D. Zunkel nel recente congresso TMS, 2000 4th International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, in una revisione generale dello stato dell'arte enumera circa 35 processi e certamente molti altri mancano all'appello. Tuttavia cercheremo di stabilire dei criteri di classificazione che aiutino ad inquadrare i processi, non solo secondo quello tradizionale di suddivisione per tipo di processo, ma anche dal punto di vista della sua applicabilità pratica nelle diverse situazioni. A tal fine sono individuati 4 diversi criteri di classificazione dei vari processi, secondo:

- ❖ scopo del trattamento;
- ❖ scala di impianto e localizzazione;
- ❖ prodotti recuperati;
- ❖ tipo di processo.

Nella descrizione e valutazione dei differenti processi e tecnologie faremo ricorso a tali criteri anche al fine di dare un'indicazione, quantomeno qualitativa, sul posizionamento degli stessi rispetto ai problemi economici ed ambientali.

4.1.1 Obiettivi del trattamento

Recupero dei metalli contenuti

Storicamente il primo approccio al trattamento dei fumi o polveri di acciaieria, avvenuto in Germania verso la fine degli anni '70, non aveva un obiettivo propriamente ecologico, ma soltanto economico ed era orientato al recupero dello zinco contenuto e, non per nulla, il primo Waelz (Duisburg) impiegato allo scopo faceva parte di un complesso integrato con un impianto Imperial smelting. Abbiamo visto, infatti, come lo zinco rappresenti il 20% circa del totale contenuto nelle polveri. Il problema della presenza del ferro nelle scorie, nonché della compatibilità delle scorie con una messa a di-

mora in discarica non veniva considerato come pregiudiziale per l'iniziativa. Lo stesso avveniva in Giappone, sempre in funzione di alimentare impianti zinco con materiali zinciferi secondari, per diminuire la dipendenza dai concentrati di origine mineraria

Tuttavia quasi contemporaneamente in Giappone (processo Kowaseiko) si tentava di recuperare il ferro sotto forma di un concentrato riciclabile ai cicli siderurgici spingendo la metallizzazione del ferro nella scoria nello stesso forno Waelz modificato o in un altro forno rotativo. Dunque, storicamente i primi riciclatori delle polveri di acciaieria sono stati i produttori di zinco, e in particolare quelli che utilizzavano impianti di estrazione dello zinco basati sul processo termico, l'Imperial Smelting.

Dal canto loro, i produttori di acciaio al forno elettrico si trovavano in condizioni di dipendenza da tali impianti che costituivano l'unico sbocco al riciclo delle polveri delle loro acciaierie, cui veniva impedito il conferimento tal quale in discarica.

Successivamente si sono intensificati gli sforzi su processi e tecniche orientate anche e soprattutto al recupero del ferro, e una spinta decisiva in tale direzione è stata data proprio dai produttori di acciaio, e in particolare dai produttori di acciai speciali, con alti tenori di cromo e nichel in particolare, in quanto allo stesso tempo si poneva un problema economico di recupero del valore di tali elementi di lega presenti nei fumi, ed uno di scarsa redditività per il loro trattamento al Waelz dovuto al basso contenuto in zinco dei loro acciai.

E' ovvio che si tratta di due filosofie diametralmente opposte:

- ❖ i processi e gli impianti orientati al recupero dei materiali in lega ad elevato valore, come Cr e Ni, tendono a risolvere il problema del riciclo su scala rapportata il più possibile alla produzione di acciaio del singolo produttore, e quindi a realizzare un impianto di trattamento la cui capacità e dimensione sia la minima possibile, compatibilmente con la economia di scala dello stesso impianto di riciclo;
- ❖ gli impianti orientati al recupero dello zinco, in quanto gestiti da produttori di zinco, sono di grandi dimensioni e quindi servono una serie di acciaierie dislocate in aree regionali o nazionali, fondamentalmente per due tipi di vincoli:
 - ✓ il produttore di zinco deve convertire i fumi di acciaieria in una materia prima secondaria in quantità idonee a costituire una alimentazione significativa per il proprio impianto metallurgico, e gli impianti metallurgici di estrazione dello zinco hanno capacità mai inferiori alle 100.000 t/a di metallo, equivalenti a circa 200.000 t/a di materia prima in alimentazione
 - ✓ i produttori zinco che sono entrati nel business dei fumi di acciaieria hanno tradizionalmente adottato la tecnologia Waelz, e la tecnologia Waelz si basa su un modulo di impianto la cui capacità può variare in un campo molto ristretto, tipicamente tra 60.000 e 90.000 t/a di fumi di acciaieria, per motivi tecnologici e di economia di scala, come vedremo al cap. 5.1.

Questi due vincoli sono illustrati nello schema di figura 4.1.1, nel quale viene rappresentato un bilancio approssimativo relativo alla integrazione tra impianto di trattamento polveri EAF (tipicamente un modulo Waelz) e l'impianto primario di estrazione zinco, in cui si suppone che gli ossidi prodotti dal recupero dei fumi EAF al Waelz costituiscano almeno il 20% dell'alimentazione. Come si vede un sistema di questo tipo deve essere alimentato da un considerevole bacino di utenze: considerando una generazione media di fumi EAF di 15 kg/ton di acciaio prodotto, le 80.000 t/a di fumi necessarie a rendere economico lo sfruttamento corrispondono ad una produzione di oltre 5 Mt/a di acciaio (circa 1/3 della produzione italiana di acciaio al forno elettrico) e, quindi, ad un bacino di utenze di circa 15 acciaierie di media grandezza. Dopo il primo impianto al plasma costruito da un produttore del settore acciaio di rilevanti dimensioni (SKF, Landskrona, Svezia, circa 70.000 t/a), tutti gli altri impianti costruiti da produttori di acciaio sono stati caratterizzati dalla piccola taglia: gli impianti al plasma su tecnologia Tetronics o Mintek, ecc. sono stati per lo più impianti da 2÷3 MW, per capacità di circa 6.000 t/a di fumi EAF trattati, che costituiscono appunto il gettito di una acciaieria media. Mentre da un lato l'impianto al plasma di tipo stand-alone, cioè progettato per il fabbisogno di un solo utente, soddisfa il requisito di riconvertire i fumi EAF in acciaio o una ferrolega da riciclare nel ciclo produttivo dell'acciaieria, dall'altra parte si pone il problema di recuperare lo zinco in forme facilmente commerciabili, non essendo in generale i produttori di acciaio integrati con l'attività di estrazione metallurgica dello zinco: di qui l'obiettivo di base dei processi indirizzati al recupero dell'acciaio, su impianti di piccola scala di ottenere lo zinco possibilmente in forma di metallo di qualità commerciale.

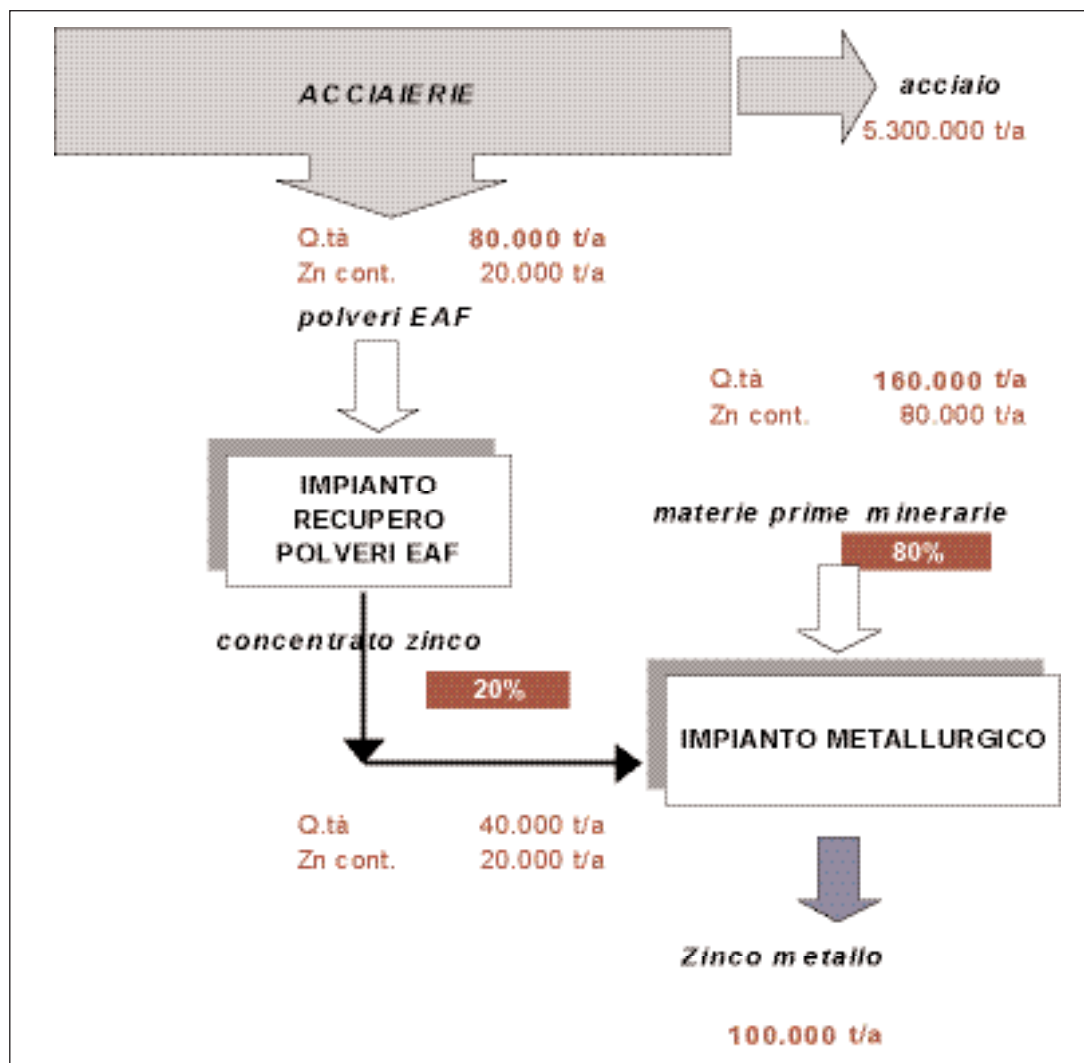


Fig. 4.1.1

In base al criterio illustrato, processi e tecniche per il trattamento dei fumi EAF si possono suddividere sinteticamente, avendo in mente l'obiettivo principale del processo di recupero, in due categorie:

- ❖ Impianti stand-alone: tendono alla verticalizzazione dei prodotti del processo di trattamento, e in particolare al riutilizzo dei prodotti (ferrosi) nell'ambito dello stesso impianto siderurgico che ha generato i fumi;
- ❖ Impianti integrati con altri cicli produttivi, cioè con produzione di intermedi che possono essere sostitutivi di materie prime in altri cicli produttivi, o dell'acciaio o dello zinco.

C'è, infine, una terza via per il trattamento delle polveri che non è legato né al recupero

dei metalli richiesti dalle acciaierie, come il ferro, il cromo, il nichel etc., né dello zinco che interessa ai produttori di zinco primario. Questa via è quella dell'inertizzazione che si basa sul declassamento del rifiuto da pericoloso a un rifiuto suscettibile di essere messo a dimora in discariche non dotate di particolari livelli di protezione, in generale il test di controllo è un test sulla qualità dell'eluato.

Lo schema di figura 4.1.2 seguente illustra sinteticamente la casistica sopra esaminata.

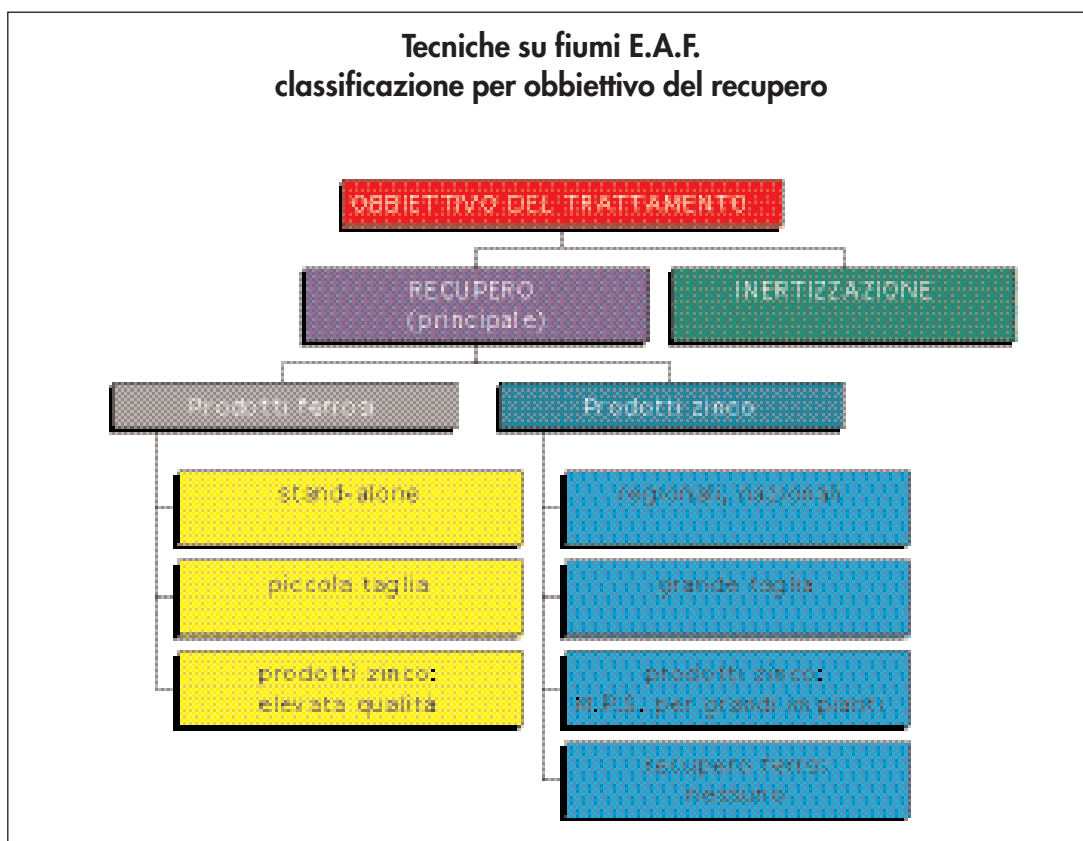


Fig. 4.1.2

4.1.2 Scala di impianto - Localizzazione

È un criterio di classifica legato esclusivamente alle dimensioni del bacino di utenza servito che raccoglie gli impianti in:

- ❖ impianti di piccola taglia, integrati con una acciaieria elettrica, o al massimo di servizio ad un mini consorzio locale di acciaierie.
Capacità di trattamento: da 5.000 a 15.000 t/a di EAF (330.000-1.000.000 t/a di acciaio);

-
- ❖ impianti di media taglia: sono di servizio a bacini di utenza più consistenti. Capacità di trattamento: da 15.000 a 40.000 t/a (1.000.000-2.500.000 t/a di acciaio);
 - ❖ impianti regionali o nazionali
Capacità di trattamento: oltre 40.000 t/a (>2.500.000 t/a di acciaio).

4.1.3 Prodotti recuperati e loro destinazione

Prodotti ferrosi

In generale (con le dovute eccezioni) i processi pirometallurgici sono più adatti al recupero dei prodotti ferrosi, e pertanto tendono a risolvere il problema del riciclaggio del ferro contenuto nei fumi EAF nell'ambito dello stesso impianto siderurgico che ha generato i fumi, mentre i processi idrometallurgici valorizzano meglio i prodotti zinciferi. Il valore del prodotto ferroso recuperato è chiaramente dipendente dal grado di riduzione dell'ossido di ferro a ferro metallico, ovvero dal grado di metallizzazione del prodotto, e qui si ha una scala di prodotti ottenibili a seconda del grado di riduzione ottenuto nel reattore pirometallurgico progettato per il trattamento dei fumi da EAF. E' anche ovvio che il costo energetico e in riducenti cresce con il grado di riduzione:

- ❖ Un ossido di ferro in polvere, o eventualmente sinterizzato o bricchettato (in quest'ultimo caso a mezzo operazioni a valle del processo pirometallurgico) praticamente liberato dello zinco, del piombo e del cadmio. Un prodotto di questo tipo, in linea di massima è suscettibile di :
 - ✓ Riciclaggio in un processo siderurgico;
 - ✓ Collocabile a discarica;
 - ✓ Utilizzo in altri settori come sostitutivo di materiali inerti.

Caso per caso è necessario effettuare verifiche puntuali, piccole variazioni di composizione degli elementi non ferrosi allontanati possono impedirne l'utilizzo in uno o tutti i settori di riutilizzo sopra citati. In generale è meglio collocabile un prodotto in pezzatura che non un prodotto polverulento.

Il recupero del ferro in un ciclo siderurgico è chiaramente condizionato ad un elevato fabbisogno energetico e di riducenti:

- ❖ Una scoria ferrosa vetrificata, settori di riutilizzo come nel caso precedente. A vantaggio di questo tipo di prodotto rispetto al precedente è la forma fisica che in generale presenta minori problemi, sia per il collocamento a discarica, sia per il riutilizzo come inerte (ma anche qui il prodotto deve essere attentamente qualificato e testato);
- ❖ Pellets preridotte (simili a DRI), con elevato grado di metallizzazione (superiore

-
- ❖ al 80%) utilizzabili nel forno ad arco;
 - ❖ Ferroleghes, commerciabili se colate, o riutilizzabili come alimentazione liquida nell'ambito dello stesso impianto di produzione acciaio. Un caso a sé sono le ferroleghes, ad alto valore provenienti dal trattamento di fumi da rifusione di scrap di acciai legati.

Prodotti zinciferi

I processi idrometallurgici sono pensati principalmente per il recupero dello zinco, quindi in generale producono zinco e prodotti derivati dello zinco di maggiore qualità rispetto ai processi pirometallurgici. Anche qui si ha una scala crescente di valore del prodotto recuperato. Oltre alla composizione e quindi alla qualità del prodotto, assume particolare importanza in questo caso la ricettività del mercato del prodotto di zinco. Poiché gli end uses dello zinco sono principalmente orientato all'impiego del metallo anziché dei suoi derivati (ossidi, sali), è evidente che l'obiettivo è quello di produrre preferibilmente del metallo anziché dei derivati sia pure di purezza commercialmente accettabile.

- ❖ Ossidi impuri di Zn, Pb, Cd, fortemente contaminati con metalli alcalini e alogeni. Sono un prodotto intermedio, che trova collocazione esclusivamente come materia prima integrativa nella alimentazione del forno Imperial Smelting.

Il settore di destinazione è quindi fortemente limitante, considerando che:

- ✓ la produzione di zinco mondiale originata da Imperial Smelting è pari all'11% della produzione mondiale (circa 850,000 t/a), ed è concentrata in 14 impianti in 11 diversi paesi, con distribuzione geografica in genere diversa da quella della produzione di acciaio al forno elettrico;
- ✓ Il forno Imperial Smelting, per suoi vincoli di processo (vedi par.1.4.1., *Condensazione dello zinco*), può ricevere in alimentazione non più del 20% di materiale ossidato, in bricchette, particolarmente per problemi al condensatore Zinco): questo significa che una tipica unità da 70,000 t/a di zinco prodotto, non può accettare più di 30,000 t/a di bricchette, contenenti in media circa 15,000 t/a di zinco, che tradotto in peso equivalente di EAF trattati equivalgono a circa 62,000 t/a di EAF. In altre parole se venissero raccolte in Italia 120,000 t/a di fumi EAF, trattate al Waelz o ad altro processo pirometallurgico avente come prodotto un ossido di Zn grezzo, non basterebbero due impianti Imperial Smelting per smaltire l'ossido ricavato dal processo pirometallurgico. A questo si aggiunga che solo la metà dei 14 impianti Imperial Smelting del mondo è attrezzata per riciclare ossidati di zinco, in particolare in Germania, Francia, e Giappone. Restando nell'ambito Europeo non lo sono o lo sono in misura incompleta gli ISP italiano e inglese.

Si può stimare che il ciclo combinato pirometallurgia EAF + Imperial Smelting, a livel-

lo mondiale, non potrebbe assorbire più di 430,000 t/a di fumi di acciaieria. Altro settore di destinazione sicuramente di capacità più ampia è il settore della produzioni di zinco per via elettrolitica: tuttavia il trattamento dell'ossido di Zn grezzo presenta problemi di processo di livello molto superiore a quelli pur presenti per il trattamento all'Imperial Smelting, e i processi convenzionali su cui si basa un impianto elettrolitico non sono concepiti per trattare materiali come l'ossido Waelz o un equivalente, carichi di alogeni, silice, ferro. Il loro trattamento richiederebbe comunque investimenti aggiuntivi, costi di esercizio aggiuntivi, e comunque la carica di ossidi all'impianto non potrebbe salire oltre il 10÷15% della alimentazione totale (costituita da concentrati di solfuri). Alcuni degli elementi di disturbo presenti nell'ossido grezzi possono essere ridotti minimizzando il carry over di materiale crudo (polveri EAF) dal reattore pirometallurgico in cui è realizzato il trattamento delle polveri EAF, altri no (quali gli alogeni). Resta il fatto che pensando alla integrazione di impianti pirometallurgici con grandi impianti di produzione zinco a valle, la cui ubicazione non è stata certo scelta in funzione della loro alimentazione con materiali secondari, sia che si tratti di impianti Imperial Smelting che elettrolitici, ci si muove comunque in un quadro di notevoli problemi logistici legati al trasporto, anche di migliaia di chilometri, di materiali polverulenti e non aggregati.

❖ Ossidi di purezza commerciale

Alcuni processi rivendicano la capacità di produrre ossidi elevata purezza compatibili con gli end uses più frequenti degli ossidi di zinco (gomme, vernici, mangimistica). Sembra piuttosto improbabile che l'ossido generato da processo di tipo pirometallurgico possa raggiungere il grado di purezza richiesto (la volatilizzazione dello zinco è sempre associata a cadmio e in parte piombo, per non parlare degli alogeni e del carry over).

Un processo idrometallurgico può essere teoricamente orientato alla produzione di un ossido per precipitazione selettiva e successivo essiccamento del precipitato, pur tuttavia restano dubbi sulla possibilità di collocazione, e per le stringenti specifiche di purezza richieste, e per la forte rigidità di tale settore commerciale, dove la produzione di ossidi è monopolizzata da processi di recupero per volatilizzazione a partire da materie prime molto pure quali matte di zincatura o addirittura metallo.

❖ Sali di zinco

Ottenibili esclusivamente attraverso un processo idrometallurgico. Le specifiche di purezza possono essere raggiunte, resta però determinante il fattore di effettiva possibilità di collocazione sul mercato: se tutto il gettito di polveri EAF italiano (280.000 t/a, con circa 50.000 t/a di zinco contenuto) dovesse essere convertito in solfato di zinco monoidrato (titolo in Zn minimo: 36%) si produrrebbero circa 80.000 t/a di solfato, contro un mercato italiano di 12.000 t/a

❖ Zinco metallo, grado PW (Prime Western)

Molti processi pirometallurgici basati su un reattore intensivo, operante in ambiente confinato e a tenuta, quali reattori con torcia al plasma o con arco trasferito, ottenendo la volatilizzazione dello zinco allo stato di vapore un vapore di zinco, in atmosfera riducente, hanno tentato di operare un processo di condensazione diretta dello zinco, a guisa del forno Imperial Smelting. Lo zinco ottenibile è generalmente inquadrato nella qualità P.W. (Prime Western) assimilabile alla qualità G.O.B. (Good Ordinary Brand) che nel mercato dello zinco è destinato al settore zincatura generale. Da tener presente che lo zinco G.O.B. è il prodotto principale dell'impianto Imperial Smelting, e deriva dal processo di raffinazione parziale (per distillazione) per rimozione del ferro e del piombo dallo zinco direttamente uscente dal condensatore del forno Imperial Smelting. E' quindi necessario in generale anche per lo zinco prodotto dallo splash condenser di un forno al plasma prevedere uno stadio di raffinazione per la eliminazione del ferro e (parziale) del piombo, fino ai tenori richiesti per la qualità G.O.B. (0.025% Fe e 1.2% Pb)

La più parte dei tentativi è stata realizzata con l'impiego di uno splash condenser a zinco: un rotore immerso in un bagno di zinco raffreddato con serpentini ad acqua a $T = 550 \div 650^\circ \text{C}$ solleva spruzzi di metallo che condensano i vapori di zinco (e piombo e cadmio) presenti nella corrente gassosa uscente dal reattore (vedi par.1.4.1., *Condensazione dello zinco*).

I tentativi, anche su unità su scala commerciale (Tetronics, Elkem, v. § 4.5.1.1) sono stati lunghi e deludenti. I motivi dell'insuccesso sono molteplici e rimandiamo ad una breve analisi esposta nel paragrafo 4.2.1, *Condensazione dello zinco*.

In questa sede richiamiamo alcuni aspetti principali del problema:

- ✓ l'efficienza del condensatore è decisamente scarsa e quindi buona parte dello zinco è recuperato dal condensatore sotto forma di drosse (che presentano gli stessi problemi di collocazione esposti per gli ossidi impuri, per non parlare della conseguente necessità di frequenti clean-out del condensatore (problemi di manodopera, igiene ambientale)
- ✓ Il metallo ottenuto, definito come qualità Prime Western necessita comunque di successivi trattamenti (costosi) di liquazione e di raffinazione, per arrivare almeno alla qualità G.O.B., sufficiente per il settore delle zincature.

Migliori risultati, dal punto di vista del rendimento di condensazione, sono stati indubbiamente ottenuti sostituendo lo splash condenser a zinco con un più convenzionale splash condenser a piombo, caratteristico degli impianti Imperial Smelting (vedi Mintek Enviropas). Ma l'adozione di un condensatore a piombo comporta una notevole complicazione impiantistica oltre che della necessità di gestire un notevole circolo di piombo.

❖ Zinco elettrolitico

Rappresenta il prodotto più facilmente collocabile sul mercato, ma anche la più diffi-

cile da ottenere, per i motivi citati sopra. Le tecnologie di lisciviazione e purificazione disponibili a livello commerciale per arrivare a produrre una soluzione atta ad alimentare una elettrolisi zinco, sono maturate nel corso di molti decenni per trattare materie prime zincifere che includono tipi e concentrazioni di impurezze totalmente diverse dal caso fumi di acciaieria o ossidi Waelz. In quest'ultimo caso si sottintende che si parla di un ciclo combinato pirometallurgico-idrometallurgico. Il grafico di figura 4.1.3 riassume, sinteticamente, la suddivisione appena analizzata.

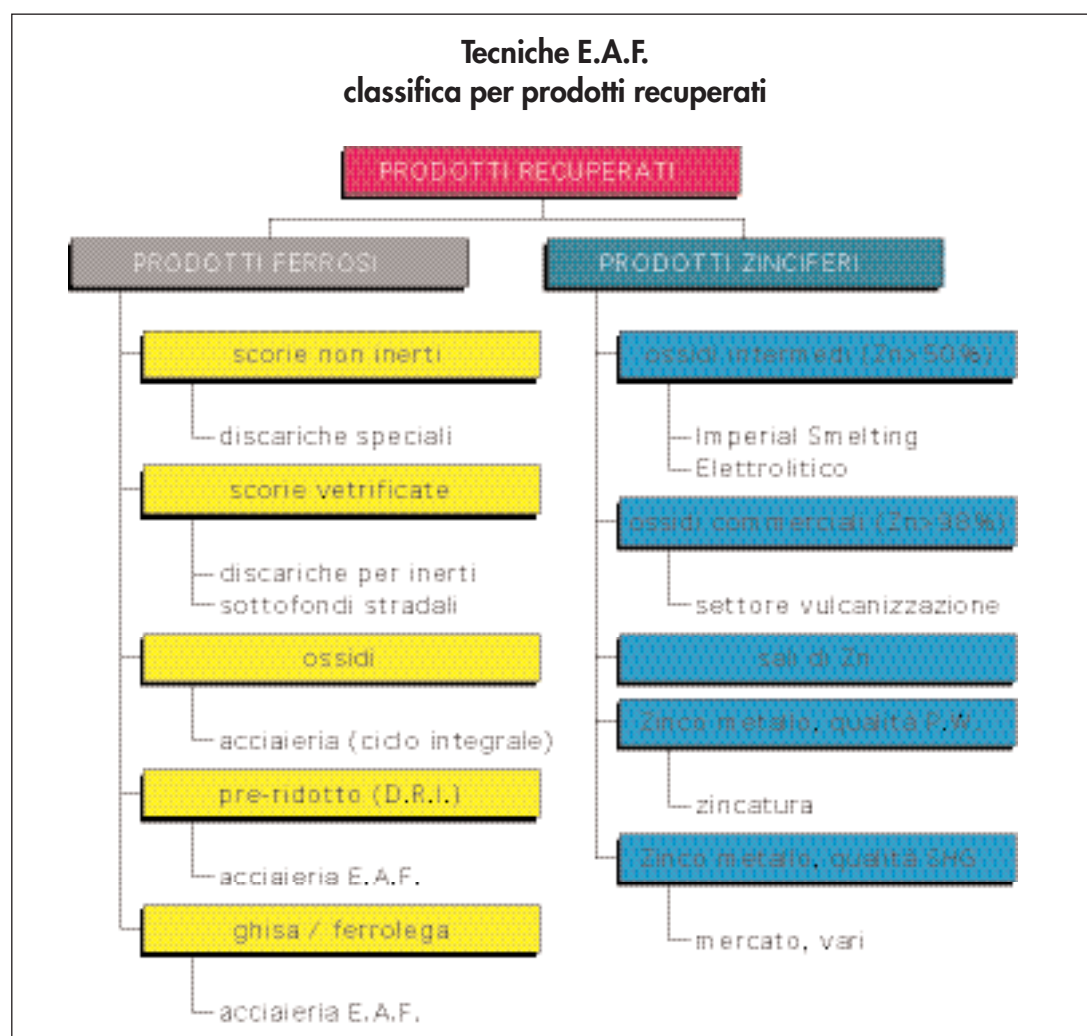


Fig. 4.1.3

4.1.2 Processi

I processi di trattamento sono convenzionalmente inquadrati secondo questo tipo di classificazione:

- ❖ Pirometallurgico;
- ❖ Idrometallurgico;
- ❖ Una combinazione dei due (effettuata nello stesso sito industriale). In quest'ultimo caso non è irrilevante distinguere a sua volta quelle combinazioni che hanno come primo step un trattamento idrometallurgico seguito da un trattamento pirometallurgico e viceversa.

Sottolineiamo ancora una volta che per lo più i processi di tipo idro sono caratterizzati da un approccio al problema che privilegia il recupero dello zinco e dei non ferrosi associati, mentre quelli di tipo piro partono dalla esigenza di recuperare i valori ferrosi contenuti nei fumi.

Una possibile catalogazione sistematica dei processi disponibili nelle due rispettive classi principali è la seguente:

Processi pirometallurgici

❖ Processi in fase fusa, reattori intensivi

Si svolgono su reattori di chiara scuola "siderurgica", generalmente su reattori chiusi, a tenuta, del tipo forno a plasma o con elettrodo consumabile, ad elevato rapporto specifico energia/volume.

I valori ferrosi sono concentrati in un bagno di ferrolega e/o in una scoria di ossidi di ferro, a seconda del grado di riduzione del processo. Molto spesso si è tentato di ottenere in una sola apparecchiatura zinco metallo, mediante l'inserimento di un condensatore zinco sulla corrente gassosa in uscita dal reattore, ma fattori termodinamici come pure fattori tecnologici legati allo stato attuale della tecnologia di condensazione dello zinco vapore, hanno per lo più portato ad un insuccesso. In alternativa si è passati al recupero dello zinco come ossido, curando in particolare gli aspetti di qualità dell'ossido, quali la minimizzazione del carry over di materiale crudo.

Appartengono ad esempio a questa categoria i forni Tetronics Mintek, Elkem, C.S.M./ILSERV (v. § 4.5.1.1).

❖ Processi in fase fusa, reattori non intensivi

Si svolgono su reattori più o meno derivati da reattori simili impiegati nella metallurgia non ferrosa, sia nello smelting diretto di solfuri, sia nello slag-fuming.

In generale sono adottati reattori di dimensioni non piccole o meglio, in alcuni casi l'ambiente di reazione è di ridotte dimensioni, ma è seguito da un ambiente di calma e di settling delle fasi fuse (scoria o scoria + metallina) che viene anche sfruttato per completamento delle reazioni di riduzione o altro.

Poiché il vettore energetico principale non è elettrico ma generalmente un combustibile gassoso o solido, il volume e la composizione dei gas di reazione precludono qualsiasi possibilità di recupero dello zinco come metallo per condensazione, e pertanto lo zinco viene sempre concentrato in ossidi impuri.

A loro volta i reattori usati possono essere di tipo bath-smelting (Ausmelt) o flash-smelting (Horse Head Resources, Contop), seguiti questi ultimi sempre da un bacino di calma e settling. Ricordiamo che i reattori flash smelting richiedono sempre una classifica e un essiccamento spinto della carica.

❖ Processi in fase solida

Il capostipite e il più diffusamente adottato di questi processi è il Waelz. Il fondamentale svantaggio di questa tecnologia è la classifica del residuo (scoria Waelz), che non è né valorizzabile come materiale riciclabile ai processi siderurgici, né presenta caratteristiche tali da poter essere facilmente messa a dimora in discariche per inerti.

Il tipo di reattore che invece sembra aver risolto il problema, producendo un materiale di caratteristiche tali da poter essere considerato un DRI e pertanto riciclabile al ciclo siderurgico è il forno a piano rotante (rotary hearth furnace, v. § 4.2.3.2 e 4.5.1.1) usato da INMETCO e MIDREX/KOBE.

Lo zinco è in tutti i casi recuperato come ossido grezzo.

Processi idrometallurgici

Si sono sviluppati quasi esclusivamente in ambito Europeo (è evidente la maggiore attenzione ai problemi ambientali posti dai processi termici).

Il principale handicap dei processi idrometallurgici è costituito dal residuo della lisciviazione dei fumi di acciaieria, in quanto :

- ✓ La lisciviazione, qualunque sia il mezzo lisciviante (solforico, ammonio cloruro, ecc.) è condotta in modo tale da dissolvere selettivamente lo zinco, lasciando quindi tutto o la maggior parte del ferro nel residuo (con relativa perdita di efficienza di estrazione dello zinco che è in parte legato all'ossido di ferro come ferrite, insolubile in processi di lisciviazione "debole").
- ✓ Il residuo di lisciviazione costituisce una parte rilevante del trattato (più del 60%).
- ✓ Il residuo sotto forma di fango o cake di filtrazione umido non è né riciclabile al processo siderurgico, né collocabile in discarica.

Il grafico di figura 4.1.4 sintetizza la classificazione per processo appena trattata.

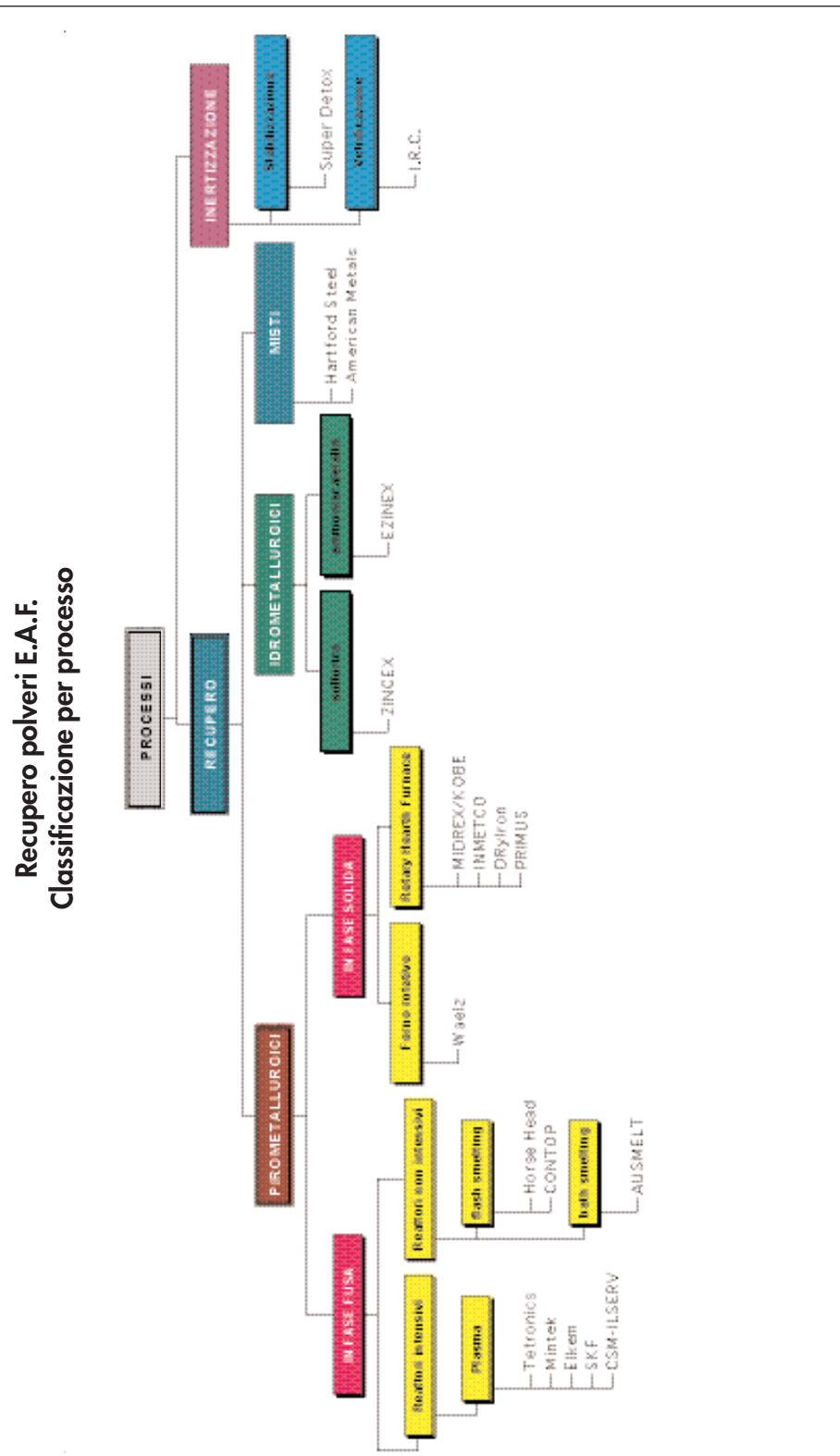


Fig. 4.1.4

4.2 I PROCESSI PIROMETALLURGICI

4.2.1 Principi termodinamici

Il processo di riduzione carbotermica

Essendo i fumi di acciaieria costituiti essenzialmente da ossidi di ferro ed ossidi di zinco la cui riduzione è operata nei processi termici dal carbone aggiunto in carica secondo lo schema generale:



È di fondamentale importanza conoscere le condizioni termodinamiche che consentono, in diversi campi di temperatura e di composizione della fase gassosa di ottenere la riduzione dello zinco, o la riduzione del ferro, o di entrambi i metalli. Nel grafico di figura 4.2.1 sono illustrate le condizioni termodinamiche di equilibrio per la riduzione degli ossidi di zinco e di ferro: La curva (A) delimita i campi di esistenza del ferro ossidato (come FeO) e ridotto, per una scoria in cui la attività di FeO sia pari a 0.75, corrispondente ad una scoria avente una basicità pari a circa 1, ed una concentrazione in FeO della scoria pari a circa il 50%, condizioni riscontrabili per una alimentazione di fumi di acciaieria aventi una concentrazione del 35-40% di Fe_2O_3 . Al diminuire della attività del FeO nella scoria la curva di equilibrio FeO/Fe si sposta verso il basso (vedi curva A') si ha cioè è necessaria una maggiore concentrazione di CO in rapporto alla CO_2 nell'ambiente di reazione. La curva (B) invece delimita i campi di esistenza dell'ossido di zinco e dello zinco, ottenendo una scoria con un tenore residuo in Zinco pari allo 0.4% (attività di ZnO pari a 0.05). Il diagramma è valido per una scoria caratterizzata da un indice di basicità (CaO/SiO_2) prossimo a 1. Per maggiore comodità di interpretazione, nel grafico di figura 4.2.2 sono riportati i valori del rapporto delle pressioni parziali di CO_2 e CO nell'ambiente di reazione in funzione del $\log(\text{CO}_2/\text{CO})$ rappresentato nel grafico precedente. Il diagramma 4.2.2 è particolarmente utile per individuare, ovviamente in condizioni di equilibrio, i valori dei parametri di esercizio, temperatura e concentrazione in CO, che consentono di indirizzare il processo di fumigazione dei fumi EAF a vari prodotti, e precisamente:

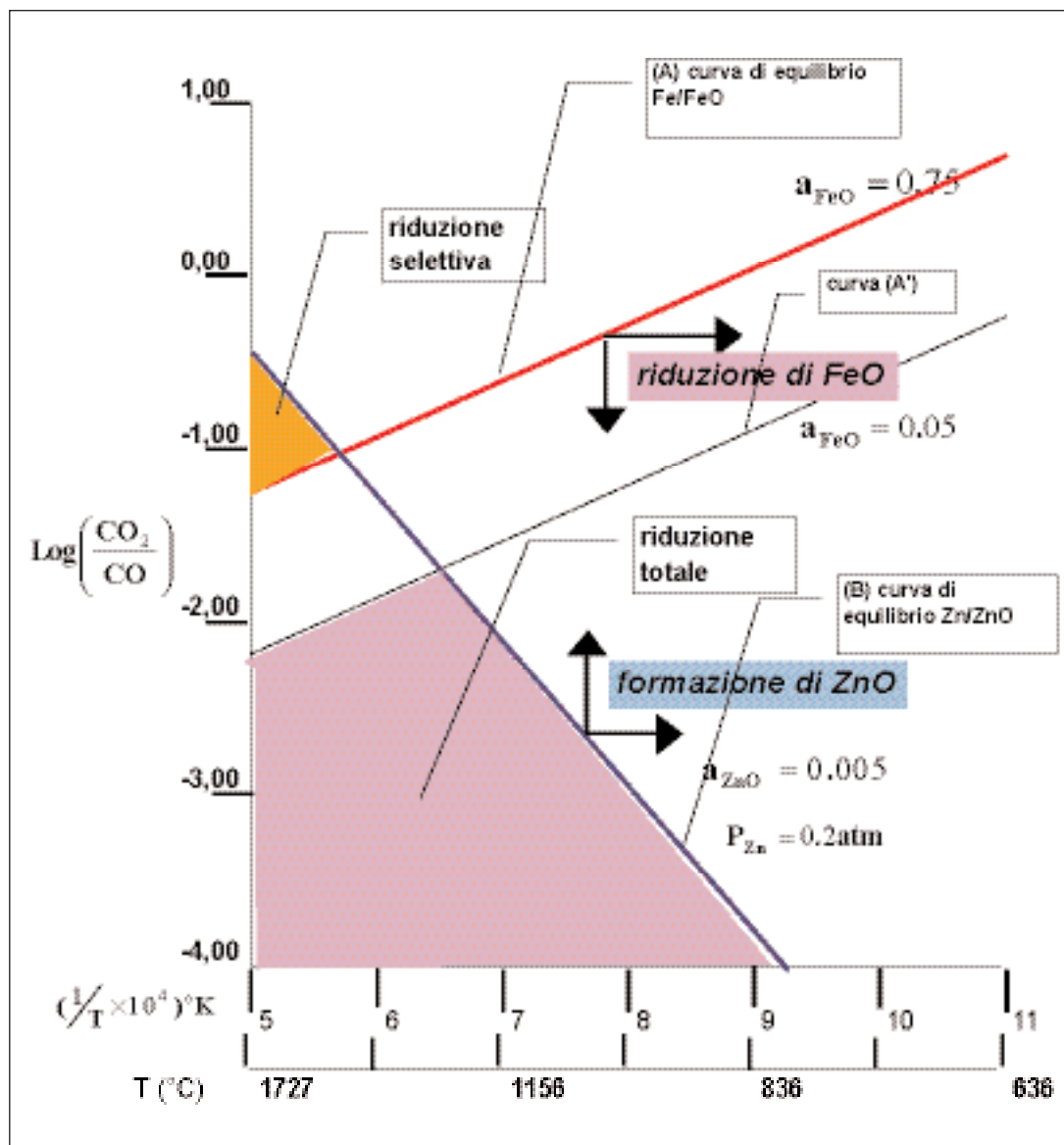


Fig. 4.2.1

Riduzione selettiva

Nella regione indicata con colore arancio si ha la riduzione selettiva dell'ossido di zinco, in altre parole l'ossido di ferro non viene ridotto e rimane come FeO nella scoria, mentre lo zinco viene ridotto e passa nella fase gassosa come vapore di Zn. Come si vede dal diagramma, tale condizione si realizza con atmosfere di reazione relativamente ricche in CO_2 , e con temperature molto elevate.

Riduzione totale

Si ha una riduzione contemporanea di Zinco e di ferro nella regione indicata con colore viola, e quindi con temperature medio-alte ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) e con atmosfere di reazione molto ricche in CO (rapporto tra le pressioni parziali di CO_2 e CO inferiori a 1:100). In pratica il processo è indirizzato ad ottenere un bagno di ferro-leghe (se la temperatura è sufficiente a ottenere una fase ferrosa fusa, o un pre-ridotto (DRI) in caso contrario).

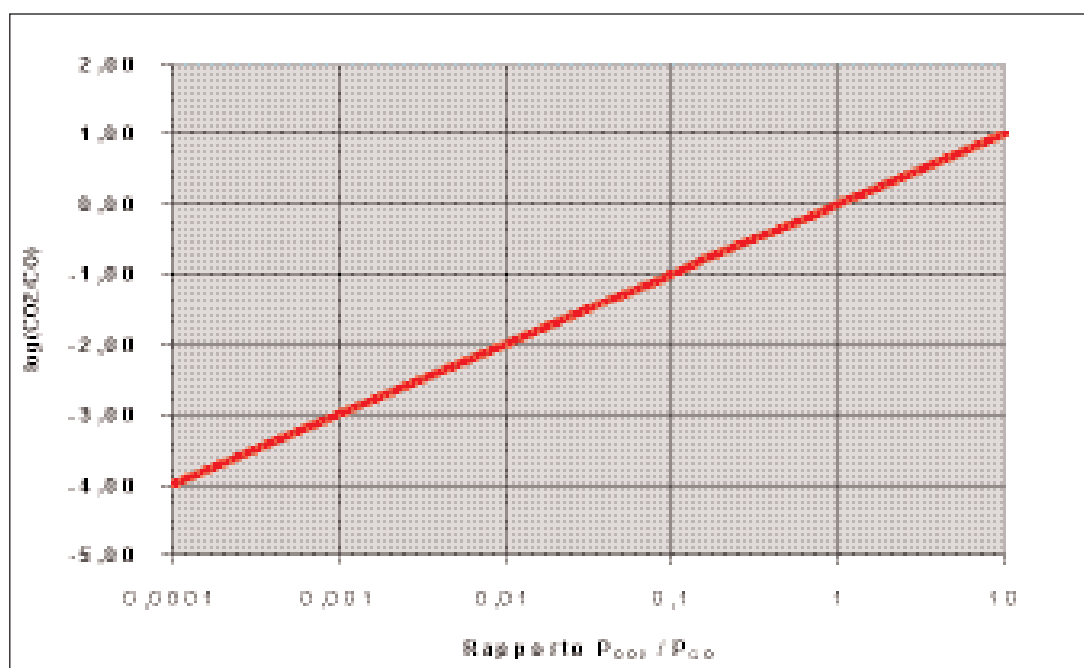


Fig. 4.2.2

Lo zinco viene volatilizzato come Zn vapore metallico.

Formazione di ZnO

In tutti gli altri casi, e cioè con temperature non elevate, si ha invece semplicemente la fumigazione dello zinco sotto forma di ossido. Nel diagramma di figura 4.2.3 sono rappresentate sinteticamente le varie condizioni possibili di un processo di riduzione carbo-termica dei fumi di acciaieria.

La condensazione dello zinco

La fase gassosa uscente da un forno che opera la riduzione e la volatilizzazione dello zinco dai fumi di acciaieria in condizioni di temperatura sufficientemente elevate (almeno $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$), contiene zinco vapore accompagnato da CO e CO_2 .

Il recupero dello zinco vapore sotto forma di zinco liquido deve essere naturalmente effettuato in condizioni tali da ottenere il massimo della resa di condensazione che è in-

dicata nella seguente espressione:

$$\eta = \frac{(1 - Y \leftrightarrow P_{Zn})}{P - P_{Zn}}$$

dove:

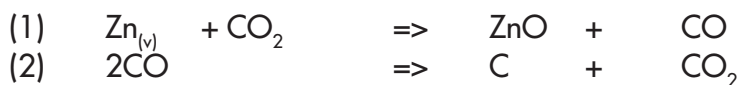
η = rendimento di condensazione

Y = rapporto molare tra gas incondensabili e vapori di zinco all'ingresso del condensatore

P_{Zn} = pressione parziale vapori di zinco

P = pressione totale nel forno

Per raggiungere una efficienza di condensazione del 95%, per una corrente gassosa avente all'ingresso del condensatore una pressione parziale di vapori di zinco pari a 0.2 atm, la pressione parziale dello zinco in uscita dal condensatore deve essere ridotta a 0.01 atm. Il seguente diagramma di figura 4.2.4 illustra i dati di equilibrio del sistema CO-CO₂-Zn per una pressione parziale di zinco di 0.2 atm e 0.01 atm. Il diagramma evidenzia che i vapori di zinco debbono essere raffreddati a circa 580 °C per ridurre la pressione parziale di Zn ad almeno 0.01 atm. In tali condizioni di temperatura i vapori di zinco verrebbero teoricamente ossidati a ZnO dalla CO₂ prodotta dalla dissociazione del CO, favorita appunto dalle basse temperature:



Tuttavia essendo la cinetica della reazione (2) sfavorita dalle basse temperatura, si verifica in pratica che raffreddando rapidamente la corrente gassosa nel condensatore lo zinco condensando viene sottratto alla ossidazione e ricombinazione come ZnO, mantenendo l'atmosfera del forno fortemente riducente, con un rapporto CO₂/CO < 1:1000. La realizzazione pratica di una apparecchiatura adatta a alla condensazione dei vapori di zinco è stata proposta nel tempo in diverse versioni. In questa sede ci limitiamo a esaminare brevemente i due principali tipi di tecnologia ed apparecchiature di condensazione (v. figura 4.2.5):

- ❖ lo splash condenser a zinco
- ❖ lo splash condenser a piombo

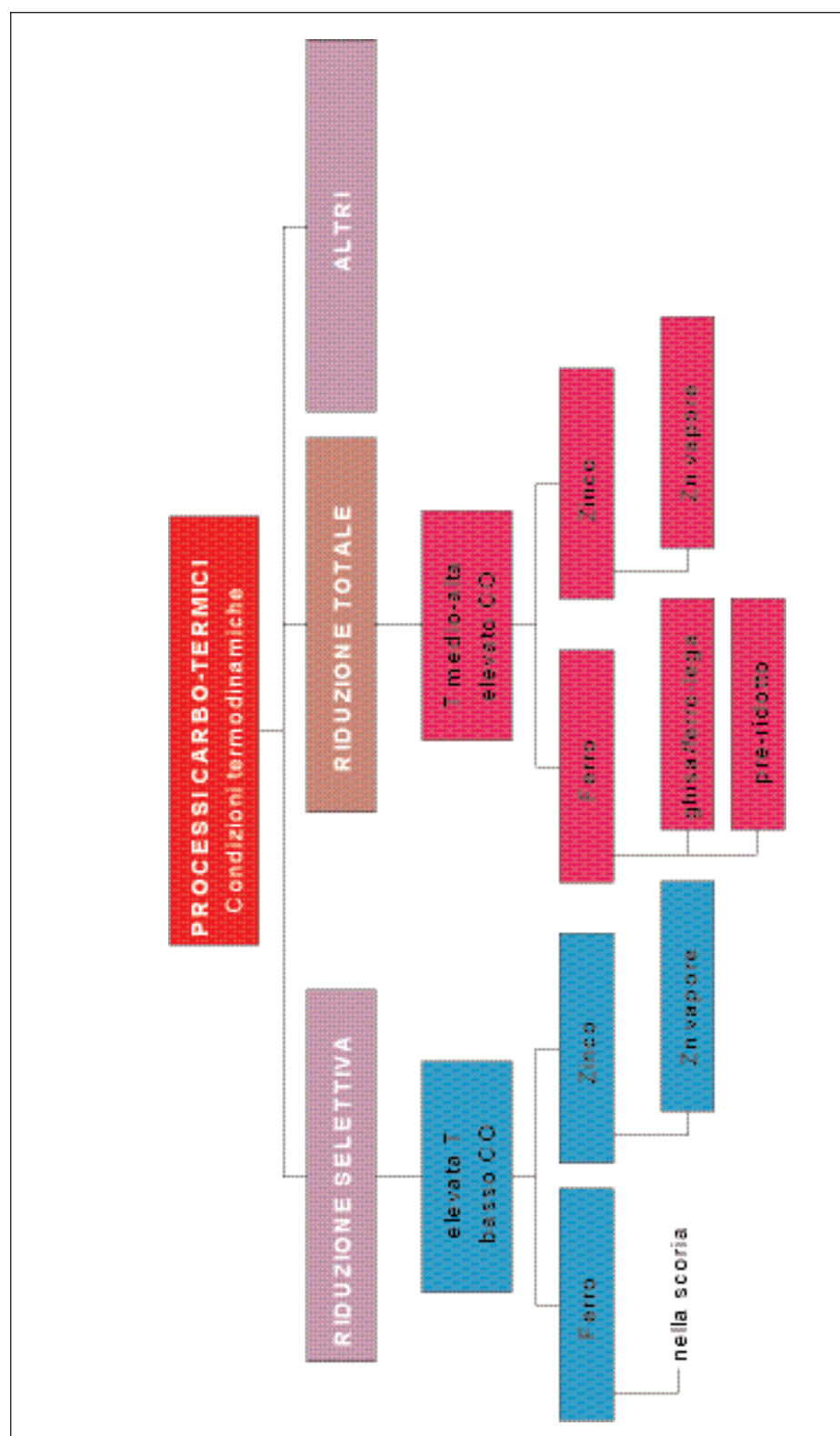


Fig. 4.2.3

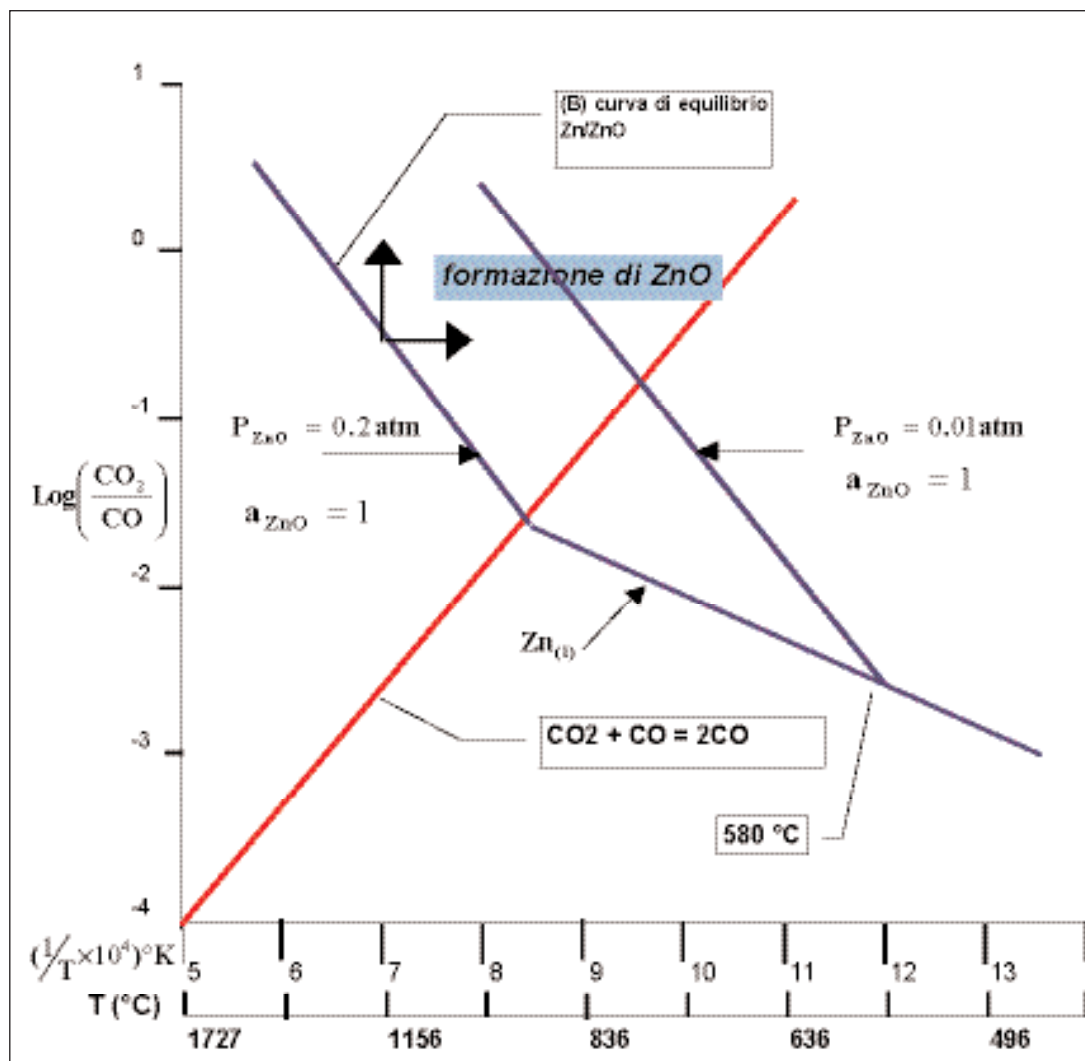


Fig. 4.2.4

Entrambe le tecnologie sono basate sul principio del quenching dei gas contenenti vapori di zinco, a mezzo di una pioggia di metallo fuso che investe i vapori che attraversano l'apparecchiatura. La pioggia di metallo fuso è ottenuta a mezzo di rotori immersi in un bagno di metallo fuso. Si noti che storicamente, lo splash condenser a piombo è una tecnologia matura, avviata e sviluppata dai primi anni '60 nel contesto del processo ed impianti Imperial Smelting: il forno Imperial Smelting è usato per l'estrazione simultanea di zinco e piombo da concentrati, non solforati, misti di Zn/Pb, è un B.F. (blast furnace) nel quale in condizioni di temperatura e concentrazioni di CO nel gas di processo adatte si raggiunge la volatilizzazione dello zinco come vapore metallico e quindi si pone il problema del recupero per condensazione dello zinco va-

pore dai gas di processo che lasciano il forno. Lo splash condenser a zinco è invece una tecnologia relativamente nuova (fine anni '70) e fra i suoi primi esempi di applicazione si trova la SKF che nella sua prima realizzazione in assoluto di forno al plasma adatto a fumi di acciaieria (processo PLASMADUST) si trovò ad affrontare il problema della condensazione dello zinco.

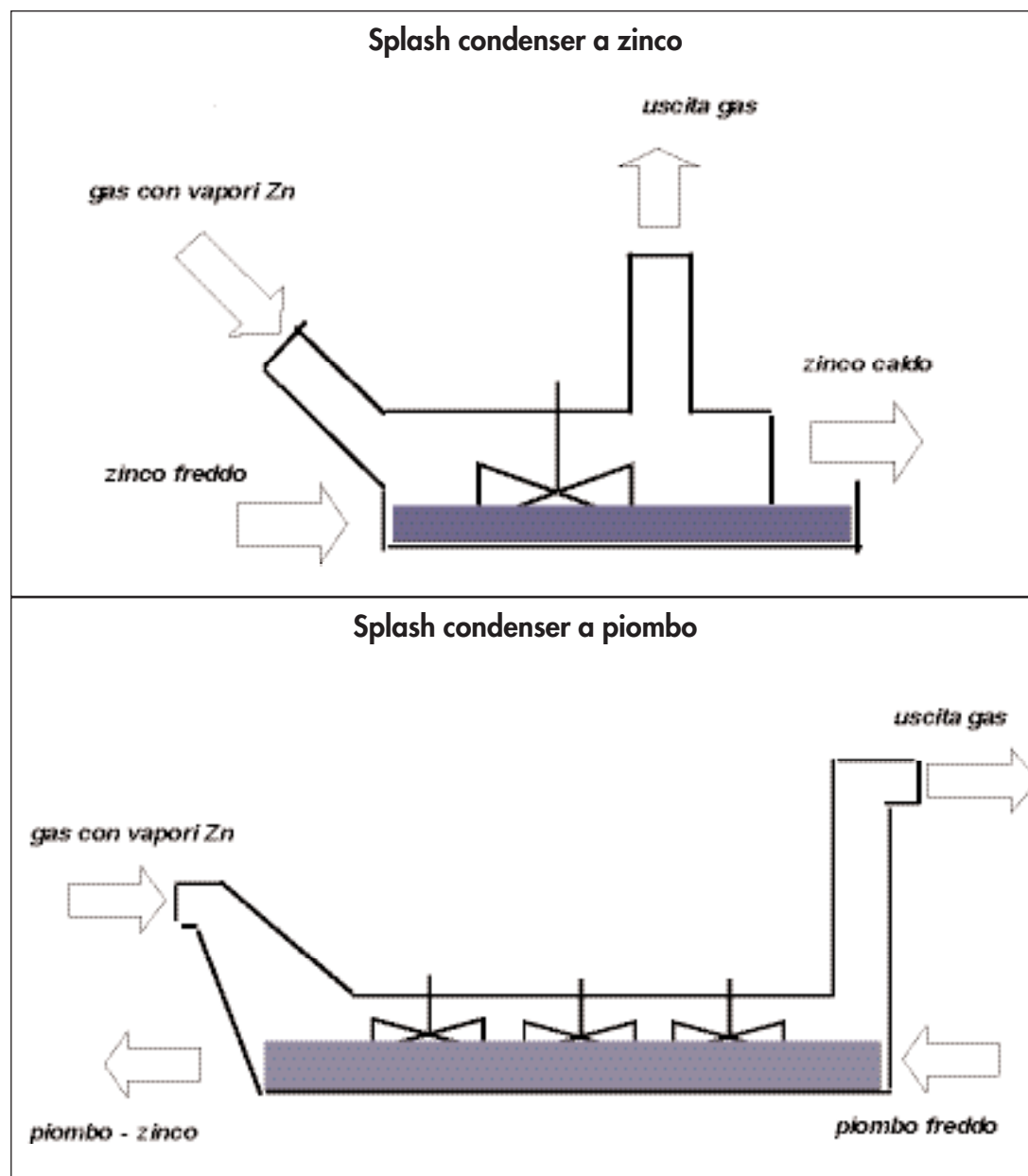


Fig. 4.2.5

Splash condenser a zinco

La condensazione è ottenuta facendo circolare i gas sopra la superficie di un bagno di zinco fuso in cui è immerso un rotore in grafite che solleva spruzzi di zinco assicurando un buon trasferimento di calore e di materia tra gas e zinco fuso. Il bagno di zinco si riscalda notevolmente per effetto del trasferimento di calore sensibile dai gas e soprattutto per effetto del calore di condensazione ceduto dai vapori di zinco condensante. Lo zinco deve essere perciò raffreddato prima di essere ricircolato nella camera del condensatore. Ovviamente per mantenere costante il volume di zinco presente nella camera viene estratta dal sistema una quantità di zinco pari allo zinco condensato, e tale equilibrio di volumi viene mantenuto semplicemente con un semplice sistema a livello costante (stramazzo). La temperatura del bagno viene mantenuta intorno ai 520 °C (circa 100° C di surriscaldamento dello zinco rispetto alla sua temperatura di fusione).

Sebbene apparentemente semplice, la conduzione dello splash condenser a zinco ha sempre presentato notevoli difficoltà. Il maggiore pericolo è la riossidazione dello zinco, che si manifesta con una rilevante formazione di drosse. Oltre ai motivi termodinamici, (per es. bassa temperatura) una delle cause di formazione di drosse è la presenza di metalli alcalini nella carica che vengono volatilizzati nel forno: si è discusso in varie parti di questo studio della influenza negativa degli alogenuri nei fumi di acciaieria, (vedi par. 2.5.2) in particolare ci richiamiamo proprio alla necessità di eliminare per lavaggio neutro o alcalino gli alogenuri di Na e K contenuti negli ossidi Waelz prima del loro utilizzo al ciclo Imperial Smelting, necessità dettata appunto dai limiti di concentrazione di metalli alcalini nella carica al forno Imperial Smelting dettati dalla buona marcia del condensatore (che peraltro nella impiantistica Imperial Smelting è sempre uno splash condenser a piombo). Una visione schematica dei vari tipi di condensatori allo zinco è offerta in figura 4.2.6.

Splash condenser a piombo

Nello splash condenser a piombo, i vapori di zinco sono investiti da una pioggia di piombo fuso, lo zinco condensato si miscela con il piombo, anche sfruttando la relativa solubilità dello zinco nel piombo alle temperature di esercizio. La miscela zinco/piombo viene quindi inviata al raffreddamento facendola circolare in un banco di coils raffreddati ad acqua e quindi ad un bagno di liquazione ove per effetto dell'abbassamento di temperatura la miscela piombo zinco si smescola in due fasi. Lo zinco così ottenuto è ovviamente saturo in piombo (oltre l'1%) e deve essere quindi sottoposto a raffinazione in colonne di distillazione (processo Union Minière) ove oltre al piombo, in step successivi vengono rimossi dallo zinco anche il Fe e il Cd. Il piombo viene invece ricircolato al condensatore. Una visione schematica dei vari tipi di condensatori al piombo è offerta in figura 4.2.6 [1].

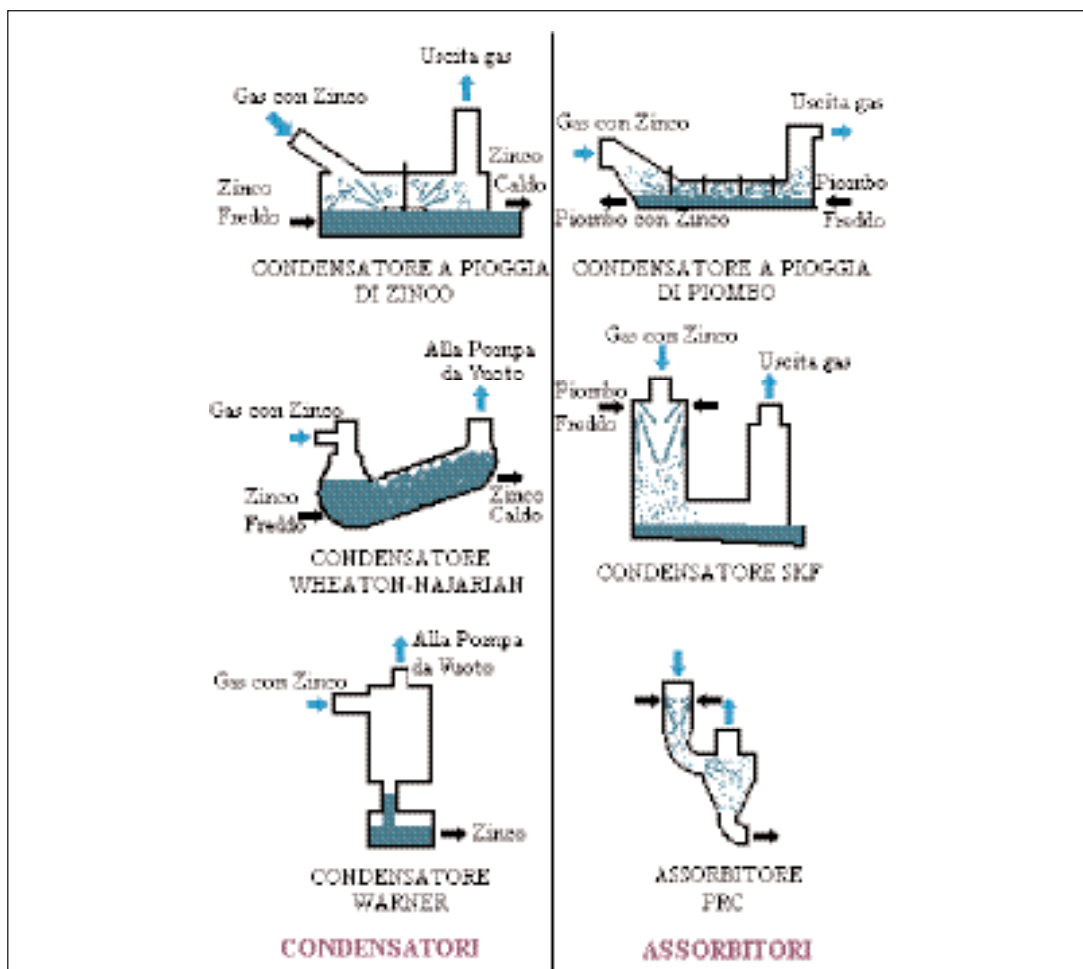


Fig. 4.2.6 - Condensatori ed assorbitori [1]

Confronto tra i due sistemi

✓ Resa di condensazione:

La resa di condensazione dello splash condenser a piombo è nettamente superiore, e si aggira intorno al 90%, con variazioni dovute alla presenza di composti di metalli alcalini nei vapori condensanti. Per gli splash condenser a zinco la resa è nettamente inferiore nei migliori casi si aggira tra l'80 e l'85%, e frequentemente scende a 75%. I prodotti non metallici (drosse) possono essere riciclati al processo (forno) entro certi limiti dovuti al pericolo di build-up di impurezze, ma è evidente che una bassa resa di condensazione significa un immediato calo della resa diretta dell'impianto.

✓ Drosse

In entrambi i sistemi vengono generate delle drosse: pertanto ad intervalli di tempo

più o meno lunghi l'esercizio del condensatore deve essere interrotto e si debbono effettuare delle operazioni di clean-out. Tali operazioni sono come si può immaginare piuttosto negative dal punto di vista dell'igiene e dell'ambiente di lavoro, oltre a rappresentare discontinuità di esercizio con relativo abbassamento nel fattore di esercizio dell'impianto.

✓ Mezzo condensante:

Nel condensatore a piombo (ISP) la condensazione è effettuata appunto con il tramite del piombo: vero è che anche nei fumi di acciaieria è presente del piombo che viene volatilizzato dalla carica, tuttavia il circolante in piombo del condensatore ISP è notevole, basti pensare che in un impianto Imperial Smelting avente una capacità standard di 75,000 t/a di zinco estratto, il condensatore e le apparecchiature accessorie sono caricate con circa 6,000 ton di piombo, di qualità elettrolitica. Inoltre lo zinco prodotto sarà inevitabilmente saturo in piombo e quindi sarà necessario un processo (costoso) di raffinazione termica a valle

✓ Impiantistica:

E' evidente la maggiore complicazione impiantistica, le dimensioni, i pesi del condensatore a piombo che come già detto è necessariamente accompagnato da un bagno di liquazione per la separazione piombo/zinco

✓ Conclusioni:

Si può affermare che la tecnologia di condensazione dello zinco oggi più affidabile è quella del condensatore ISP a piombo. Tuttavia non ci risulta che nelle realizzazioni su scala industriali di impianti basati su varie versioni del processo al plasma per fumi di acciaieria siano stati installati condensatori ISP in quanto evidentemente tutti i progettisti sono stati scoraggiati nella applicazione del condensatore ISP per gli investimenti e le dimensioni, preferendo puntare ad una possibile ottimizzazione sulla scala industriale del condensatore a zinco.

Tuttavia alla luce della storia recente e passata delle installazioni di impianti al plasma si deve registrare che una, se non la principale, causa di fallimento della marcia industriale è stata proprio la difficoltà delle operazioni del condensatore zinco, a causa principalmente della instabilità di funzionamento, della bassa resa di condensazione, e della scarsa continuità di marcia.

4.2.2 Classificazione dei processi pirometallurgici

Nella Tabella 4.2.1 seguente viene riportato un elenco delle principali tecniche di tipo pirometallurgico (v. anche lo schema di grafico di fig. 4.1.4), classificate secondo i criteri illustrati al paragrafo 4.1, e cioè scala d'impianto, prodotti recuperati, e processi.

Nell'elenco abbiamo incluso anche il processo M.R.T. nella attuale versione della

Hartford Steel Technologies, anche se si tratta di un processo misto, costituito da una unità termica basata su un Rotary Hearth Fornace (RHF), e da una unità idrometallurgica che processa gli ossidi di zinco prodotti dal RHF ricavandone degli ossidi di zinco di qualità commerciale. Da una prima analisi dell'elenco si possono fare alcune brevi osservazioni:

Scala impianti

Solo i processi al plasma sono stati realizzati anche con moduli di piccola capacità , e quindi adattabili ad un servizio stand alone o su scala regionale.

Prodotti zinco

Praticamente tutti i processi pirometallurgici recuperano lo zinco sotto forma di un ossido adatto solo al ri-processamento in impianti primari di estrazione zinco. Fanno eccezione alcuni processi al plasma, che però hanno trovato nella realizzazione pratica del dispositivo di condensazione difficoltà tali da impedirne la loro affermazione come processo vincente.

Prodotti ferro

I processi che operano la riduzione in fase solida, tipicamente con un reattore RHF, producono un preridotto (DRI) che deve essere trasformato in una appendice di impianto costituita da un forno elettrico tradizionale in ghisa o ferrolega. Pur tuttavia anche i rettori intensivi, che operano in fase fusa nella maggior parte dei casi non riescono a produrre direttamente una ghisa liquida, proprio per la estrema delicatezza della conduzione del processo di riduzione carbotermica (vedi paragrafo 4.2.1), per la difficoltà di spingere la riduzione del ferro, compatibilmente con l'ottimizzazione delle condizioni di lavoro del condensatore zinco. Quindi anche in questo caso si opera per lo più in regime di riduzione selettiva e il ferro viene concentrato in una scoria che deve essere ridotta a Fe in un secondo stadio di processo.

4.2.3 Processi in fase solida

Ricordando la classificazione per processi di cui al paragrafo 4.1.4. (vedi anche grafico 4.1.4), elenchiamo i principali processi pirometallurgici che si svolgono in fase solida, secondo lo schema di figura 4.2.7.

In questo paragrafo daremo evidenza ai tratti comuni dei vari processi in fase solida, mentre nel paragrafo 4.5.1.1 daremo alcune descrizioni di maggior dettaglio dei processi più tipici o più affermati.

4.2.3.1 Forno rotativo

Attualmente la tecnica pirometallurgica predominante per il recupero dello zinco dalle polveri di acciaieria si basa sul forno Waelz. Il processo di riduzione dello zinco e successiva ossidazione si svolgono in un forno rotativo di grandi dimensioni: il forno Waelz. Lo schema generale, mostrato in figura 4.2.8, prevede la produzione di:

- Un ossido di zinco al 50÷60% in Zn, contaminato da alogeni, e metalli alcalini, generalmente adatto (previo lavaggio neutro o alcalino) solo come alimentazione di un impianto Imperial Smelting.
- Una scoria in cui si concentra il ferro della carica, avente caratteristiche di rifiuto pericoloso e quindi da conferire a discariche di classe idonea.

Maggiori dettagli sul processo Waelz sono riportati al cap. 5.1.

La qualità dell'ossido viene migliorata, qualora questo venga sottoposto ad un secondo stadio di trattamento, anche questo in forno rotativo, consistente in un trattamento termico fino a 800÷900 °C, inteso a rimuovere in buona misura Pb, Cd e alogeni dall'ossido. Tale variante a due stadi del processo Waelz, noto come HRD (v. Tabella 4.3.1) è un procedimento vecchio di almeno 50 anni ed è praticata dalla Horse Head Resources negli Stati Uniti, ma anche in Giappone (Mitsui), ed in passato è stata praticata a lungo anche in Italia, Germania, Australia, nonché in Russia e nell'Est Europa. Naturalmente costituisce un forte aggravio economico per la gestione di impianto, dovuto al forte consumo di combustibile al forno Clinker. Lo schema generale è mostrato in figura 4.2.9.

Tabella 4.2.1

	SCALA	PRODOTTI RECUPERATI							PROCESSO							
		ZINCO			FERRO				IN FASE FUSA			IN FASE SOLIDA				
		piocella	media	Grand e	Ossido Internu.	Ossido Commer.	Zn P.W.	seoria	ossid	D.R.L.	Chissa/ Fe-lega	plasma	Flash	Bath	rotativo	RHF
CONTO				X	X			X(1)				X				
				X	X						X			X		
MIDRE				X	X					X						X
				X	X						X			X		
				X	X			X(2)							X	
HIRD				X	X(3)											
			X	X	X					X						X
			X	X		X(4)				X						X
				X	X									X		X
				X	X						X					X

(1) inerte

(2) pericolosa

(3) di qualità adatta al trattamento in impianti elettrolitici zinco

(4) attuale versione della Hartford Steel Tech., processo "misto", pirometallurgico +idro

Tabella 4.2.1

	SCALA			PRODOTTI RECUPERATI							PROCESSO					
				ZINCO				FERRO			IN FASE FUSA			IN FASE SOLIDA		

(5) in due stadi
(6) forno mono-elettrodo ad arco-plasma
(7) forno ad arco-plasma che tratta gli ossidi di zinco prodotti dal RHF
(8) in due stadi
(9) convertitore top submerged lance CSIROSMELT
(10) con forno EAF a valle del forno a piani
(11) forno a piani

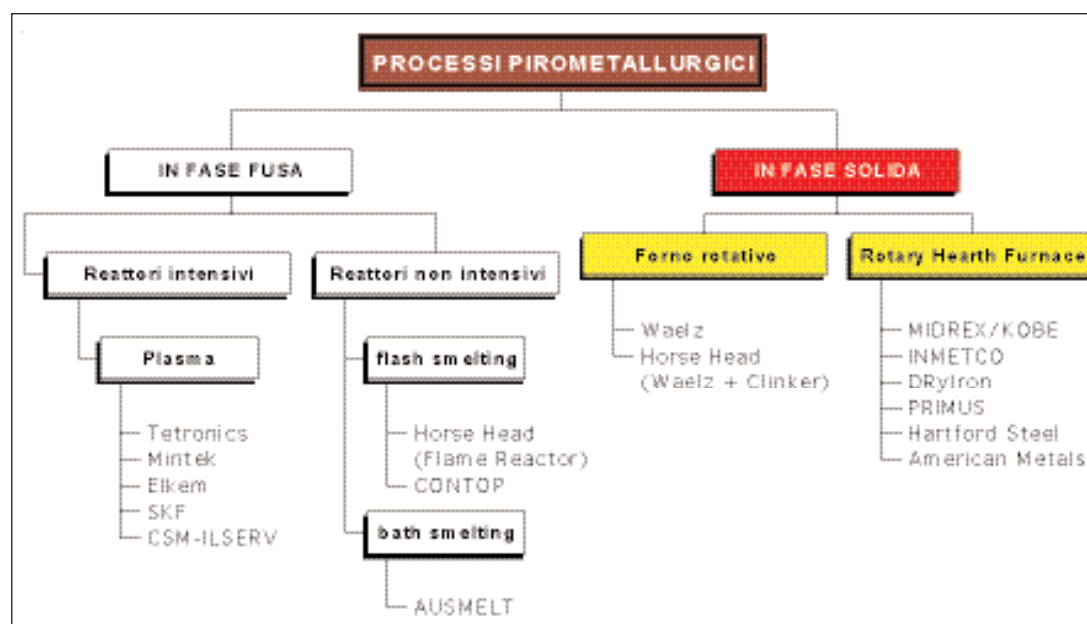


Fig. 4.2.7

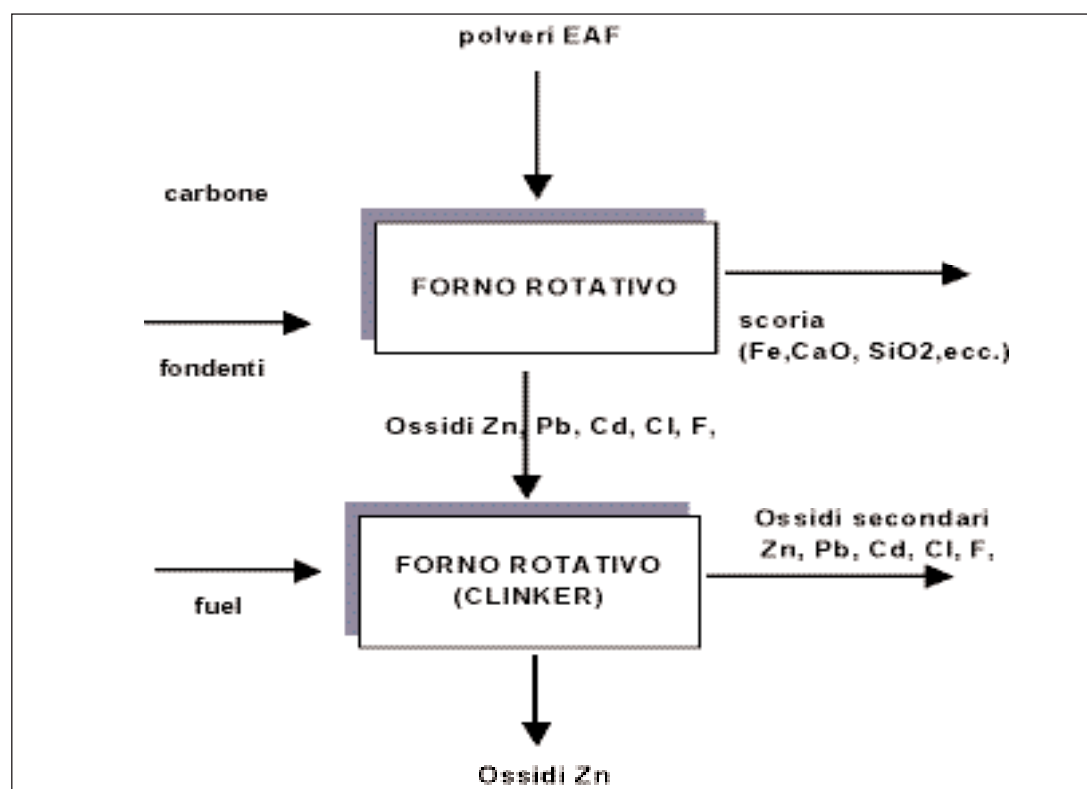


Fig. 4.2.8

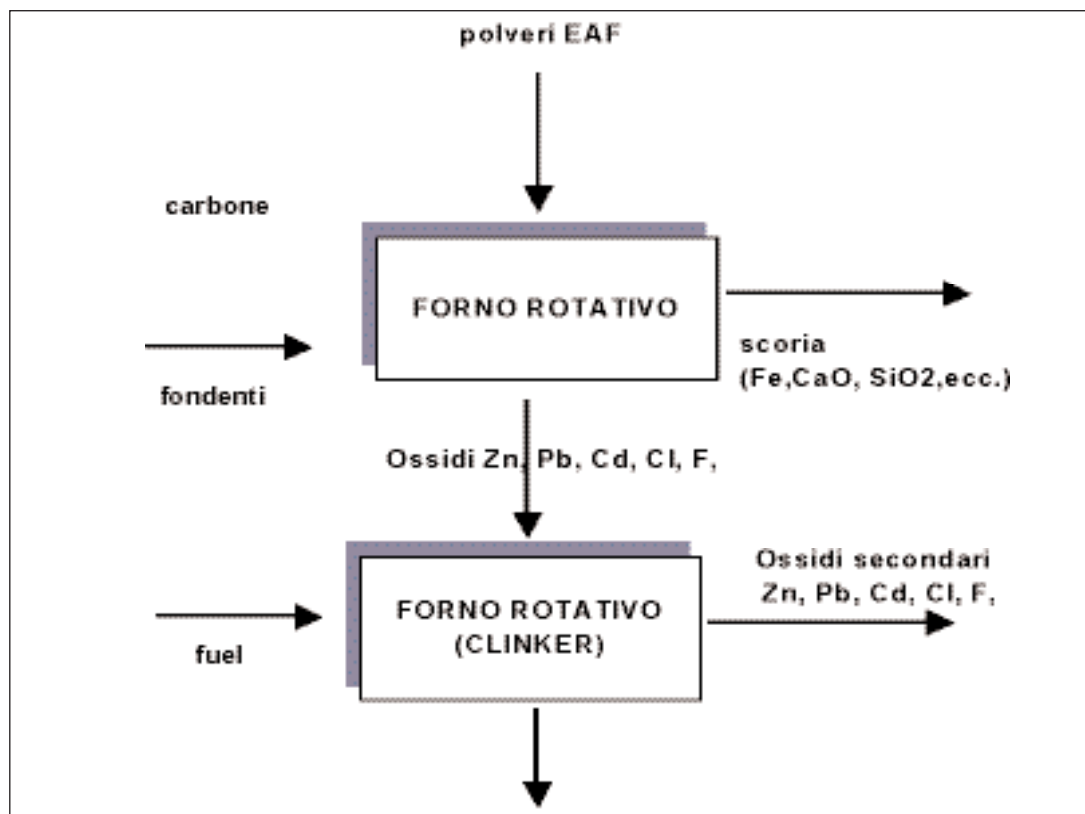
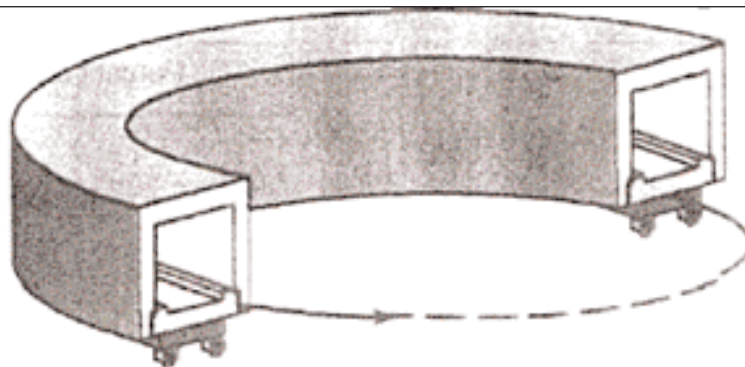


Fig. 4.2.9

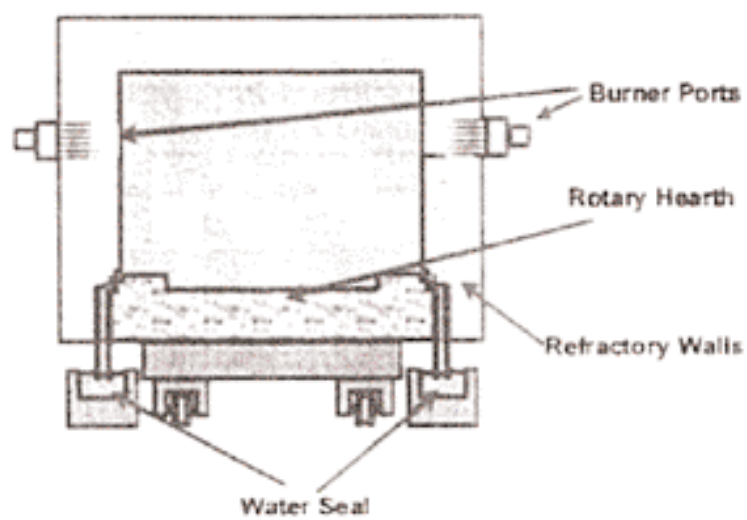
4.2.3.2 Rotary Hearth Furnace (RHF)

I processi di trattamento delle polveri EAF che utilizzano la tecnologia del Rotary Hearth Fornace per la maggior parte utilizzano un tipo di apparecchiatura schematicamente rappresentato nella figura 4.2.10. Tutte le varie versioni del forno RHF (Midrex, DryIron, AmeriSteel) si rifanno alla prima realizzazione della Midland-Ross alla metà degli anni '60. Il processo fu concepito originariamente per la produzione di un preridotto partendo da minerali e polverino di carbone. A differenza del Waelz, il processo di riduzione si svolge ad elevate temperature ($> 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) in un reattore senza ingresso di aria secondaria, pertanto è molto più agevole spingere il grado di metallizzazione del materiale trattato. La carica è quasi sempre alimentata sotto forma di bricchette o pellets al verde, nelle quali viene incorporato il riducente (polverino di carbone).

- ❖ Come illustrato nello schema di fig. 4.2.11, i prodotti ottenuti sono:
- ❖ Un preridotto (DRI) (v. § 4.1.3) con un grado di metallizzazione pari all'80÷85%, che viene utilizzato per la produzione di ghisa o ferroleghe;
- ❖ Un ossido di zinco impuro, venduto come materia prima secondaria a impianti zinco primari (v. § 4.1.3).



La suola ruota con il contenimento del forno



Sezione del forno

Fig. 4.2.10 - Schema di forno a suola rotante o Rotary Hearth Furnace

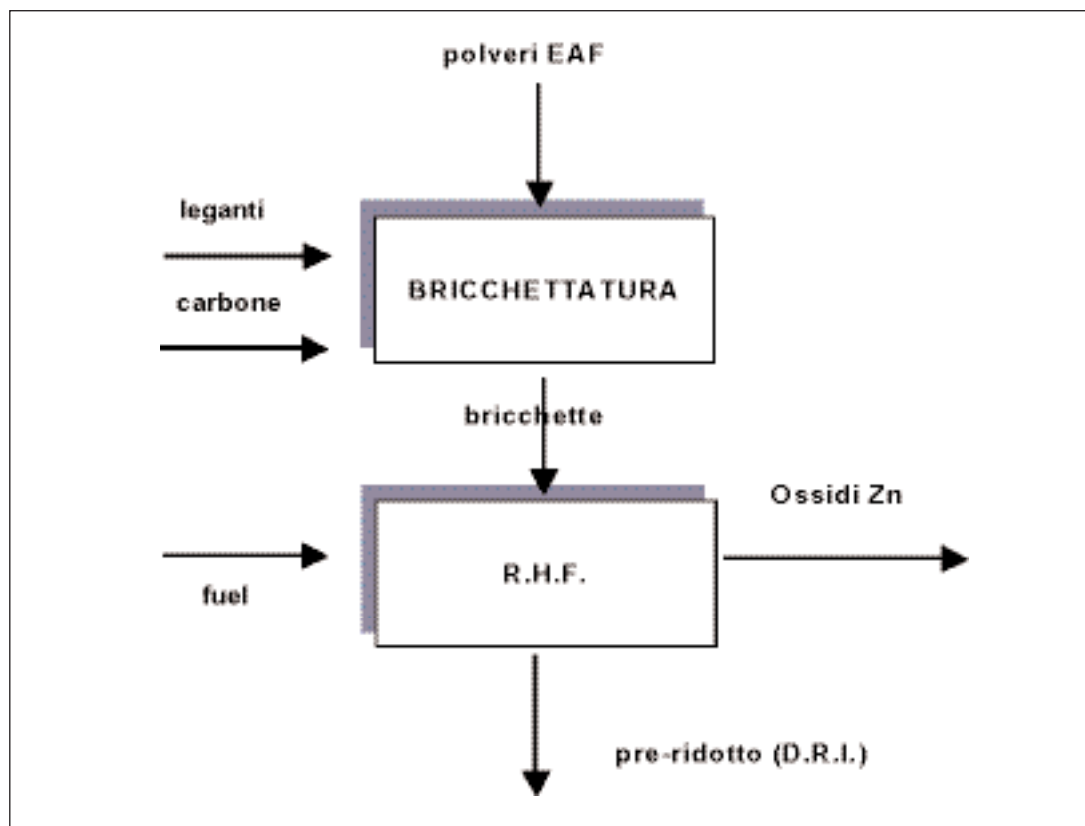


Fig. 4.2.11

Esistono molte versioni del processo al RHF, ma tutte sostanzialmente simili, basate su un forno a suola rotante del tipo illustrato, e molto spesso integrate con una unità di fusione che converte il DRI in ghisa, sostanzialmente un forno elettrico ad arco trifase. La taglia è generalmente medio-alta, esistono unità (MIDREX) di grande capacità (500.000 t/a) che trattano oltre ai fumi EAF anche polveri e fanghi provenienti da impianti a ciclo integrato (polveri da B.F. e da convertitore B.O.F.), scaglie di laminazione, ecc. Il modulo minimo è di capacità pari a 20.000 t/a.

Altri esempi sono il processo DryIron™ (Maumee Research), American Steel, Hartford Steel, e INMETCO. Quest'ultimo impianto è alimentato soprattutto con residui di lavorazione di acciai speciali.

Forno a piani (MHF, Multiple Hearth Furnace)

Si tratta di una versione particolare del processo, nel senso che anziché un forno ad unica suola rotante, a forma anulare, come l'RHF, utilizza come apparecchiatura di processo un forno multipiano del tipo Wedge-Hershoff, a più suole ruotanti, molto utilizzato nella prima metà del '900 in processi metallurgici di arrostitimento di minerali sol-

forati. Questa tecnologia è usata nel processo PRIMUS™, è riveste particolare interesse in quanto il processo è indirizzato all'ottenimento di un ossido di zinco particolarmente puro, cioè privo di alogeni e con basso contenuto di Pb e Cd, e quindi più facilmente utilizzabili nel processo elettrolitico di estrazione zinco.

Il vantaggio del forno multipiano rispetto all'RHF, sta nel fatto che esso si presta in particolare al controllo della temperatura e delle atmosfera di reazione piano per piano.

Per quanto riguarda il recupero del ferro non ci sono sostanziali differenze, anche qui si produce un preridotto che può essere trattato nell'ambito dello stesso impianto in un forno ad arco per la produzione di ghisa.

4.2.4 Processi in fase fusa

I processi in fase fusa (v. figura 4.2.10 e § 4.5.1.1) presentano la caratteristica comune di incorporare un reattore di smelting che oltre ad effettuare il processo di riduzione del ferro, lo convertono direttamente in un bagno liquido di ghisa o ferrolega, mentre i processi in fase solida arrestano il recupero del ferro (se lo recuperano) ad un prodotto solido con una elevata percentuale di metallizzazione di Fe: quindi ai processi in fase solida deve seguire obbligatoriamente un forno di melting (quindi non uno smelter come può essere classificato un reattore che opera un processo in fase fusa).

Tuttavia la distinzione concettuale tra le due classi di tecnologie, che indicherebbe una superiore semplicità dei processi in fase fusa, non si traduce poi nella realizzazione pratica in una effettiva maggiore semplicità di impianto, in quanto che spesso anche i processi in fase fusa operano in due stadi, come abbiamo già ricordato, a causa della estrema delicatezza della conduzione del processo di riduzione carbotermica (vedi paragrafo 1.3.1.), per la difficoltà di spingere la riduzione del ferro, compatibilmente con l'ottimizzazione delle condizioni di lavoro del condensatore zinco. Quindi anche in questo caso si opera per lo più in regime di riduzione selettiva e il ferro viene concentrato in una scoria (fusa) che deve essere ridotta a Fe in un secondo stadio di processo.

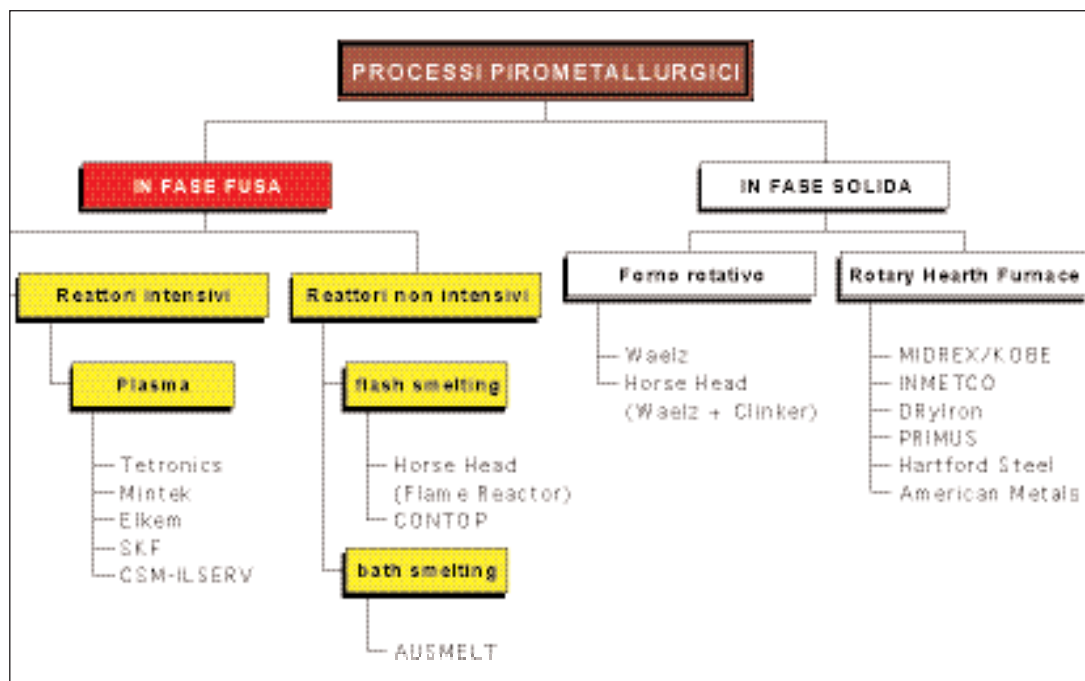


Fig. 4.2.10

4.2.4.1 Processi al plasma

Tutti i processi al plasma si basano sull'idea di ottenere in un unico reattore molto intensivo (elevatissimo rapporto di potenza applicata/volume di reazione) la separazione in un unico stadio di una fase liquida ferrosa e di un vapore di zinco da condensare come metallo, seguendo lo schema di base di figura 4.2.11.

Le pubblicazioni degli autori del processo Tetronics relative ai test su impianto pilota risalenti alla fine degli anni '80 facevano intendere che il processo era orientabile sia verso la produzione di ghisa o ferroleghie (condizioni di riduzione totale, vedi par. 1.3.1, diagramma 1.3.a.) sia fermando il processo alla produzione di una scoria ferrosa inerte (condizioni di riduzione selettiva, vedi par. 4.2.1, diagramma di fig. 4.2.1.), limitando i consumi energetici.

Tuttavia dopo un brillante avvio e la costruzione di alcune unità Tetronics in U.S.A., U.K., e Italia sono apparse presto le prime difficoltà concentrate sulla sezione di condensazione dello zinco, e i risultati pubblicati relativi alla marcia su scala industriale (Florida Steel, Jackson, U.S.A., 1991) è stato orientato alla produzione di scoria inerte e i risultati della condensazione nello splash condenser erano poco brillanti, con forte produzione di drosse dovute alla riossidazione dello zinco (vedi par. 4.2.1).

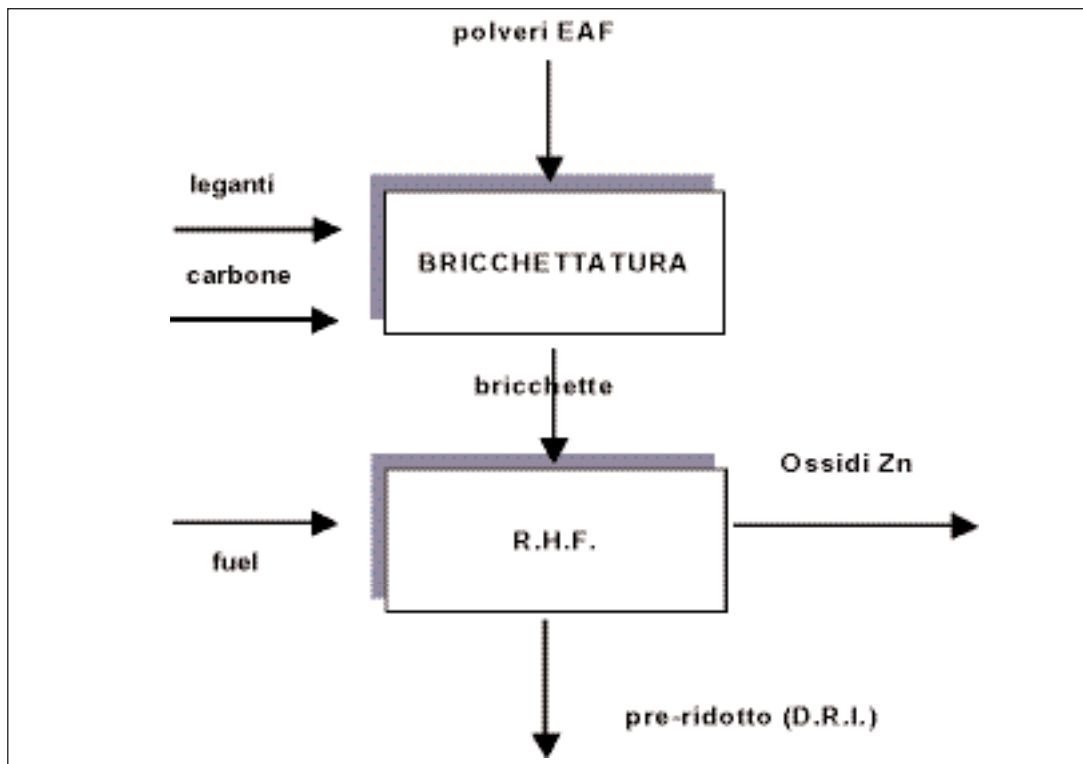


Fig. 4.2.11

4.3 I PROCESSI IDROMETALLURGICI

4.3.1 I problemi della idrometallurgia dello zinco tradizionale

L'obiettivo che si pongono la maggior parte dei processi idrometallurgici proposti per il recupero dello zinco dalle polveri EAF, è quello di estrarre lo zinco dalle polveri stesse secondo un ciclo che si concluda con l'elettrolisi e quindi con la produzione di zinco di elevata purezza in catodi, da rifondere per produrre lingotti di metallo standard.

Il primo approccio è naturalmente quello di tentare di mutuare tecnologie consolidate, e quindi in primo luogo le tecnologie in uso da quasi un secolo per la produzione di zinco elettrolitico, che sono applicate su minerali zinciferi previamente sottoposti a desolforazione, quindi applicate ad una materia prima essenzialmente composta da ossido di zinco.

Detto ciclo applicato in tutti gli impianti primari di zinco elettrolitico è in estrema sintesi rappresentabile secondo il diagramma di flusso di figura 4.3.1. Si pensi, però, che tale tecnologia che prevede, nell'ordine:

-
- ✓ la dissoluzione del materia prima zincifera in acido solforico (lisciviazione), la rimozione degli elementi impurezze dannosi alla operazione di elettrolisi per cementazione con polvere di zinco (purificazione)
 - ✓ l'elettrolisi delle soluzioni di solfato purificate

è il frutto di un know how messo a punto su concentrati di zinco di origine mineraria provenienti da numerose miniere nel mondo, ma tutti abbastanza omogenei per composizione: allorché si tenta di trasferire tali tecnologie a materiali secondari aventi concentrazioni di particolari impurezze anche di diversi ordini di grandezza diverse, tali tecnologie risultano difficilmente adattabile e in pratica inapplicabili. Riportiamo qui di seguito la Tabella 4.3.1 di confronto tra le composizioni delle polveri EAF e delle materie prime usate normalmente in un ciclo come quello di cui al diagramma 4.3.1 (blende= concentrati solforati, calcinato = concentrati dopo arrostitimento, impiegati in lisciviazione), in cui sono stati evidenziati quegli elementi che presentano le più evidenti differenze di composizione, e che contemporaneamente rappresentano un problema per la applicazione del processo tradizionale alle polveri EAF:

❖ **Zinco**

La bassa concentrazione dello zinco nelle polveri EAF comporta la necessità di lavorare con volumi di soluzioni circa tripli rispetto a quelli normalmente circolanti in un impianto tradizionale. Ciò rappresenta un problema sotto diversi aspetti:

- ✓ Le dimensioni e i costi di investimento dell'impianto,
- ✓ I costi di esercizio: si pensi alla operazione di purificazione che si svolge a caldo, a temperature di $80\div 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, sarebbe necessario un consumo di vapore triplo rispetto al normale, nonché il triplo dei reagenti,
- ✓ Le condizioni di esercizio assolutamente anomale dell'elettrolisi che normalmente è alimentata con un elettrolito fresco di solfato di zinco a concentrazioni di circa 130 g/l di zinco che viene esaurito durante l'operazione di elettrolisi a circa 50 g/l: nel caso di un elettrolito zinco ricavato dalla lisciviazione diretta delle polveri EAF si produrrebbe un elettrolito a non più di 40 g/l di Zn che non potrebbe essere esaurito a meno di 15 g/l di Zinco (tenere presente che il rendimento di corrente dell'elettrolisi decresce drammaticamente con il diminuire della concentrazione dell'elettrolito). Non verrebbe solamente compromesso il rendimento di corrente ma anche in tal caso si avrebbe una enorme dilatazione dei volumi della sala celle e quindi costi di investimento e di esercizio specifici assolutamente anormali.

❖ **Ferro- Il problema del ferro nella metallurgia dello zinco**

Si consideri che il maggiore problema della idrometallurgia dello zinco è quello del ferro ed ha occupato gli sforzi tecnologici del settore a partire dagli anni '60.

Il ferro infatti deve essere assente nell'elettrolito prodotto per l'elettrolisi, quindi il ferro

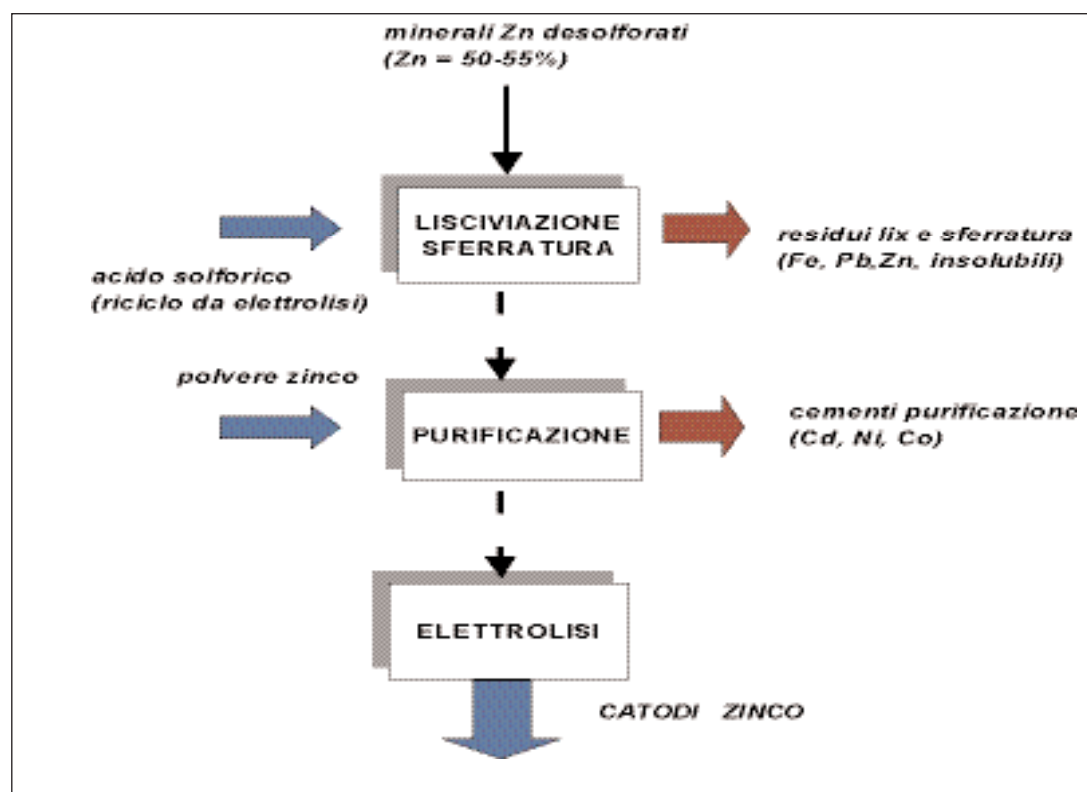


Fig. 4.3.1

Tabella 4.3.1

		polv,EAF	CALCINATO	BLENDE
Zn tot		23,2%	61,60%	52,5%
Fe tot		28,9%	7,91%	6,7%
Pb	%	4,2%	2,24%	1,9%
CaO	%	5,0%	0,81%	0,7%
S tot	%	0,4%		31,1%
C	%	1,1%	0,00%	0,0%
SiO ₂	%	3,5%	2,37%	2,0%
Mn	%	4,2%	0,44%	0,4%
Cu	%	0,3%	0,72%	0,6%
Sn	%	0,1%	0,05%	0,04%
Cd	%	0,1%	0,72%	0,6%
MgO	%	3,9%	0,33%	0,3%
As	g/ton	135	17.805	15.000
Sb	g/ton	23	712	600
Co	g/ton	41	18	15
Ni	g/ton	467	36	30
Cl	g/ton	40.000	50	300
F	g/ton	4.000	10	150

disciolto durante l'operazione di lisciviazione deve essere eliminato, cioè riprecipitato sotto forma filtrabile e separato in un residuo che viene messo in discariche controllate.

Il rapporto zinco-ferro

Và inoltre tenuto presente che il ferro durante i processi di arrostitimento delle blende forma composti abbastanza stabili con lo zinco (ferriti di zinco o spinelli) che sono difficilmente solubili in ambiente solforico blando.

Si consideri che gli stessi composti sono presenti in quantità notevoli anche nelle polveri EAF, in virtù delle temperature anch'esse estremamente elevate delle correnti gassose sviluppate dal forno ad arco.

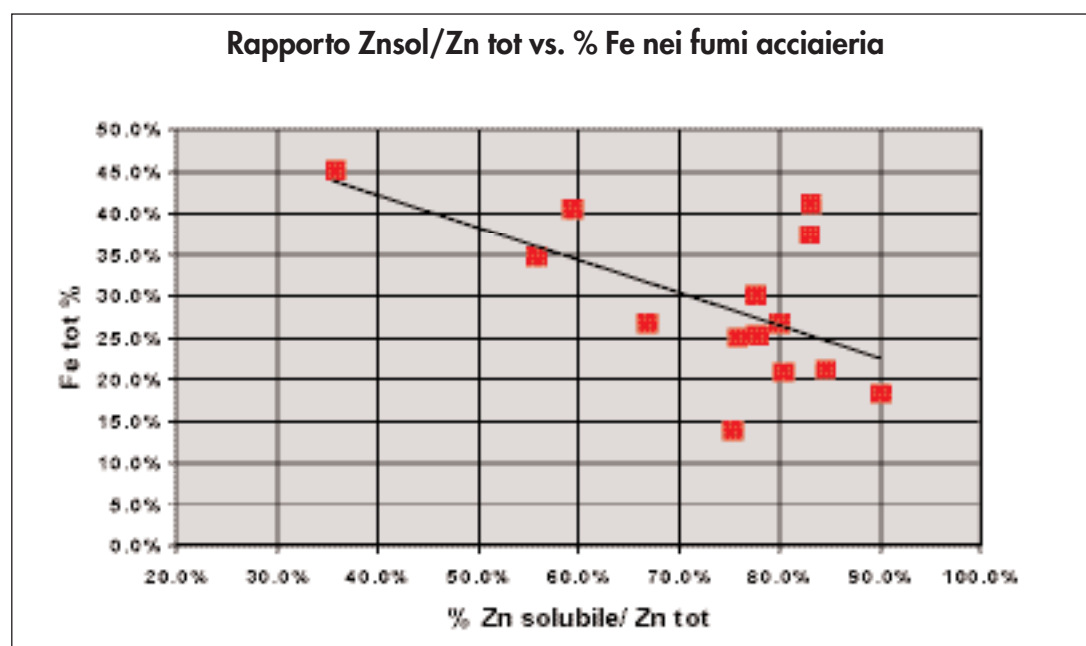


Fig. 4.3.2

Proprio per le polveri EAF abbiamo riportato il grafico di figura 4.3.2 in cui è illustrata la relazione tra Zinco solubile (si intende solubile in ambiente neutro o debolmente acido) e quantità totale di ferro presente nelle polveri. L'andamento della curva testimonia che esiste una relazione diretta tra i due parametri. Negli anni precedenti gli anni '70, quando erano ancora disponibili concentrati con un modesto tenore di Fe (2÷3%) la tecnologia estrattiva degli impianti zinco elettrolitici prevedeva una lisciviazione in condizioni di modesta acidità (10÷20 g/l di H_2SO_4 max), in modo tale da non solubilizzare in misura significativa il Fe ed accettando contemporaneamente un rendimento di estrazione Zn non elevatissimo, tipicamente 90÷92%. Negli anni successivi si sono sempre più ristrette le possibilità di acquisire concentrati con basso tenore di

Fe e la percentuale media di Fe si è portata gradualmente verso il 7÷9%. A questo punto le perdite di zinco nei residui di lisciviazione, operando con tecniche di lisciviazione neutra o debolmente acida diventavano inaccettabili e si passò a tecniche di lisciviazione cosiddetta forte (acidità 100 g/l), in condizioni tali da solubilizzare anche la quota di zinco legata come ferriti di zinco e raggiungendo così rendimenti di estrazione intorno al 96÷97%.

I residui ferrosi della lisciviazione

Ovviamente contestualmente nasceva il problema di eliminare dall'elettrolito tutto il ferro disciolto nella operazione di lisciviazione acida forte, e da qui sono nate diverse tecnologie di precipitazione del ferro sotto forma opportuna, sempre con l'obiettivo di ottenere un residuo con la massima concentrazione di ferro: infatti si tenga ben presente che tale residuo non è riciclabile all'industria siderurgica, ed essendo un fango di caratteristiche corrispondenti a quelle di un rifiuto pericoloso esso va stoccato in adatte discariche controllate, quindi l'obiettivo primario è quello di ottenere un residuo il meno voluminoso possibile

Accenneremo brevemente alle varie forme in cui si ottiene il residuo di ferro precipitato dopo l'operazione di lisciviazione.

Nel grafico di figura 4.3.3 sono riportate le tre forme usuali in cui si può ottenere un residuo ferro con le rispettive concentrazioni.

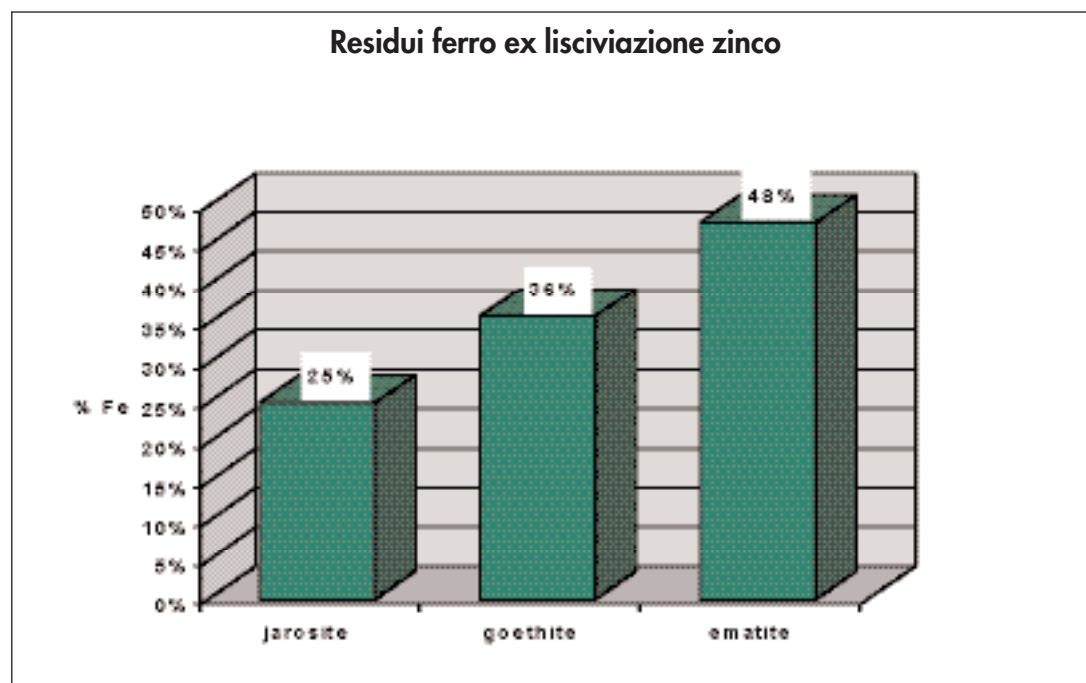


Fig. 4.3.3

Oltre al residuo ferro, l'operazione di lisciviazione produce un residuo in cui si raccolgono tutti i composti insolubili in acido solforico, oltre a quei metalli i cui solfati sono insolubili (es. piombo). Pertanto l'operazione di lisciviazione su materie prime minerarie produce a conti fatti un quantitativo di residui imponente, che abbiamo rappresentato nel grafico di figura 4.3.4 in relazione alle tonnellate di materia prima od in figura 4.3.5 in rapporto allo zinco prodotto.

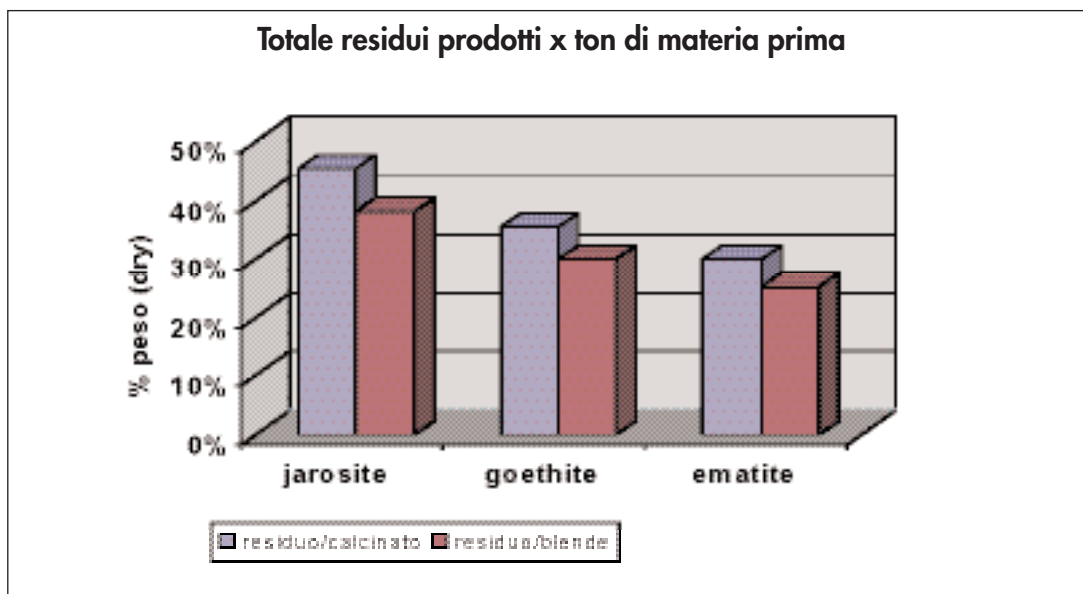


Fig. 4.3.4

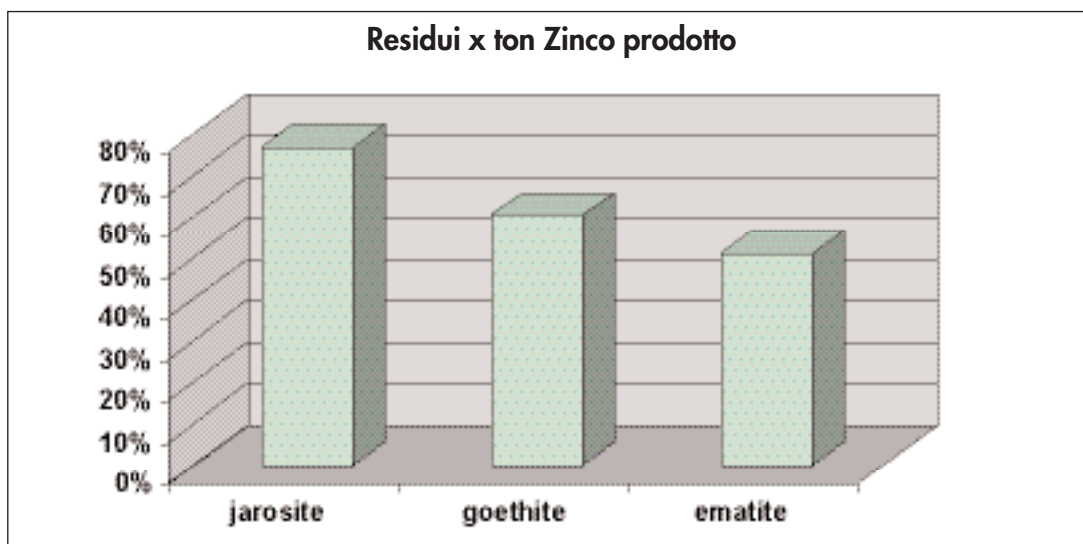


Fig. 4.3.5

Si tenga inoltre conto del fatto che le percentuali sopra indicate sono calcolate sul peso secco dei prodotti: essendo i residui di lisciviazione dei fanghi con un contenuto medio di umidità pari al 50% i pesi effettivi sono 1.5 volte circa quelli sopra indicati! A conti fatti un impianto elettrolitico che produce 100,000 t/anno di zinco deve mettere a discarica circa 50,000 m³ di residui.

Si confronti (Tabella 4.3.1) con il tenore di ferro dei fumi di acciaieria che è mediamente dal 25 al 30% quindi almeno il triplo di quello normalmente contenuto nei concentrati primari. Inoltre (vedasi grafico fig. 4.3.3) in corrispondenza a tali tenori di ferro, nei fumi di acciaieria il 20% circa di zinco è legato al ferro come ferrito.

Anche qui si pone il problema se usare una tecnica di lisciviazione blanda e accettare una bassa resa in zinco (valutabile in almeno 15 punti percentuali in meno rispetto al massimo ottenibile) o invece usare una tecnica di lisciviazione acida forte, attaccando i ferriti, e quindi portando in soluzione il ferro, che verrebbe ad essere appunto più di tre volte quello riscontrabile nel calcinato da concentrato zinco

❖ **Nickel, Cobalto**

Nickel e cobalto sono tra le impurezze più pericolose all'elettrolisi e vanno accuratamente rimosse mediante lo stadio di purificazione (vedi diagramma di fig. 4.3.1). I metodi di purificazioni sono vari comunque tutti costosi per i reagenti impiegati e per il consumo di vapore per il riscaldamento delle soluzioni. Mentre il Co nei fumi di acciaieria è presente in tenori mediamente poco superiori a quelli dei concentrati primari, il nickel è mediamente presente in tenori almeno 100 volte superiori a quelli normali e nel caso di fumi di acciaieria provenienti da acciai speciali possono essere di qualche ordine di grandezza più elevati. I metodi di purificazione collaudati su elettroliti zinco provenienti da concentrati tradizionali sono praticamente impotenti a tali livelli di Ni.

❖ **Magnesio**

Il magnesio è completamente solubilizzato nella operazione di lisciviazione, insieme ai metalli alcalini (Na, K) è costituisce un grave pericolo per le normali operazioni del ciclo elettrolitico, in quanto, non essendo eliminato dal ciclo, né come residuo di lisciviazione, né in purificazione, né in elettrolisi, si ha un progressivo build up di tale elemento nelle soluzioni circolanti tra elettrolisi e lisciviazione. Modesti tenori di Mg provocano solo un innalzamento della tensione di cella in elettrolisi, con conseguenze sui consumi di energia, ma maggiori livelli (oltre 18 g/l) costringono ad effettuare un periodico bleed di soluzione dal ciclo con relative perdite di zinco di acido solforico, e costi di depurazione del bleed.

Si consideri (Tabella 4.3.1) che il problema per i fumi di acciaieria è almeno 10 volte superiore.

❖ **Alogeni**

Cloro e Fluoro sono elementi pericolosissimi per l'elettrolisi, in particolare il F provoca una anormale aderenza dei depositi di zinco sui catodi padre di alluminio, praticamente fermano il ciclo produttivo, in quanto i catodi di zinco vanno strappati dai catodi padre con frequenza giornaliera.

Cl e F si accumulano rapidamente in ciclo per gli stessi motivi citati per il Mg. Si confrontino da tabella 4.3.1 i tenori di Cl e F dei fumi di acciaieria con quelli delle blende, e soprattutto con quelli del calcinato: infatti l'operazione di arrostitimento delle blende permette di abbassare sensibilmente il tenore di Cl ed F nel calcinato, fino a 50 g/ton per il Cl e a 10 g/t per il F. Tali tenori sono i vari standard che permettono con le tecnologie attuali di gestire regolarmente il processo di elettrolisi: basta confrontarli con quelli dei fumi di acciaieria (da 500 a 1000 volte superiori) per rendersi conto che anche solo per questo aspetto la conduzione di un processo convenzionale alimentato con fumi di acciaieria sarebbe impossibile.

4.3.2 I processi di lisciviazione diretta

Per processi di lisciviazione diretta intendiamo quei processi che vengono applicati direttamente sui fumi di acciaieria, non trattati termicamente.

Sui distinguono due classi di processi :

- ❖ realizzati con mezzo di attacco solforico
- ❖ realizzati con mezzo di attacco ammoniacale o altro

Processi in mezzo solforico

Abbiamo esaminato nel dettaglio nel punto precedente le controindicazioni all'applicazione di una tecnologia convenzionale di lisciviazione in acidi solforico seguita da un ciclo elettrolitico sui fumi di acciaieria. Il processo ZINCEX della Tecnicas Reunidas S.A. ha aggirato tale problema interponendo tra la lisciviazione e il ciclo convenzionale di purificazione + elettrolisi uno stadio di estrazione con solvente, per mezzo del quale, sulla soluzione proveniente dalla lisciviazione viene estratto selettivamente lo zinco, il quale viene poi rilasciato nella operazione di stripping, operata con l'elettrolito esausto acido di sala celle producendo un elettrolito puro.

L'operazione di estrazione con solvente raggiunge un duplice scopo:

- v lasciare nella liscivia acquosa tutti gli elementi dannosi enumerati precedentemente e in particolare alogeni, magnesio e metalli alcalini, nickel e cobalto
- v regolare durante la operazione di stripping la concentrazione in zinco dell'estratto (l'elettrolito zinco) ad adeguato valore per il regolare svolgimento delle operazioni di elettrolisi

Lo schema del processo in forma semplificata è riportato nel diagramma di figura 4.3.6.

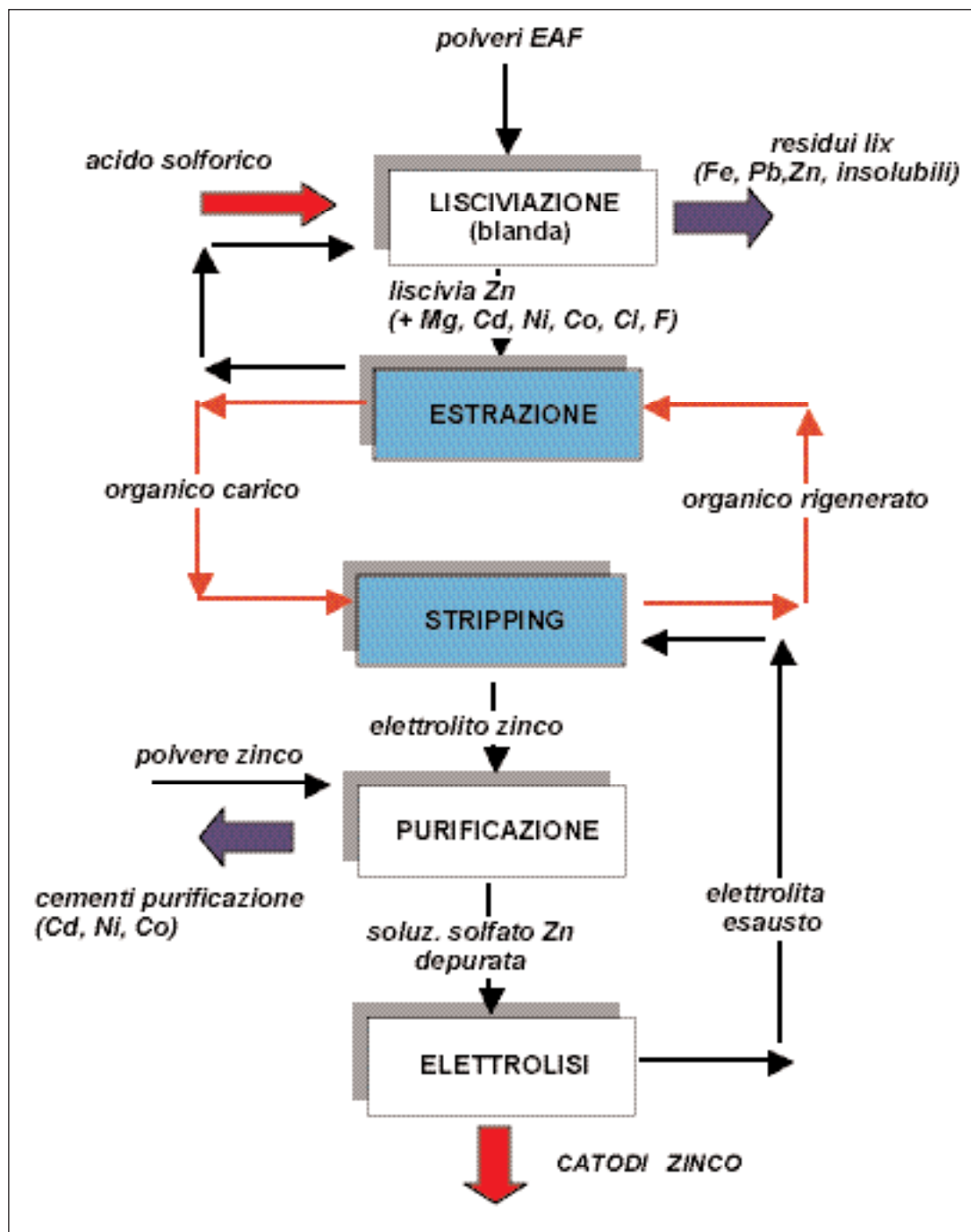


Fig. 4.3.6

Maggiori dettagli sono riportati a par. 4.7.1.1., comunque accenniamo subito ad alcune caratteristiche salienti del processo:

- ❖ la lisciviazione produce una quantità rilevante di residui, costituiti da tutto il fer-

-
- ro contenuto nei fumi, dallo zinco non solubilizzato, oltre naturalmente al piombo e agli insolubili
- ❖ la resa zinco è piuttosto bassa, in quanto viene usata una tecnica di lisciviazione blanda
 - ❖ la scelta di cui sopra (lisciviazione blanda), non è casuale, in quanto la liscivia deve essere il più possibile priva di ferro trivalente in quanto tale elemento viene co-estratto insieme allo zinco dal solvente (D2EHPA) in modo totale. Piccole quantità di ferro vengono solubilizzate inevitabilmente durante la lisciviazione e quindi si rende necessario uno stadio di rimozione ferro, con tecniche convenzionali di aggiustamento del pH e precipitazione dell'idrossido ferrico sulla liscivia, generando così altri residui.

Come tutti i processi idrometallurgici il processo è orientato al recupero dello zinco, e non al recupero del ferro.

Il ferro resta nei residui di lisciviazione: quindi non solo il ferro non viene recuperato, ma resta inglobato in forma degradata in un residuo aventi caratteristiche di rifiuto pericoloso, e quindi comporta ulteriori costi per il suo smaltimento in discarica.

Processi in mezzo ammoniacale

Sono stati proposti diversi processi che si basano sull'impiego per l'attacco delle polveri EAF di reagenti diversi dall'acido solforico, quali principalmente:

- ❖ cloruro ammonico (MRT, Ezinex)
- ❖ soluzioni carbo-ammoniacali (UBC Chaparral)
- ❖ acido cloridrico (Olanda)
- ❖ idrossido di sodio (Rezada)
- ❖ cloruro di Calcio (Cashman)
- ❖ cloruro ferrico (Terra Gaia)

Alla base di molti di questi processi è il carattere anfotero dello zinco e la sua proprietà di solubilizzarsi anche in ambiente alcalino, e spesso di formare complessi solubili con il gruppo ammonio, o ammonio-cloruro.

Un cenno a parte in tale campo meritano i cosiddetti processi di dezincazione degli acciai (Hoogovens) anche se non pertinenti all'argomento specifico dello studio, in quanto applicati su scala industriale sul rottame nuovo zincato (quindi principalmente su cadute di lavorazione dell'industria automobilistica), e non sulle polveri EAF. Esso costituisce comunque un esempio classico di come operano i processi alcalini, in quanto:

- ✓ lo zinco è solubilizzato selettivamente rispetto al ferro
- ✓ le soluzioni di zinco (presente sotto forma di zincato) sono elettrolizzate in ambiente alcalino con meccanismi di reazione completamente diversi da quelli della elettrolisi classica in ambiente solforico, e con ottenimento in genere di un deposito di zinco di caratteristiche completamente diverse dai catodi di zinco ottenuto nell'elettrolisi tradizionale.

Ci sembra di aver colto in questi due caratteristiche alcuni degli aspetti comuni dei se pure diversissimi processi e schemi adottati dai processi non solforici sopra citati, e cioè:

- ❖ l'uso di un reagente che porti in soluzione preferenzialmente lo zinco lasciando il ferro nel residuo. Purtroppo questa tecnica non risolve due problemi di base:
 - ✓ la resa di estrazione dello zinco, che resta limitata allo zinco non legato al ferro come ferrito (vedi grafico di fig. 4.3.3)
 - ✓ la riciclabilità del residuo ferroso ai processi siderurgici, che rimane il fondamentale tallone di Achille di tutte le tecnologie di tipo idrometallurgico applicate ai fumi di acciaieria: il residuo di lisciviazione qualunque sia il processo è costituito da un fango, un rifiuto avente chiare caratteristiche di pericolosità nel contesto delle attuali norme ambientali, ed in quantità di poco inferiori o addirittura equivalenti al rifiuto, anch'esso pericoloso di cui ci si è proposti il trattamento.

Con tali presupposti, dall'esclusivo punto di vista della fattibilità tecnico-economica, è da verificare se il risultato economico della operazione di recupero dello zinco basti a compensare i costi di messa a dimora dei residui di lisciviazione. Dal punto di vista del bilancio ambientale il risultato è invece indiscutibilmente negativo, in quanto si è prodotto un altro rifiuto pericoloso, in quantità dello stesso ordine di grandezza del rifiuto pericoloso di partenza (polveri EAF) e allo stesso tempo sono stati messi in campo fattori aventi un impatto negativo, quale il trasporto delle polveri EAF (nel caso di impianti centralizzati) e l'attività industriale di trattamento delle polveri EAF (energia, reagenti, effluenti di vario tipo).

- ✓ Lo stesso prodotto chiave dell'operazione di recupero cioè lo zinco. La maggior parte di questi processi hanno come stadio finale l'estrazione per via elettrolitica dello zinco: l'elettrolisi dello zinco da elettroliti basici si svolge con meccanismi e in condizioni tutt'affatto diverse da quelle della elettrolisi in ambiente acquoso solforico, e non esiste ancora una maturità consolidata di tali tecnologie. Spesso non si ottiene zinco in catodi ma in polvere o si ottiene in catodi ma con caratteristiche fisiche che provocano perdite di fusione (formazione di schiume) durante la successiva necessario passaggio dalla forma di catodo a quella di lingotto metallico commerciale, abbassando così ulteriormente la già non brillante resa diretta del processo totale.

Di tutti i processi sopra citati gli unici passati con qualche successo alla applicazione su scala commerciale sono il processo M.R.T. (v. successivo paragrafo 4.4) e il processo EZINEX, che è descritto in maggior dettaglio a par. 4.7.1.2.

Lo schema semplificato del processo EZINEX è riportato nel grafico di figura 4.3.7. Nei cicli basati su un mezzo alcalino e/o cloridrico alcuni dei problemi della idrometallurgia dello zinco tradizionale perdono di importanza o si semplificano, appunto perché lo stadio finale di elettrolisi presenta caratteristiche e problematiche completamente diverse da quelle offerte dalla elettrolisi classica in mezzo solforico.

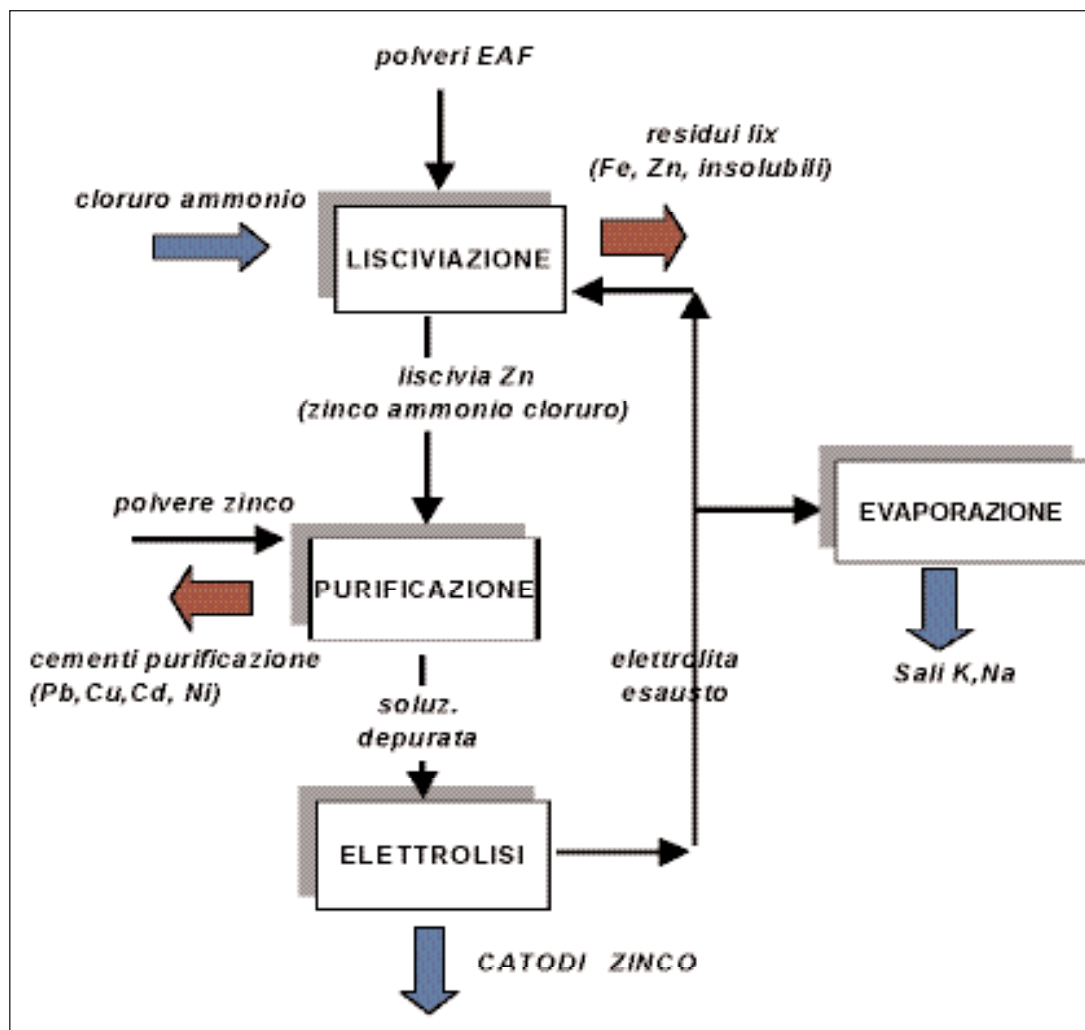


Fig. 4.3.7

Non sussiste più per esempio il problema cloruri (i cloruri sono addirittura un reagente), permane il problema dei metalli contenuti come impurezze in soluzione, in quanto dipendenti esclusivamente dalla scala elettrochimica degli elementi

Rimane il problema dei metalli alcalini ed alcalino terrosi in quanto sempre per motivi di potenziale elettrochimico non vengono eliminati in elettrolisi e quindi si accumulano nelle soluzioni circolanti tra lisciviazione ed elettrolisi: a questo problema è dovuta la presenza di un bleed di soluzione cloridrica che viene sottoposta a concentrazione e cristallizzata come sali misti per mantenere il bilancio dei metalli alcalini in ciclo.

4.4 I PROCESSI MISTI

4.4.1 Generale

I processi misti o ibridi sono costituiti da processi che comprendono uno stadio pirometallurgico ed uno stadio idrometallurgico accoppiati secondo lo schema generale di figura 4.4.1.

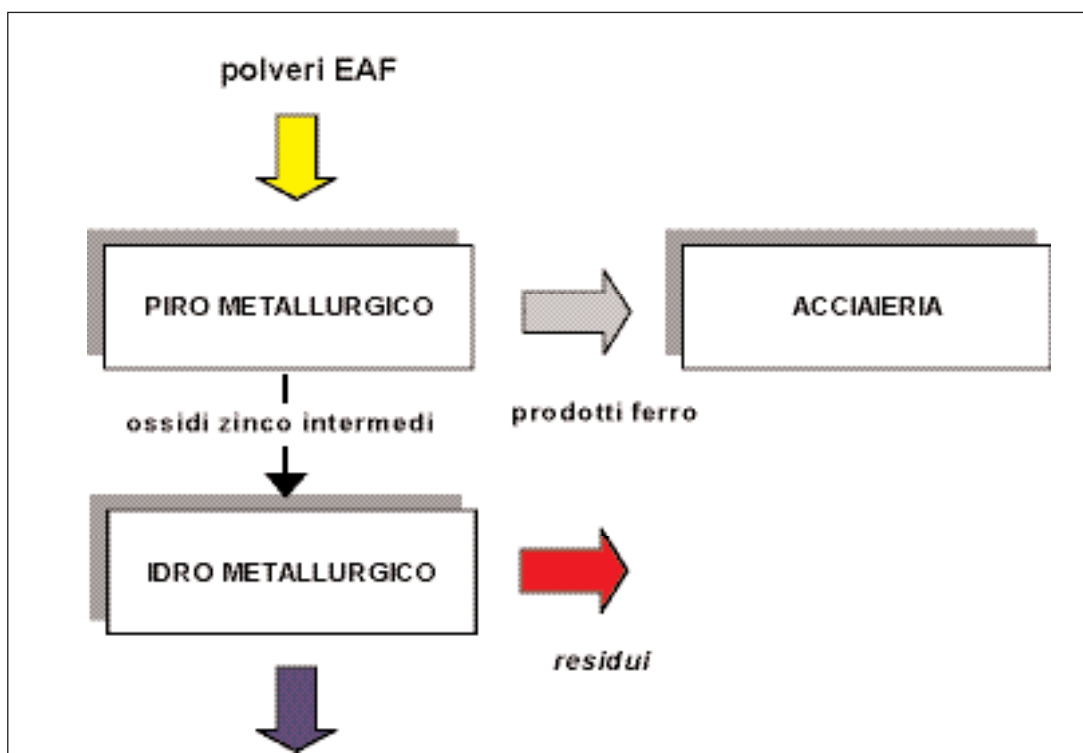


Fig. 4.4.1

Si noti che il primo stadio è quello pirometallurgico ed è quello in cui vengono recuperati i valori ferrosi in forme varie, in generale come DRI.

Processi idrometallurgici applicati agli ossidi di zinco

Esaminiamo se e come si modificano le problematiche espresse nel paragrafo precedente qualora i processi ivi trattati vengano applicati agli ossidi di zinco prodotti da un processo termico di recupero del ferro dalle polveri EAF, e non più applicati direttamente sui fumi di acciaieria, non trattati termicamente.

Esaminiamo preventivamente, in Tabella 4.4.1, le differenti composizioni dei fumi di ac-

ciaieria e degli ossidi, tipicamente degli ossidi tipo Waelz, sempre evidenziando gli elementi problematici per il trattamento rometallurgico.

Tabella 4.4.1

	<i>FUMI</i>	<i>OX WAE LZ</i>
Zn	23,00%	55,00%
Pb	4,50%	10,00%
FeO	28,00%	3,50%
MnO	4,50%	0,70%
CaO	6,50%	0,70%
MgO	2,75%	0,45%
BaO	0,01%	0,01%
Al ₂ O ₃	0,50%	0,13%
SiO ₂	3,25%	0,60%
Na ₂ O	1,70%	2,25%
K ₂ O	1,35%	2,25%
Cd	0,07%	0,15%
Cu	0,30%	0,04%
Sn	0,25%	0,30%
As	0,06%	0,02%
S tot	2,00%	1,60%
F	0,30%	0,60%
Cl	1,25%	3,00%
Cl+F	1,55%	3,60%
C	1,50%	0,50%

Dal confronto con la tabella 4.3.1 si vede che gli elementi di maggior preoccupazione sono sempre presenti in concentrazioni tali da non permettere il trattamento anche degli ossidi di zinco intermedi con tecnologie tradizionali.

Seppure teoricamente negli ossidi si dovrebbero concentrare solo gli elementi volatilizzati alla temperatura di esercizio del forno di trattamento pirometallurgici delle polveri EAF, quindi essenzialmente Zn, Pb, Cd, e alogenuri, la realtà è ben diversa soprattutto in ragione di una certa % di carry over della carica di polveri EAF alimentata al forno e che può variare da tecnologia a tecnologia, ma che non può essere completamente soppressa.

Il carry over è pertanto responsabile delle % residue di Fe, SiO₂, CaO, MgO, che si ritrovano ancora negli ossidi, sia pure in quantità fortemente inferiori a quelle dei fumi

di acciaieria tal quali.

Il problema del ferro è fortemente attenuato, ma è pur sempre presente, sebbene non causi una forte perdita di resa zinco adottando processi di lisciviazione blanda

Il residuo della operazione di lisciviazione non è comunque trascurabile in quanto (nel caso della lisciviazione con mezzo solforico) alle minori quantità di ferro contenute nel residuo si aggiunge però una considerevole quantità di piombo. Comunque il residuo decresce in volume significativamente e soprattutto diventa maggiormente concentrato in piombo ponendo minori problemi per il suo riutilizzo in altri cicli metallurgici del piombo.

Il problema magnesio permane, anche se in misura minore. Diminuiscono sensibilmente anche le concentrazioni di Ni, Co, As, ecc. semplificando le operazioni di purificazione dell'elettrolito.

Per gli alogeni e i metalli alcalini la situazione è sostanzialmente immutata: processi poco intensivi quali il Waelz trattengono una certa parte del F nella scoria (il 60% circa), ma per effetto della concentrazione del F in un volume di materiale (gli ossidi) pari a circa $\frac{1}{3}$ della carica (le polveri EAF), si ha come risultato finale un netto aumento della concentrazione del F e dei metalli alcalini nell'ossido. Tale effetto è probabilmente magnificato in processi termici più intensivi del Waelz, quali il plasma, il Flame Reactor, ecc.

In conclusione, sulla applicazione di processi idrometallurgici agli ossidi derivati da un trattamento termico delle polveri EAF, si può ritenere che:

- ✓ rimane impraticabile la applicazione di tecnologie idrometallurgiche convenzionali
- ✓ la applicazione di tecnologie studiate ad hoc per le polveri EAF sono certamente applicabili anche agli ossidi, con maggiore affidabilità e semplicità che non nel caso della applicazione alle polveri EAF talquali, a motivo di:
 - riduzione (nel rapporto $1:3 \div 1:4$) dei volumi trattati
 - riduzione in misura nettamente maggiore dei residui prodotti (che si può stimare non siano superiori alle $250 \div 300$ kg/ton di ossidi trattati)
 - semplificazione dei processi di depurazione, diminuzione sostanziale delle correnti di bleed-off, ecc.

4.4.2 Processi misti

Da quanto sopra esposto è implicito che qualunque processo termico che abbia una appendice idrometallurgica del tipo suddetto (Zincex, Ezinex, o altri) ricade nella classifica dei processi misti o ibridi. Tuttavia alcune tecnologie sono state concepite fin dall'inizio come accoppiamento di uno stadio termico e di uno stadio idrometallurgico.

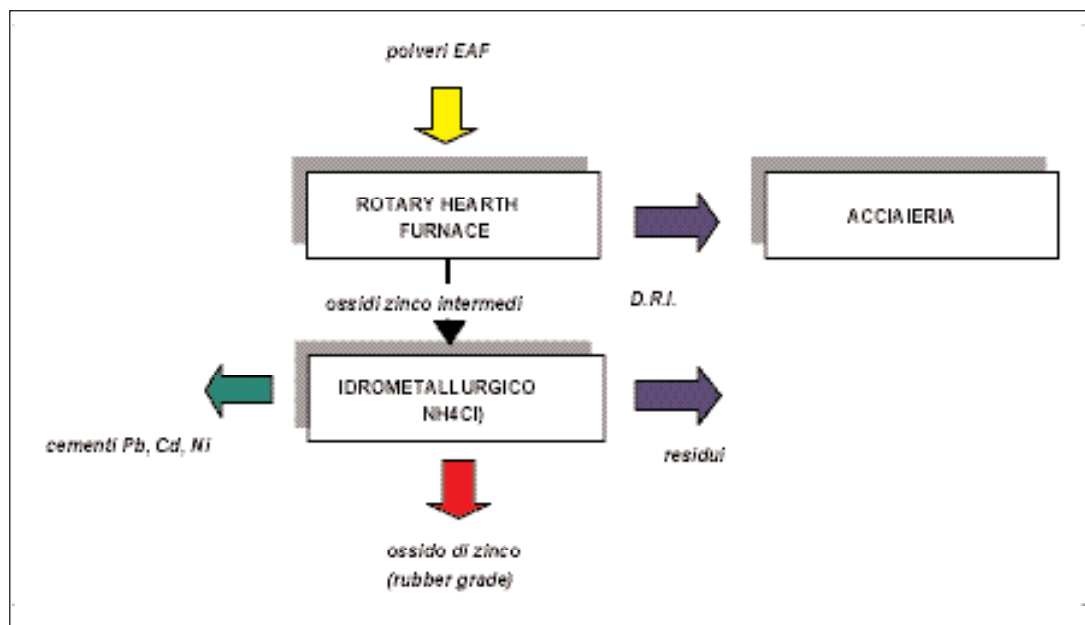


Fig. 4.4.2

I processi misti oggi maggiormente in evidenza sono il processo della Hartford Steel Technologies (HST) e quello della American Metals Recovery.

Lo schema semplificato del processo HST è rappresentato nel diagramma di figura 4.4.2.

Lo stadio pirometallurgico è realizzato con un forno RHF che produce un preridotto (vedi par. 4.6.1.2.) e un ossido di zinco grezzo di composizione simile a quella di un ossido Waelz. Lo stadio idrometallurgico è basato sul know how della M.R.T. Il processo MRT è stato il primo processo idrometallurgico realizzato su scala industriale. Tale processo prevede una lisciviazione delle polveri con cloruro di ammonio ad alta temperatura per dissolvere gran parte degli ossidi di zinco, piombo e cadmio. Il fango residuo è filtrato e l'ossido di ferro contenente ferrite di zinco è filtrato, lavato e riciclato al forno. La liscivia è sottoposta a cementazione con polvere di zinco allo scopo di precipitare piombo e cadmio che sono successivamente recuperati in forma metallica. Dalla soluzione purificata viene quindi precipitato per diluizione l'ossido di zinco che la Hartford Steel dichiara avere caratteristiche del tutto simili a quelle dell'ossido di zinco prodotto con il processo Francese (distillazione e d ossidazione dello zinco metallo) usato dai produttori di pneumatici.

Il primo impianto MRT fu installato presso l'acciaieria della Nucor (S.C.), e una seconda unità di capacità pari a circa 30,000 t/anno di polveri EAF fu avviata presso l'AmeriSteel a Jackson (Tenn.). Tuttavia nel 1997 AmeriSteel decise di non continuare lo realizzazione dell'impianto di Jackson, dove attualmente viene operato solo lo stadio

pirometallurgico, un forno RHF. Anche l'impianto localizzato presso la Nucor fu chiuso per difficoltà finanziarie. Dopo la chiusura degli impianti M.R.T. la Hartford Steel decise di acquisire il know how della M.R.T. incorporando nel processo pirometallurgico lo stadio idrometallurgico per la produzione di ossido di zinco.

4.5 I PROCESSI DI INERTIZZAZIONE

4.5.1 Generale

Molti tentativi sono stati effettuati sia a livello laboratorio che su scala industriale per rendere inerti i fumi di acciaieria.

Una tipo di classifica dei processi individuati si può stabilire suddividendoli in processi di vetrificazione e di inertizzazione a freddo

I processi di vetrificazione sono processi termici condotti a temperature pari o superiori alla temperatura di fusione della scoria ottenibile dai fumi EAF in genere miscelati con materiali inerti che modificano la composizione della carica, a base di CaO o di SiO₂ o di Al₂O₃.

Poiché il prodotto finale deve superare positivamente i test di cessione EPA o di tipo equivalente è evidente che l'obiettivo base è quello di formare delle matrici stabili di silicati o alluminati che inglobino meccanicamente o chimicamente i composti dei metalli pesanti, particolarmente il piombo sì da impedire il rilascio una volta messi a dimora in discarica, quando addirittura non si punti a impiegarli come sottofondi stradali ecc.

Altrettanto si può dire per i processi di inertizzazione a freddo, con la differenza che in tal caso la ricerca è orientata alla formazione di composti chimicamente stabili ottenuti con l'aggiunta di opportuni reagenti.

Infine ricordiamo che diverse tecnologie di inertizzazione dei due tipi definiti sono state tentate anche per i residui di lisciviazione prodotti dai processi idrometallurgici applicati alle polveri EAF, e in questo settore di ricerca ovviamente tali tecnologie sono state mutate con qualche modifica dalle stesse tecnologie sperimentate (generalmente con poco successo) nel più vasto campo dei residui da lisciviazione e precipitazione ferro caratteristici della idrometallurgia primaria dello zinco (vedi ad es. il processo Jarochaux).

4.5.2 Processi di inertizzazione a freddo

Processo Super Detox

Nel luglio 1995 l'EPA ha stabilito che le polveri EAF possono essere inviate in discari-

ca come rifiuto non pericoloso se opportunamente trattate con il processo di stabilizzazione Super Detox. Esso prevede una miscelazione delle polveri con allumino-silicati, calce ed altri additivi; i metalli pesanti vengono così legati fisicamente alla matrice allumino-silicatica. Il materiale trattato diviene agglomerato e relativamente impermeabile. Esiste già dal 1989 un impianto commerciale Super Detox presso Northwestern Steel and Wire Co. (Sterling Ill.).

4.5.3 Processi di vetrificazione

Università di Barcellona

Un gruppo di ricercatori della Università di Barcellona ha pubblicato nel '97 i risultati di un lavoro sperimentale effettuato sui residui di lisciviazione solforica operata su ossidi Waelz (quindi non sulle polveri EAF). Il composto più pericoloso dal punto di vista del rilascio durante test di cessione è quindi il PbSO_4 (anglesite). Il residuo miscelato con vetro sodico è stato sottoposto a trattamento di piro-consolidamento a temperature variabili tra 800°C e 1100 °C ottenendo fasi stabili e con minima volatilizzazione del piombo.

Consolidated Material Broker

Il processo della Consolidated Material Broker prevede la preparazione di mattonelle di polveri EAF impastandoli con acqua e polverino di carbone. I mattoni vengono quindi caricati in un forno a tunnel del tutto simile ad una normale mattoniera. L'ossido di zinco e di altri metalli volatili è raccolto in un bag house sulla linea dei gas di combustione, mentre i mattoni scaricati dal forno a tunnel risultano accettabili sia ai test di resistenza meccanica ASTM, sia dai test di cessione EPA.

Sostanzialmente quindi il processo può essere classificato sia come processo di recupero simile ed alternativo al Waelz, sia come processo di inertizzazione.

4.6 LE TECNICHE E GLI IMPIANTI PIROMETALLURGI

Nel presente paragrafo tratteremo più nel dettaglio le tecniche e gli impianti di trattamento delle polveri di acciaieria, in parte già descritti per la parte processo nei paragrafi precedenti. Questa volta, oltre ad un approfondimento degli stessi, esamineremo i vari tipi secondo un criterio basato sul loro stato di sviluppo, suddividendoli in:

- tecniche ed impianti consolidati;
- tecniche ed impianti in fase di sviluppo o valutazione;
- tecniche "dormienti";
- tecniche abbandonate.

Molti dei processi oggi classificabili come “dormienti” o abbandonati presentano forti motivi di interesse e potrebbero trovare nuovamente applicazione in diversi contesti economici o normativi, o in vista del superamento di difficoltà tecniche che ne hanno impedito l’applicazione in passato con successo. È per questa ragione che sono stati egualmente considerati in questa trattazione.

4.6.1 Tecniche ed impianti consolidati

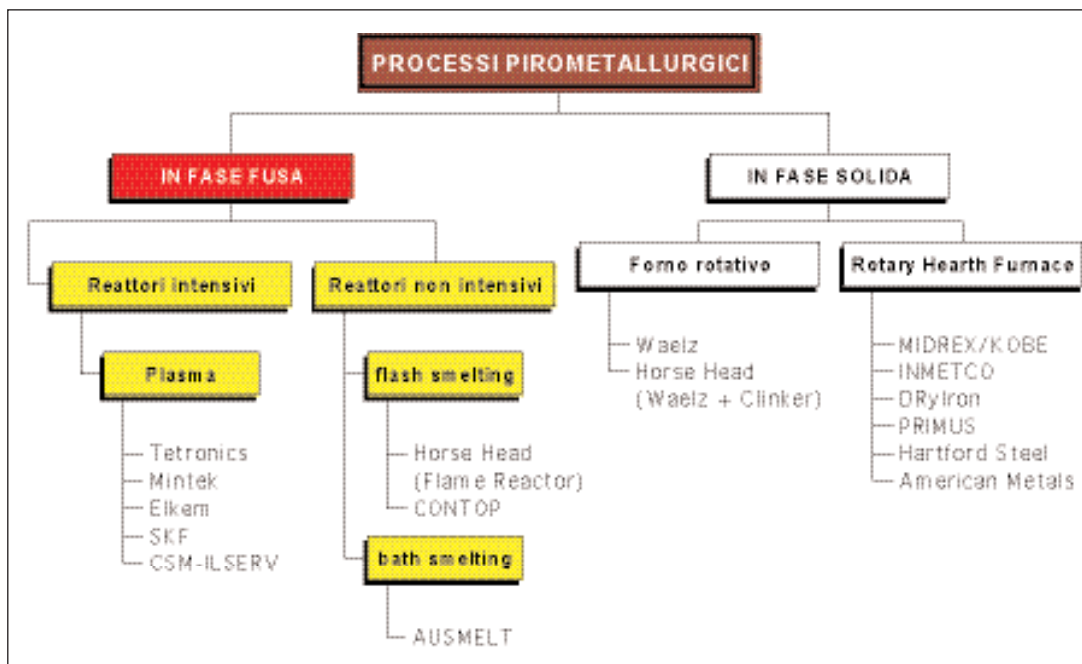
Come si vede dal grafico di figura 4.5.1, tra le tecniche consolidate prevalgono i processi termici e fra questo il più maturo e consolidato ed anche il più diffuso è, com’è stato già detto, certamente il Waelz. Per questa sua riconosciuta importanza e per il fatto d’essere, in pratica, l’unico processo da sempre adottato in Italia, dedicheremo al forno Waelz un capitolo a sé. Tra gli altri processi termici più promettenti troviamo i processi basati sull’impiego del forno a suola rotante (RHF) e vari processi che utilizzano mezzi fusori convenzionali, quali il forno a vento, modificati o con modi di conduzione riadattati. Tra i processi idro il solo processo Ezinex risulta oggi avere una (sola) referenza industriale, e ha suscitato molto interesse per il suo carattere di processo stand-alone ma è in corso una profonda evoluzione del processo che giocoforza dovrà evolversi (non si sa ancora se a livello applicativo industriale) in un processo misto (vedi par.4.4.2.).

[illegible]

Fig. 4.5.1

4.6.1.1 Processi pirometallurgici in fase fusa

Faremo riferimento al diagramma già considerato in figura 4.5.1, che riproponiamo per meglio seguire l'esposizione dei processi e delle tecniche che seguiranno. Cominceremo con i processi in fase fusa e con i reattori intensivi, fondamentalmente i reattori al plasma.



Reattori intensivi: Processi al plasma

4.6.1.1.a -Il processo Tetronics

Abbiamo già esposto, sia pure brevemente, nei paragrafi 4.1.2 e 4.2.4.1 i principi base del processo, e di qui la sua caratterizzazione quale processo:

- Intensivo,
- in fase fusa,
- suscettibile di applicazione sia sulla scala piccola che media (stand-alone),
- capace di finalizzare sia prodotti zinco che prodotti ferrosi.

Una serie di test pilota compiuti dalla Tetronics Research and Development Co. Ltd. (TRD) aprirono sufficienti motivi per sperare in una rapida e soddisfacente applica-

zione del processo su scala industriale, tanto è vero che si giunse rapidamente ad un accordo di licenza tra la TRD e due società di waste management, la International Mill Service (IMS, USA) e la Multiserv International (UK) avente come scopo la progettazione e costruzione di impianti su scala commerciale. La joint venture acquisì in brevissimo tempo tra la fine degli anni '80 e l'inizio anni '90 quattro commesse per impianti al plasma per il trattamento di fumi di acciaieria, sia da acciai speciali che da acciaio al carbonio in USA, UK, Italia, come da Tabella 4.6.1.

Tabella 4.6.1

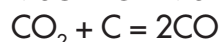
Località	Cliente	Tipo EAF	Capacità	Pot. forno	Anno
Rotherham, UK	British Steel	Stainless st.	8,000 t/a	3.2 MW	1989
Jackson, USA	Florida Steel	Carbon steel	6,000 t/a	2.0 MW	1989
Blytheville	Nucor-Yamato	Carbon steel	12,000 t/a	3.0 MW	1989
Terni, Italia	Multiserv	Stainless st.	20,000 t/a	7.0 MW	1991

Le installazioni sopra citate non sono oggi più operative, almeno nella loro originale concezione. Tuttavia abbiamo scelto questo processo per un approfondimento sugli aspetti tecnologici dei processi al plasma, proprio perché si può dire sia stato uno dei capostipiti e, quindi, offre il maggior numero di informazioni utili all'analisi delle sue caratteristiche e dei motivi del suo insuccesso su scala industriale.

Tecnica e impianto:

Abbiamo già descritto (paragrafo 4.2.1) i principi base e le condizioni termodinamiche che governano le reazioni tra fase fusa (ferro liquido e scoria) e l'atmosfera di reazione (CO , CO_2 e vapori di zinco), nonché gli equilibri che governano la fase di condensazione dei vapori di zinco.

Ricordiamo che la riduzione carbotermica degli ossidi metallici può essere descritta dalle seguenti reazioni:



La riduzione dell'ossido di zinco può anche avvenire ad opera dell'ossido FeO che si ossida a Fe_3O_4 : la magnetite così formatasi viene a sua volta ridotta dal CO .

Secondo la interpretazione più comune, la cinetica di reazione nel processo di vaporizzazione dello zinco si ritiene sia controllata dalla diffusione in fase liquida di ZnO e Fe_2O_3 . Nel reattore al plasma elevate velocità di trasferimento di calore e di massa, attribuibili all'elevata fluidità della scoria, assicurano il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. Assume, inoltre, una grande importanza il controllo della composizione della scoria che deve avere un rapporto di basicità CaO/SiO_2 pari a 1 per cadere nella regione a basso punto di fusione che si estende fino all'angolo dell'ossido FeO del sistema ternario in figura 4.6.1. Oltre al controllo della composizione chimica dell'alimentazione e della scoria è di fondamentale importanza, per una buona conduzione

del forno, determinare le condizioni di equilibrio termodinamico sotto le quali l'ossido di zinco può essere selettivamente ridotto e volatilizzato a metallo, mentre la maggior parte degli ossidi di ferro sono mantenuti nella scoria: a tale scopo sono stati determinati i valori ottimali del rapporto CO_2/CO e della temperatura. La temperatura di marcia del forno è di 1500°C : essa consente di ottenere una bassa viscosità del bagno fuso con conseguente elevata velocità di trasferimento di calore e di materia e quindi con cinetiche di reazione molto rapide. Non devono essere tuttavia superati i 1600°C : al di sopra di tale temperatura infatti si formerebbero composti volatili di silicio, alluminio e magnesio con aumento del consumo energetico e diminuzione della purezza dello zinco metallico prodotto. Abbiamo già parlato (paragrafi 4.2.1 e 4.2.4.1) della possibilità di orientare il processo alla riduzione totale o alla riduzione

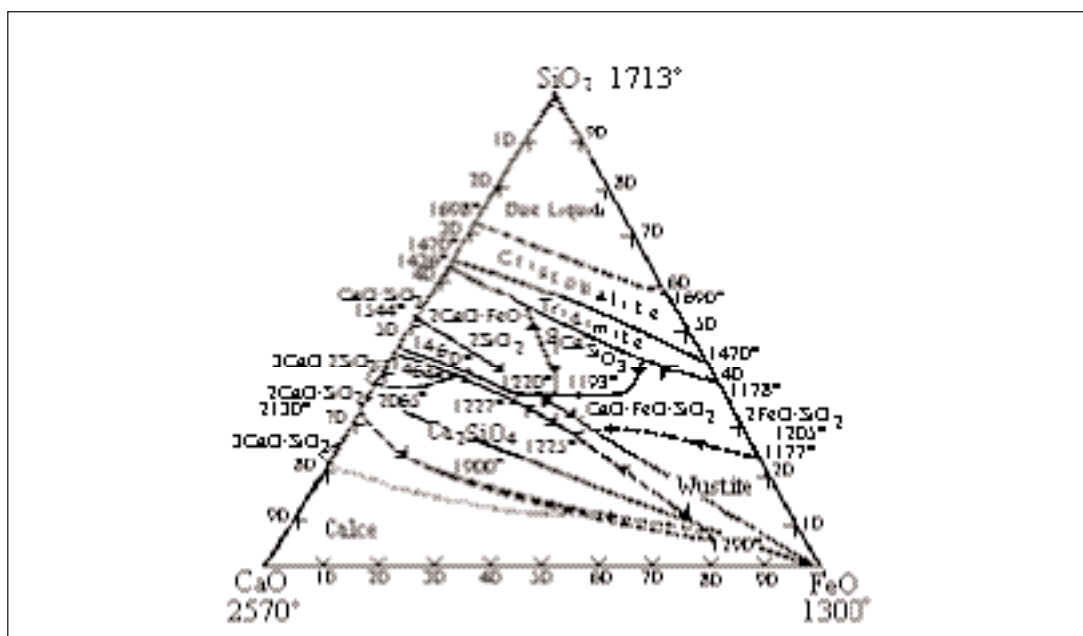


Fig. 4.6.1 - Superfici di liquidus nel sistema ternario $\text{CaO}/\text{FeO}/\text{SiO}_2$.

selettiva. I vantaggi della *riduzione selettiva* sono un abbassamento del consumo energetico del forno, una riduzione del consumo di carbonio, una diminuzione del volume dei gas esausti con conseguente decremento dei costi delle apparecchiature atte a trattare tali gas, produzione di zinco metallico più puro. Le scorie (nel caso della riduzione selettiva) più ricche di ossidi di ferro sono tuttavia altamente corrosive e richiedono più frequenti sostituzioni del rivestimento refrattario del forno; a ciò bisogna aggiungere che il biossido di carbonio (presente nel caso della riduzione selettiva in quantità maggiore nei gas esausti) reagisce con i vapori di zinco metallico riformando ZnO e dunque inficiando il processo di recupero dello zinco. La figura 4.6.2 riporta uno schema del processo. Nel forno il plasma è trasferito dal catodo raffredda-

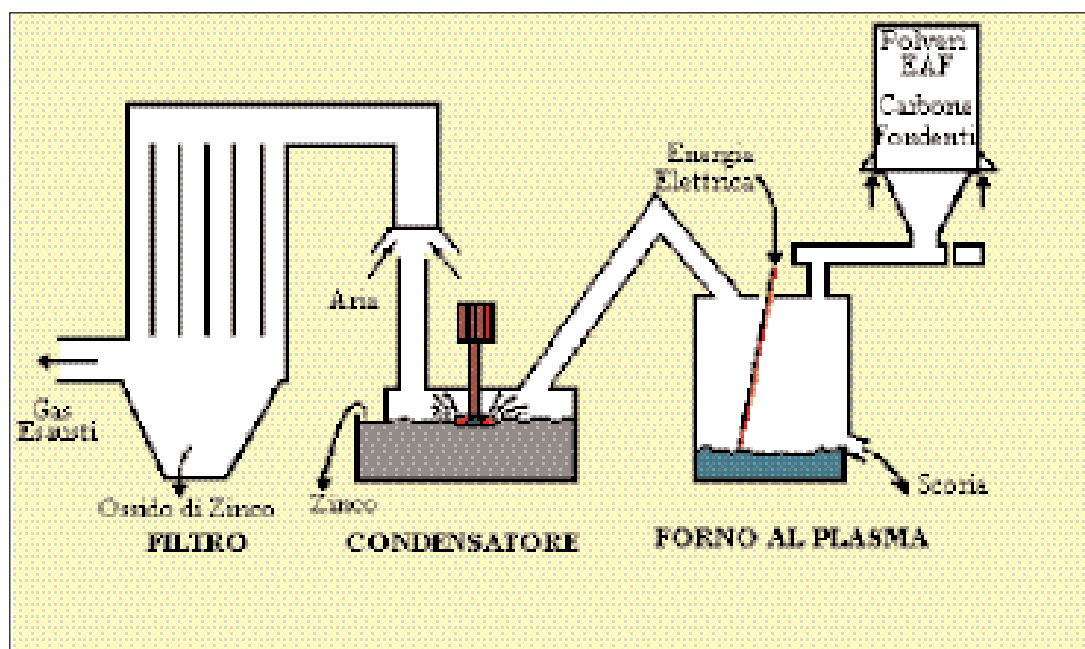


Fig. 4.6.2 - Schema di impianto del Tetronics Plasma Process [2].

to ad acqua al bagno fuso collegato elettricamente ad un anodo di acciaio incorporato nella suola refrattaria del forno, come mostrato schematicamente in figura 4.6.3. Nella installazione pilota originale (800 kw) si fece uso di una torcia al plasma del tipo anche usato dalla SKF, cioè una torcia raffreddata ad acqua con catodo al tungsteno. Nelle installazioni industriali, invece, si passò ad un elettrodo cavo in grafite alimentato in corrente continua, nel quale viene fatto passare del gas inerte solitamente argon, quindi ad una realizzazione del processo più propriamente indicata come arco-plasma o ad arco trasferito.

Le polveri EAF,, riducenti e fondenti opportunamente proporzionati sono introdotti attraverso la volta del forno, mentre la potenza è controllata in modo da mantenere la temperatura del bagno fuso a circa 1500°C. Dal forno vengono inoltre periodicamente spillate scoria e/o ghisa e ferroleghe. I vapori di piombo e zinco volatilizzati dal forno sono recuperati, come prodotti fusi, in un condensatore ISP (Imperial Smelting Process, v. par. 4.2.1.), nella sua versione di splash condenser a zinco (vedi par. 4.2.1.). Tale apparecchio è costituito da un rotore in grafite immerso in un bagno di zinco fuso che, per effetto della sua rotazione, produce uno spray di goccioline metalliche: l'elevata superficie di contatto liquido-vapore migliora l'efficienza tanto del processo di condensazione che di quello di trasferimento del calore.

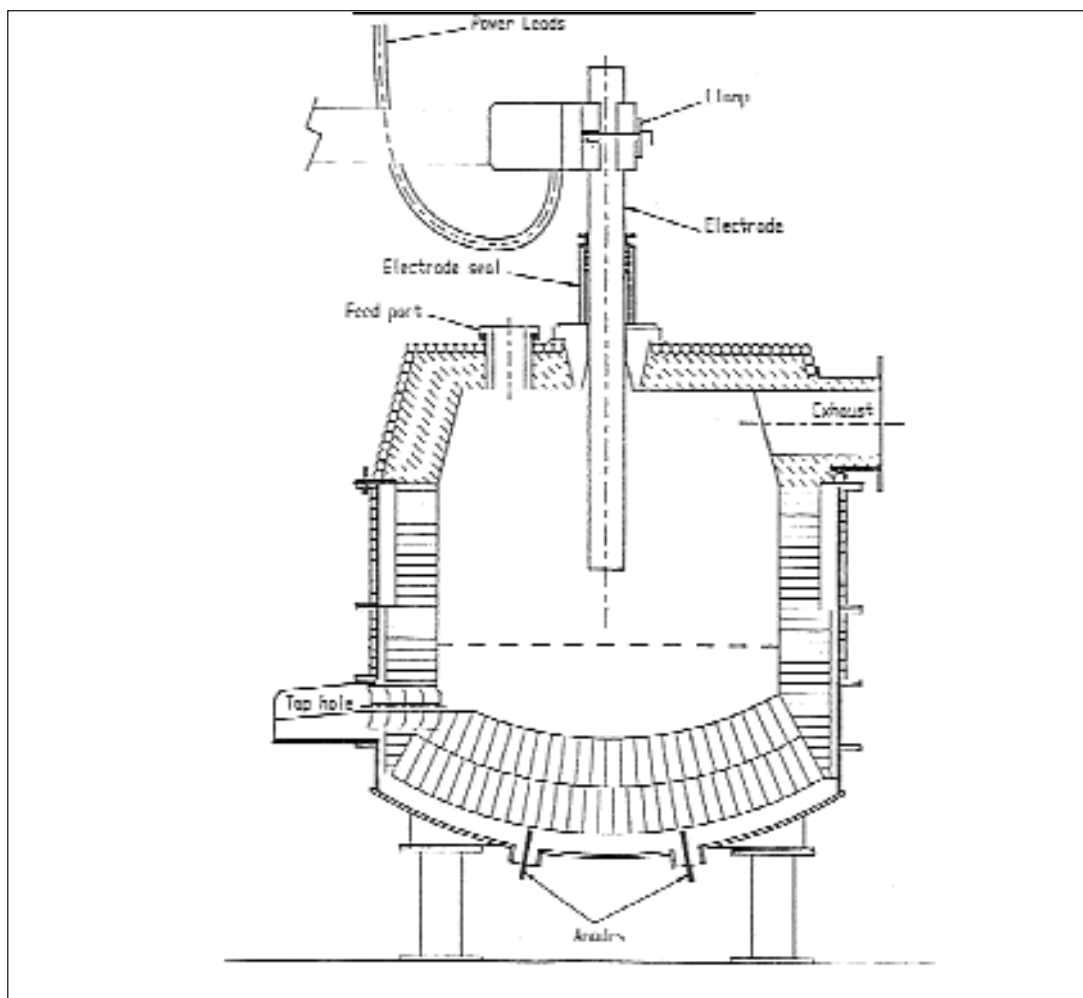


Fig. 4.6.3

Lo zinco metallico è mantenuto ad una temperatura di circa $525^{\circ}\text{I}550^{\circ}\text{C}$. I gas combustibili uscenti dal forno, inclusi i vapori di zinco non condensati, sono bruciati in una camera di combustione posta a valle del condensatore utilizzando un eccesso di aria allo scopo di abbassare la temperatura del filtro. Il condensatore è rappresentato nella figura 4.6.4.

Prodotti ottenuti

I prodotti tipici ottenuti dal forno hanno la composizione (% in peso) riportata in Tabella 4.6.2. Si tenga presente che tali dati sono relativi alla marcia con impianto pilota. Il ferro in pani ha un basso valore a causa dell'elevato contenuto di rame e fosforo. Lo zinco metallico contiene elevate quantità di impurezze: è necessario uno stadio di raffinazione per portare i tenori di ferro e piombo rispettivamente allo 0.025% e 1.2% ed ottenere così lo zinco del tipo *Prime Western* (GOB). Nella scoria formatasi nel

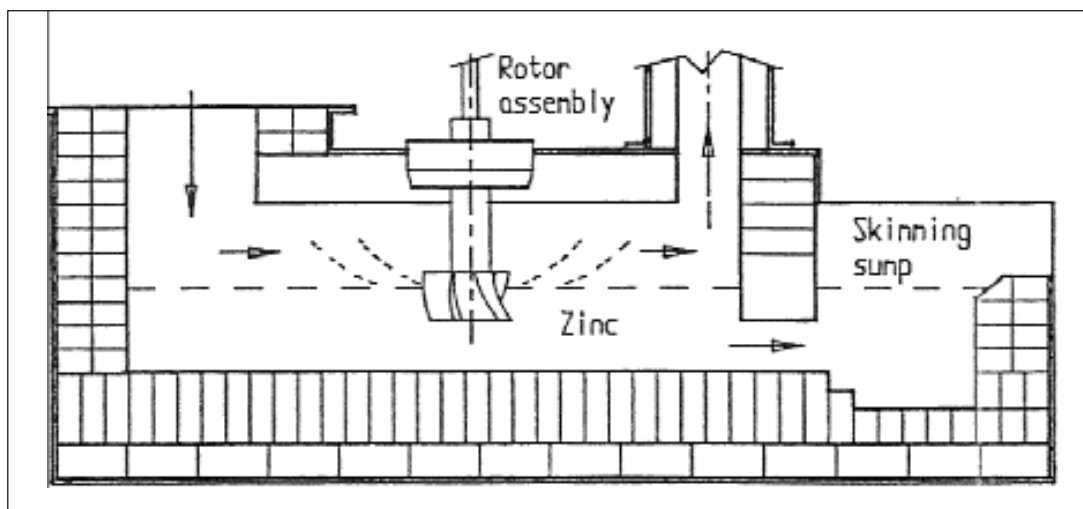


Fig. 4.6.4 - Condensatore a bagno di zinco del forno a plasma

condensatore si trova il prodotto di riossidazione dello zinco vapore, gocce di zinco metallico trascinate meccanicamente, nonché alogenuri.

Tuttavia, come si è già ricordato a par 4.2.1, se si passa a considerare i dati comunicati dalla TRD in alcune pubblicazioni relativi alla marcia dell'impianto industriale di Jackson, si ha il profilo di composizioni di Tabella 4.6.3. E' evidente che il forno veniva condotto in regime di riduzione selettiva, cioè senza produzione significativa di una fase di ghisa. Altri dati significativi vengono forniti relativamente alla capacità, potenza installata e indici di consumi dell'impianto di Jackson, come riportato in Tabella 4.6.4.

Tabella 4.6.2

Ferro	Si	Mn	Fe	P	Cu	C				
Metallico	0,02	0,5	95,6	0,16-0,24		1,45	1,3-1,5			
Scoria	ZnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	
	0,2	24-30	5,5-10,5	5,1-16,5	0,7-1,1	17-21	16-19	4-18	1,0-1,9	
Zinco	Pb	Fe	Zn							
	3,3	0,28	96,4							
Drosse	ZnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Pb ₃ O ₄	Cl ⁻	F ⁻
	56,0	1,5	1,2	1,7	2,5	2,5	3,0	5,3	8,4-16	0,2
Polveri	ZnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Pb ₃ O ₄	Cl ⁻	F ⁻
Bag house	60,0	1,3	1,5	1,6	1,9	1,5	2,9	12,5	7,7	0,16

Tabella 4.6.3

Elemento	EAF	Scoria	Zinco	Drosse
SiO ₂	4,0	15÷20		0,3
CaO	6÷8	20÷30		0,4
MgO	1,5	6,0		
MnO	2,5	9,0		
Al ₂ O ₃	1,1	3,0		
Fe ₂ O ₃ /Fe	35÷40	30÷40	0,4÷1	1÷2
PbO/Pb	4,0	<0,1	1,5÷3,0	7÷15
Cl+F	3÷4			6÷12
CdO/Cd	0,1	<0,01	<0,2	<0,25
ZnO/Zn	30÷35	<1	bilancio	60÷80

Tabella 4.6.4

Polveri EAF alimentate	1,0÷1,3 t/h
Carbone	90÷130 kg/t
Consumo E.E.	1,200 Kwh/ton EAF
Potenza applicata	1,2÷1,6 MW
Fattore di servizio	80%
Efficienza condensatore	60÷70%
Consumo grafite (elettrodi)	0,5 kg/t
Scoria	300 kg/t
Gas effluente	420 Nm ³ /t

Dal complesso delle informazioni acquisite e dagli stessi dati salienti della tabella sopra vista si può affermare che i principali motivi per cui il sistema Tetronics è stato abbandonato sono:

- l'insoddisfacente resa in zinco del condensatore
- la bassa disponibilità dell'impianto, e la bassa continuità di marcia, condizionata da frequenti riparazioni o rifacimenti del refrattario e da una routine piuttosto frequente di clean out del condensatore zinco
- il costo di esercizio determinato fondamentalmente dalla energia elettrica.

Alla luce di questa analisi si può comprendere la naturale evoluzione che ha portato all'abbandono dei processi al plasma in generale nel caso di polveri EFA da acciaio al C ad elevato tenore di zinco, per il basso valore del ferro recuperato e alla scarsa performance del condensatore e quindi del recupero zinco, mentre il processo al plasma ha continuato ad essere applicato per polveri EAF provenienti dalla rifusione di acciai speciali, per l'elevato valore della ferrolega recuperata, e per la scarsa presenza

di zinco, il cui recupero non influenza quindi significativamente gli economics del processo.

4.6.1.1.b - Il processo CSM/ILSERV

Attualmente l'impianto ILSERV di Terni tratta circa 20,000 t/anno di materiali costituiti da:

- Polveri EAF provenienti dalla fabbricazione di acciai inox, al carbonio e magnetici;
- Fanghi provenienti dal convertitore BOF per l'affinazione di acciai inox e dal trattamento sotto vuoto di acciai magnetici e al carbonio;
- Scaglie di laminazione.

L'impianto, mostrato schematicamente in figura 4.6.5, è costituito dalle seguenti tre sezioni in linea:

- ✓ Sezione di preparazione del mix di alimentazione al forno ad arcoplasma. Le polveri prive di umidità possono essere utilizzate tal quale, mentre scaglia e fanghi vengono introdotti in ciclo dopo essiccazione con aria calda. Il mix di carica viene prima omogeneizzato in un mixer a pale e quindi, addizionato con carbone e calce, viene inviato in un silo polmone e quindi nel forno.
- ✓ Sezione forno ad arco-plasma. Il forno di trattamento è un forno monoelettrodo ad arco-plasma in corrente continua, da 1.5 MW.

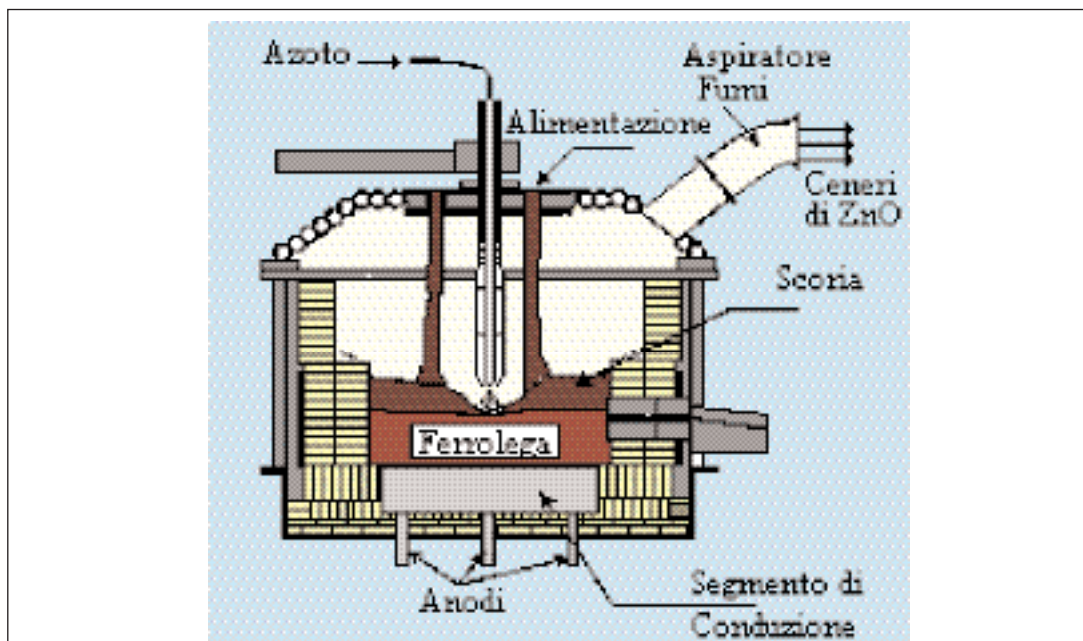


Fig. 4.6.5 - Forno monoelettrodo ad arcoplasma.

Il forno ha un diametro di 4.7 m ed una altezza di 4.4 m. La suola è costituita da un elemento con conduttori metallici e refrattario MgO-C nella parte a contatto con la lega metallica e da uno strato sottostante a base di MgO nel quale sono inseriti gli anodi. Le pareti del tino sono realizzate con refrattari MgO-C. La sostituzione dello strato usurato viene effettuata a fine campagna. Nel corpo del tino sono presenti due fori: dal foro superiore vengono spillati ferrolega e scoria, mentre da quello inferiore viene evacuata la dote liquida quando occorre ricostruire il forno. La ferrolega è spillata in siviera, mentre la scoria, che fuoriesce dallo stesso foro dopo la lega, viene raccolta in paiola. La volta è costituita da una sezione anulare refrigerata e da una zona centrale in refrattario di allumina. Nella zona refrigerata è ricavato un foro per la captazione dei fumi da inviare alla sezione di post-combustione. L'elettrodo di grafite è dotato di un foro assiale per l'iniezione di gas ionizzante. Una analisi della carica e dei prodotti del trattamento al forno ad arco-plasma è riportata nella Tabella 4.6.5 seguente.

Tabella 4.6.5

Materiale		Carica		Prodotti del trattamento			
Composti	Polveri EAF	Fanghi	Scoria	Polveri ZnO			
% SiO ₂	5,1	2,4	23,0	1,2			
% Cr ₂ O ₃	7,2	13,9	2,6	1,2			
% CaO	7,4	15,8	44,4	1,9			
% MgO	1,8	0,9	7,6	1,3			
% Al ₂ O ₃	1,3	0,6	7,9	0,7			
% NiO	0,6	1,8	0,1	0,4			
% ZnO	16,7	7,7	0,03	71,5			
% Fe _{tot}	31,0	34,9	4,3	5,5			
% MnO	2,4	1,9	3,4	1,3			
% Pb ₃ O ₄	2,4	0,5	0,2	4,3			
% Cl (cloruri)	1,3	0,06	0,01	3,0			
% S (solfuri)	—	—	—	0,2			
% Altro	6,9	9,5	7,6	4,2			
Analisi tipica della ferrolega							
C	Si	S	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu
4,99	0,39	0,089	1,31	7,71	2,46	0,12	0,38

4.6.1.1.c - Il processo SKF Plasmadust Process

Il processo SKF prevede l'iniezione delle polveri di forno elettrico attraverso il plasma in un forno a tino riempito di coke. I gas uscenti dalla bocca del forno sono quindi inviati in un condensatore. Tali gas sono molto più facili da trattare rispetto a quelli pro-

dotti nel forno Imperial Smelting in quanto essi non contengono né biossido di carbonio, né vapor d'acqua: così come la CO_2 anche il vapor d'acqua può reagire con lo zinco vapore ossidandolo ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$).

Un impianto commerciale chiamato Scandust è stato installato in Svezia nel 1984. Nel 1988 l'impianto è stato convertito per trattare polveri provenienti dagli impianti di produzione degli acciai inossidabili. Tali polveri contenendo solo piccole quantità di zinco non necessitano di un condensatore: si è visto che l'impianto Scandust ha fallito sia per ragioni tecniche che economiche [3].

4.6.1.1.d - Il processo ALL MET

In figura 4.6.6 si può osservare uno schema del processo [2]. Le polveri EAF, insieme con scaglie, altri ossidi di ferro eventualmente macinati e carbone fine, vengono trattate in modo da ottenere pellets verdi di dimensioni comprese tra 8 e 15 mm. Le pellets così ottenute possono essere caricate in un forno a configurazione anulare con pareti e tetto fissi e suola rotante. Lungo le pareti sono disposti dei bruciatori alimentati con gasolio o gas naturale. Le pellets, caricate sulla suola, presentano un rapido incremento di temperatura ($> 1100^\circ\text{C}$). La riduzione degli ossidi ferrosi avviene secondo le seguenti reazioni:

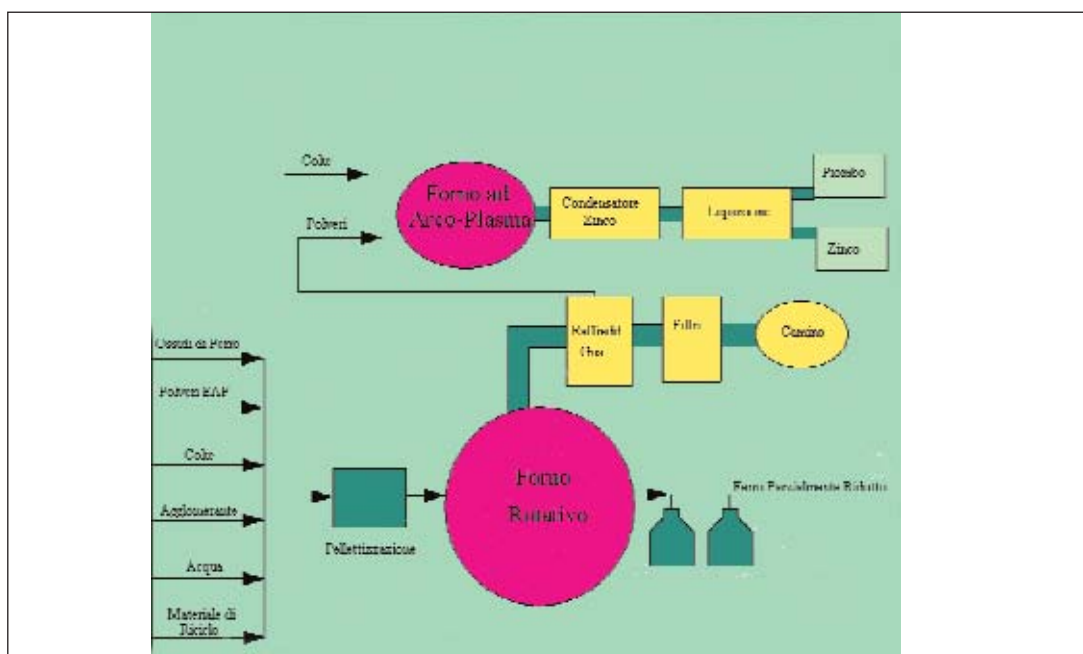
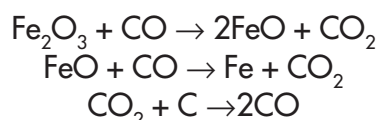
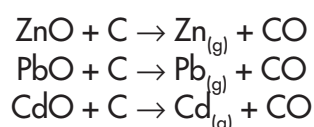


Fig. 4.6.6 - Schema del processo Allmet

Reazioni simili hanno luogo anche tra ossido di carbonio e ossidi di zinco, piombo e cadmio. Allo stato vapore, i metalli formati si ossidano rapidamente: tali ossidi vengono raccolti nei filtri. Al materiale raccolto nei filtri, caratterizzato da circa l'80% di ZnO e da livelli variabili di ossidi di piombo e sali, viene addizionato carbone e caricato in uno smelter. Il forno di smelting è un forno in corrente continua ad arco lungo operando con un elettrodo nella volta ed uno nel fondo. Nel forno hanno luogo le seguenti reazioni:



Vapori metalli e monossido di carbonio vengono convogliati in un condensatore. Una delle peculiarità del processo ALLMET consiste nel fatto che il concentrato di ZnO che entra nello smelter praticamente non contiene ferro che potrebbe dare problemi nel condensatore. Il condensatore impiegato nel processo esaminato è quello a pioggia impiegato convenzionalmente nella produzione primaria dello zinco.

Lo strato di sali fusi formatosi nel condensatore viene rimosso, inviato in una vasca dove il sale, lavato con acqua, forma una salamoia. I vari contaminanti eventualmente presenti (Zn e ZnO) vengono rimossi tramite un aggiustamento del pH ed una sedimentazione in un chiarificatore. La miscela di NaCl e KCl che si ottiene può essere venduta sul mercato per vari usi industriali. Una tipica analisi chimica dei prodotti del processo ALLMET è riportata nel seguente prospetto:

Pellets uscenti dal forno rotante

Fe 75-85% (metall.90%)	C 4-6%	CaO 2-6%	MgO 1-3%	SiO ₂ 1-3%
<i>Zinco</i>				
Zn 98% Pb 0,05-1,5%				
<i>Piombo</i>				
Pb 98% Zn 2%				
<i>Sali</i>				
NaCl 60-80%	KCl 20-40%	Pb < 1 ppm	Zn < 1 ppm	

Reattori non intensivi: Processi flash smelting

4.6.1.1.e - Il processo HRD

Il processo HRD¹ è uno dei processi più largamente diffusi per il trattamento delle polveri di acciaieria elettrica, esso tratta circa l'80-85% delle polveri generate dai produttori di acciai al carbonio degli Stati Uniti. Impianti industriali basati su tale proces-

so si trovano a Palmerton (Pennsylvania), Chicago (Illinois), Monaca (Pennsylvania) e Bartlesville (Oklahoma). Uno schema generale del processo è riportato in figura 4.6.7. Il processo HRD è un processo Waelz a due stadi in cui si utilizzano, per il trattamento delle polveri, due forni rotativi analoghi disposti in serie. Le polveri da forno elettrico vengono alimentate nel forno Waelz vero e proprio che produce una scoria ricca in ferro parzialmente metallizzato e un ossido ricco in zinco chiamato ossido grezzo Waelz. Tale ossido è inviato al secondo forno allo scopo di volatilizzare selettivamente cadmio, piombo, cloruri e fluoruri separandoli dall'ossido di zinco. Il secondo forno (forno di volatilizzazione selettiva) è fisicamente uguale al forno Waelz ma viene alimentato solamente con l'ossido (non è necessaria in esso l'aggiunta di carbone in quanto non avvengono reazioni di riduzione) e, contrariamente al forno Waelz ad uno stadio, è riscaldato esclusivamente mediante un bruciatore che innalza la temperatura fino a 700°II1000°C: in queste condizioni piombo e cadmio passano nei fumi come ossidi, solfuri, solfati e/o cloruri [4]. Dal forno di volatilizzazione selettiva si ottengono ossido di zinco che viene utilizzato come alimentazione per un forno fusorio e fumi di piombo e cadmio con elevati tenori di cloruri e fluoruri. Il concentrato piombo/cadmio presenta un elevato contenuto di impurezze solubili in acqua: per tale motivo è possibile sottoporlo ad un trattamento di tipo idrometallurgico. In tal casori-



Fig. 4.6.7 - Bilancio di materia del processo HRD/ZCA

¹ Horsehead Resource Development Company, USA

sulta, però, necessario effettuare preventivamente un trattamento di dechlorurazione in quanto la presenza di cloruri non è compatibile con il trattamento di elettrolisi. Dal forno di volatilizzazione selettiva si ottengono ossido di zinco che viene utilizzato come alimentazione per un forno fusorio e fumi di piombo e cadmio con elevati tenori di cloruri e fluoruri. Il concentrato piombo/cadmio presenta un elevato contenuto di impurezze solubili in acqua: per tale motivo si è pensato di sottoporlo ad un trattamento idrometallurgico. In tal caso risulta, però, necessario effettuare preventivamente un trattamento di dechlorurazione in quanto i cloruri danno grandi problemi in un impianto convenzionale di elettrolisi. Un impianto HRD opera su scala commerciale a Beaumont (Texas) presso la North Star Steel's. Il processo HRD Flame Reactor, il cui schema di impianto è in figura 4.6.8, è stato messo a punto allo scopo di trattare un'alimentazione costituita prevalentemente da ossidi con il sistema flash-smelting. Del gas naturale è intimamente miscelato con aria arricchita di ossigeno (40-80% O_2) in un bruciatore in cui la temperatura di fiamma è superiore a $2200^{\circ}C$ per produrre un gas altamente riducente. Le polveri di alimentazione, essiccate ed in forma finemente suddivisa, sono iniettate, subito a valle del bruciatore, nel gas caldo in un secondo reattore di diametro maggiore. I composti refrattari fondono andando a formare una scoria fusa, a temperature superiori a $1600^{\circ}C$, in una sospensione (nella fiamma) di particelle ad altissima velocità. Una parte della scoria fusa che attraversa il reattore insieme con i gas di combustione, solidifica sulle pareti raffreddate ad acqua proteggendole;

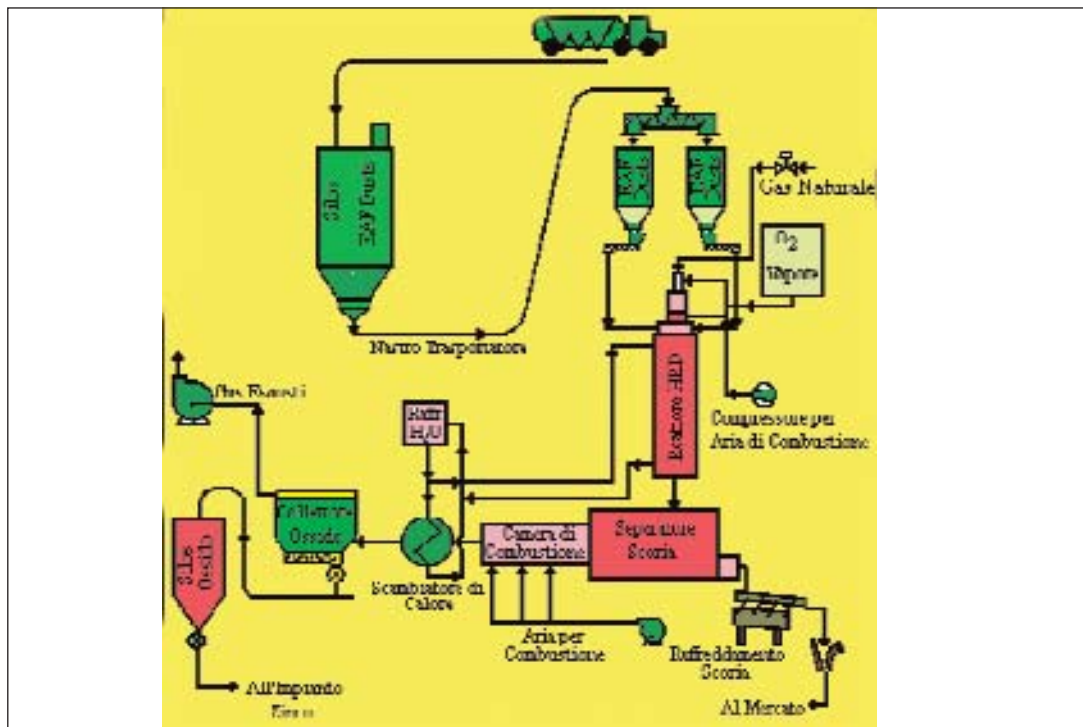
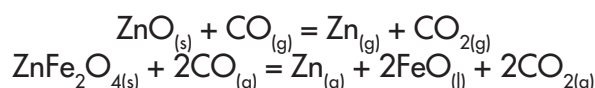


Fig. 4.6.8 - Schema del processo HRD Gas-Fired Flame Reactor [4].

la restante parte invece si raccoglie in un separatore liquido-gas. Da qui la scoria è prelevata, fatta solidificare, frantumata e venduta come aggregato ricco in ferro [5]. I gas uscenti dal separatore subiscono una post-combustione con aria per riossidare e condensare gli ossidi metallici. L'ossido grezzo contenente cadmio, zinco e piombo è venduto all'industria dello zinco. Generalmente le condizioni operative sono scelte per realizzare un elevato recupero dello zinco (nonché del cadmio e del piombo) sia per ragioni economiche che ambientali.

Le reazioni di riduzione:



sono favorite ad alta temperatura ed in corrispondenza di elevati valori del rapporto CO/CO_2 . L'elevata temperatura è anche sufficiente per generare una scoria fluida senza addizione di fondenti.

Le resa di estrazione dello zinco è fortemente dipendente dal rapporto CO/CO_2 esistente nell'ambiente di reazione. Per assicurare una resa di estrazione almeno pari all'80% tale rapporto deve essere mantenuto al di sopra di 0.4, e comunque dai test effettuati su polveri EAF di varia origine la resa di estrazione non è univocamente determinata dal rapporto CO/CO_2 , mentre sembrano abbastanza ininfluenti la % di arricchimento in ossigeno e la temperatura. La più evidente caratteristica del processo è la assenza di carbone in alimentazione. Si confronti con altri processi pirometallurgici:

- ❖ Waelz:
 - vettore energetico: carbone (con modesto supporto di un bruciatore a gas/carbone/olio combustibile)
 - riducente: carbone
- ❖ Rotary Hearth Fornace
 - vettore energetico: bruciatore a gas/carbone/olio combustibile
 - riducente: carbone
- ❖ Plasma
 - vettore energetico: energia elettrica
 - riducente: carbone
- ❖ Flame Reactor
 - vettore energetico: gas naturale, ossigeno
 - riducente: prodotti combustione del gas

Nel flame reactor la riduzione dello zinco è ottenuta esclusivamente con reazioni all'interfaccia solido/gas o liquido/gas essendo il mezzo riducente i prodotti di combustione del gas naturale (il CO).

La scoria generalmente risponde alle caratteristiche di non tossicità individuate dal test EPA.

In quanto all'ossido di zinco questo è di qualità simile a quella dell'ossido Waelz

quindi presenta per il suo utilizzo nei cicli primari i soliti problemi legati alla presenza di alogeni, metalli alcalini, ecc.

Le tecnologie esaminate utilizzano condensatori a pioggia di zinco. Sono stati studiati tuttavia dei processi con condensatori a pioggia di piombo che presentano, rispetto al primo, alcuni vantaggi in quanto la pressione di vapore dello zinco e la velocità di formazione della scoria sono minori sul piombo contenente zinco piuttosto che sullo zinco puro (si ha cioè una maggior quantità di zinco condensato e minore formazione di ossidi); inoltre il piombo è più facile da maneggiare in termini di progettazione di pompe e rotori (v. § 4.2.1.).

4.6.1.1.f - Il processo Kawasaki

Tale processo è stato sperimentato su scala pilota in Giappone dalla Kawasaki Steel Corp.[6]. Nell'impianto pilota il coke, figura 4.6.9, viene caricato nella parte superiore di un forno alto 5 metri; l'ossigeno insufflato attraverso le tubiere reagisce con il carbonio dando luogo alla formazione di una zona caratterizzata da una temperatura molto elevata. Le polveri EAF, iniettate in corrispondenza della fila superiore di tubiere, fondono istantaneamente in quanto la temperatura in tale zona raggiunge 3000°C.

Lo zinco presente nella polvere ormai fusa volatilizza, mentre ferro e scoria fusi si raccolgono sul fondo del forno da cui vengono separatamente spillati. Un sistema di trattamento dei gas ad umido cattura lo zinco vapore uscente dal forno: lo zinco metalli-

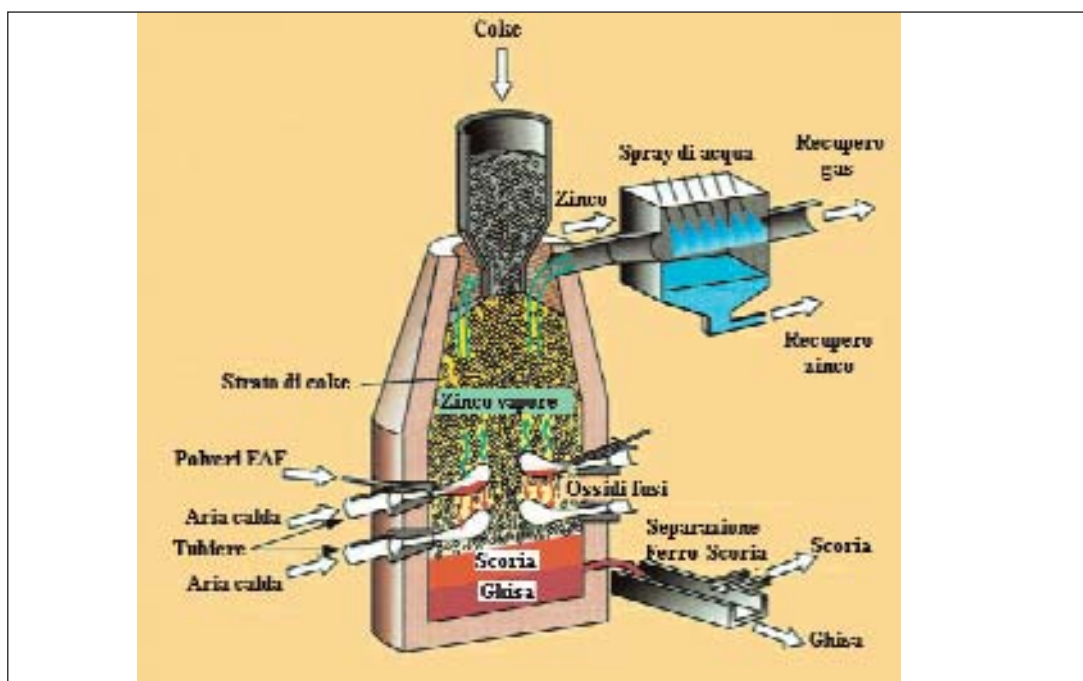


Fig. 4.6.9 - Forno Kawasaki per il recupero zinco [6].

co deve essere successivamente rifuso. I gas esausti vengono impiegati come combustibili.

La Kawasaki Steel Corp. sta progettando la costruzione di un forno operante su scala commerciale che tratti circa 70-100 tonnellate di polveri al giorno.

4.6.1.1.g - Il processo CONTOP®/Voest Alpine

Il processo CONTOP® deriva direttamente dalla tecnologia del forno a ciclone KHD (Klockner Humboldt Deutz) che ha trovato una certa applicazione nella metallurgia dei non ferrosi, e in particolare nella metallurgia primaria di piombo, stagno, antimonio, rame.

Il forno a ciclone trae la sua denominazione dalla sua conformazione: il minerale è iniettato tangenzialmente insieme a ossigeno e fuel o carbone in un reattore tubolare in cui si produce un moto vorticoso ed una forte turbolenza che agevola in contatto tra carica e gas di reazione.

I prodotti solidi metallo o scoria a seconda del processo e del materiale caricato, sono scaricati dal fondo del ciclone, mentre i gas di processo con eventuali ossidi, a seconda del processo e del materiale caricato vengono evacuati dalla parte superiore del ciclone.

L'impianto Harzer Zink

Il forno a ciclone ha trovato anche applicazione su residui di zinco da cicli primarie (scorie ex impianto della Harzer Zink di Goslar).

In questa versione il forno a ciclone è alimentato da un mix costituito da residui zinciferi generati dall'impianto a storte di estrazione zinco da un sinter di concentrati di zinco desolforati e da polveri EAF e altri residui di zinco.

Le polveri EAF nei primi tre anni di marcia (1996÷1999) hanno costituito il 15% dell'alimentazione, mentre dal 2000 passeranno al 50% circa della carica).

La carica viene miscelata con carbone ed essiccata e quindi alimentata con aria arricchita in ossigeno al forno a ciclone.

Nella versione dell'impianto Harzer Zink il forno a ciclone, similmente al Flame Reactor, scarica in un settler, equipaggiato con bruciatori supplementari per eventuali periodi di interruzione della marcia del forno a ciclone. La scoria viene spillata ad intermittenza. Le scorie hanno superato i test della normativa tedesca e sono utilizzati come sottofondo stradale.

Il CO contenuto nei gas è completamente bruciato con immissioni aria nel settler, quindi i gas, attraverso un condotto verticale sono convogliati ad una caldaia di recupero e quindi depurati attraverso un bag-house. L'ossido raccolto nella caldaia e nel filtro a maniche ha caratteristiche simili a quello dell'ossido Waelz.

Il vapore generato dalla caldaia e da un secondo circuito di recupero costituito da serpentine installati intorno al mantello del forno a ciclone è utilizzato per la generazione di energia elettrica.

La versione CAESAR (Voest Alpine)

Si tratta di una versione del sistema CONTOP accoppiato con un processo di riduzione della scoria per la produzione di una ghisa liquida. La tecnologia è stata battezzata CAESAR che è l'acronimo di Ciclone And Electrical Smelting And Reduction. Il processo nasce come dedicato interamente al trattamento di polveri da EAF o da cicli integrati quali polveri B.F. o B.O.F., scaglie di laminazione.

Rispetto alla versione di impianto della Harzer Zink la sostanziale differenza sta nel settler che viene trasformato in forno elettrico e dove viene alimentato del carbone supplementare attraverso tubiere immerse nel bagno.

Con tale configurazione del forno si ottiene la riduzione del ferro nel forno-settler nel quale si separano una ghisa liquida che viene spillata ad intermittenza ed una scoria che invece è spillata in continuo.

L'impianto è progettato per una scala grande, e principalmente integrata a servizio di un ciclo integrato essendo la taglia di impianto di progetto pari a 400,000 t/a con una alimentazione media al forno a ciclone di 47 T/h.

Reattori non intensivi: processi Bath-Smelting

4.6.1.1.h Il processo Ausmelt

Background

Il processo Ausmelt è nato tra la fine degli anni '70 e l'inizio anni '80 ed è stato inizialmente usato in processi estrattivi nel campo dei non-ferrosi, particolarmente rame, piombo, nickel, preziosi da minerali solforati, anche complessi.

Successivamente la sua applicazione si è estesa a processi di slag-fuming, e in generale al campo del recupero di metalli da residui di lavorazioni primarie, come ad es. alcune unità installate in Corea per il recupero di zinco da stock di residui di lisciviazione da impianti di zinco elettrolitico.

La semplicità del reattore, schematizzato in figura 4.6.10, ne fa un processo ideale per la ampia varietà di scala di impianto, sebbene la economia di scala porta naturalmente alla preferenza per impianti di media-grande dimensioni soprattutto per la economia di scala degli impianti accessori a monte e a valle del reattore.

Non risulta sino state realizzati impianti dedicati al trattamento di fumi di acciaieria, ma la Ausmelt ha effettuato su scala significativa test di processo basati sul trattamento di polveri EAF, a quanto pare con successo, tanto da perseguire costantemente una politica di promozione del processo presso potenziali clienti. Si può affermare che la tecnologia del forno e degli impianti ausiliari sia abbondantemente provata, mentre restano probabilmente da effettuare adattamenti delle modalità di conduzione per una possibile applicazione alle polveri EAF.

Processo

Il reattore SIROSMELT è un tipico reattore di bath smeltig, consistendo di una lancia

che immette aria e combustibile (fuel oil o polverino di carbone) sotto la superficie di un bagno di metallo e scoria. Le reazioni di riduzione si svolgono quindi per lo più in seno al bagno, di qui la definizione di bath-smelting.

La lancia non è del tipo raffreddato ad acqua, ed è protetta dall'attacco del bagno da un rivestimento di scoria solida che viene mantenuta tale dall'effetto raffreddante dell'aria e combustibile che passano all'interno della lancia.

La tecnica della lancia sommersa assicura condizioni di turbolenza all'interno del bagno, promuovendo la cinetica di reazione e un buon contatto tra scoria, bagno e gas di reazione.

La versione del processo che Ausmelt normalmente propone per il trattamento di polveri EAF, si svolge in due stadi, come rappresentato schematicamente nel grafico di figura 4.6.11.

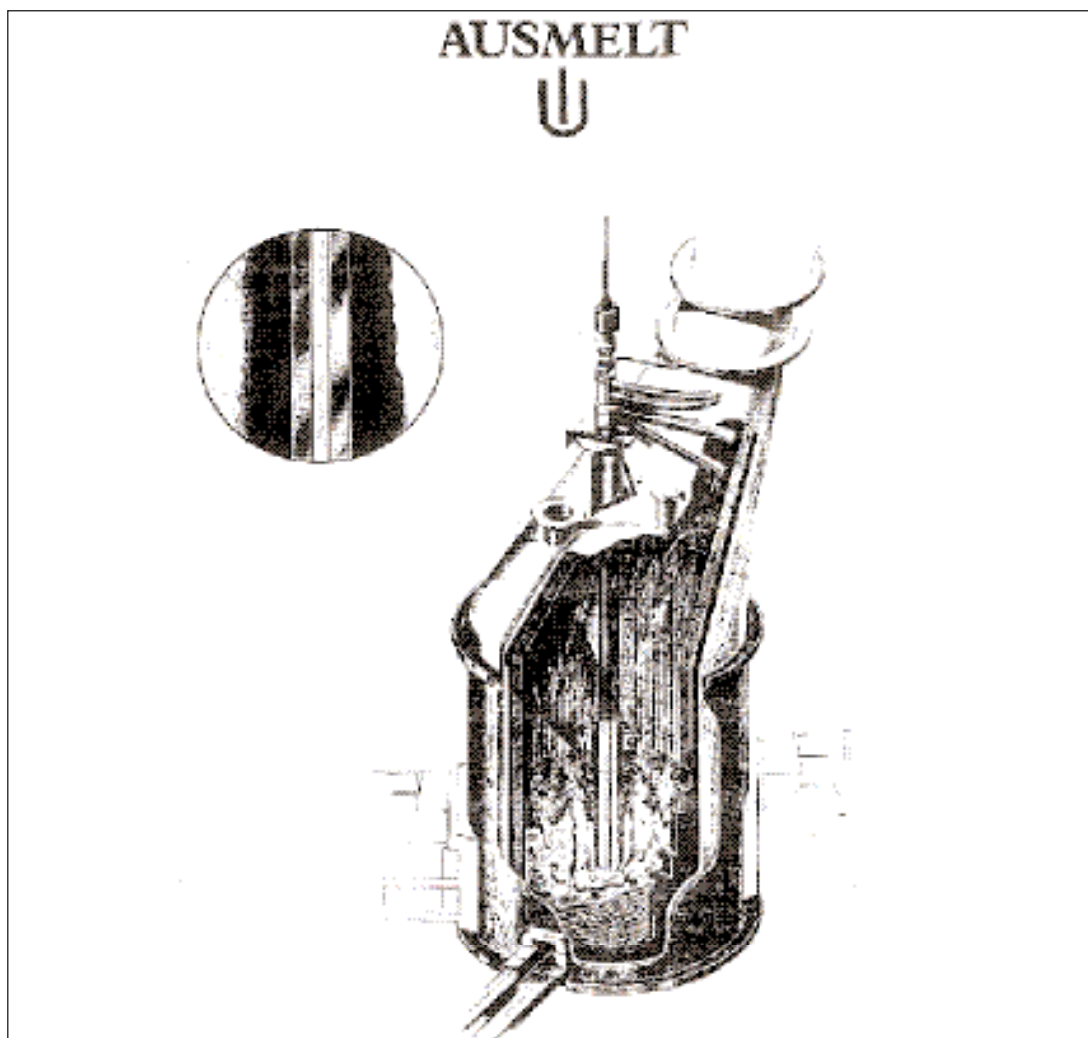


Fig. 4.6.10 - Visione schematica del reattore AUSMELT

Nel 1° reattore si svolge la maggior parte delle reazioni di riduzione dello zinco, essendo il riducente polverino di carbone aggiunta nel mix di carica, mentre nel 2° stadio si completa la fumigazione dello zinco e del piombo in modo da ottenere una scoria inerte, con una ulteriore addizione di riducente (carbone in pezzatura) direttamente nel bagno e spingendo la temperatura della scoria fino a 1350 °C. La scoria intermedia prodotta dal 1° stadio contiene il 7% circa di zinco mentre il valore atteso della concentrazione Zn nella scoria finale è sotto l'1%. Uno schema quantificato approssimativo per un trattato di 80,000 t/a è riportato nel grafico 4.5.12.

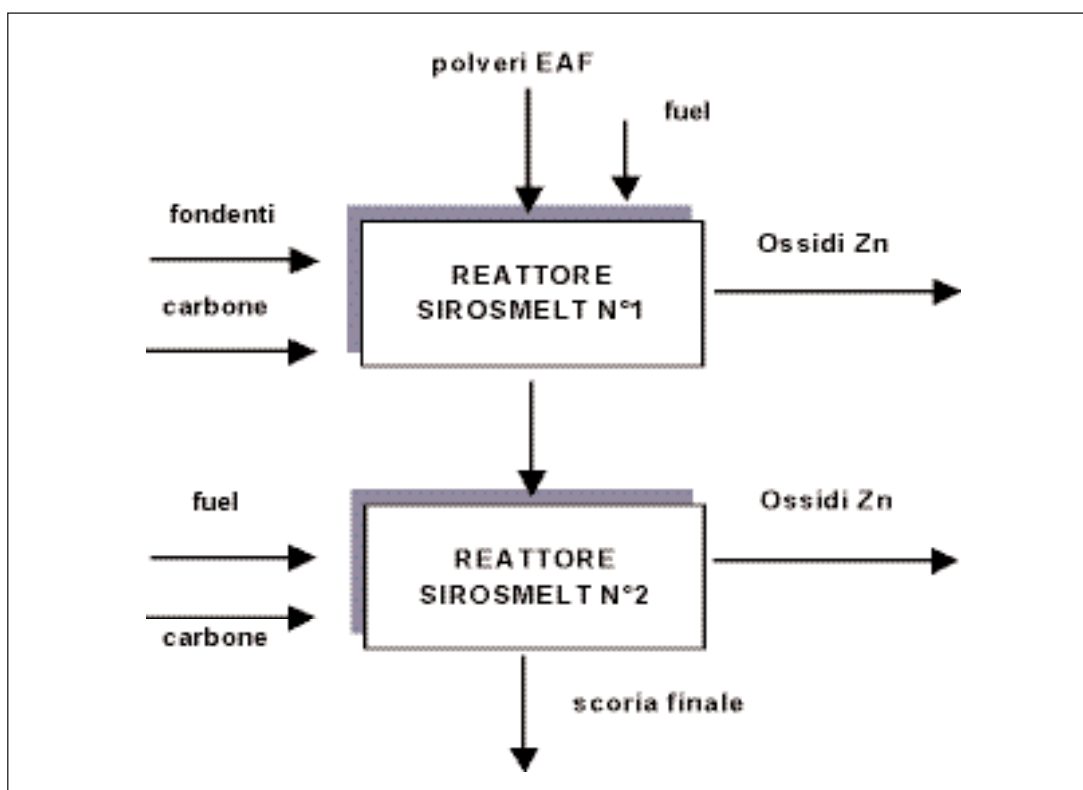


Fig. 4.6.11

Il processo non prevede l'uso di ossigeno o di aria arricchita, ma è certamente suscettibile di una applicazione che lo preveda come è per es. caratteristico per la sua versione come smelter rame o piombo. In tal caso si calcola che un arricchimento dell'aria comburente pari al 40% di O_2 può portare ad un raddoppio della capacità.

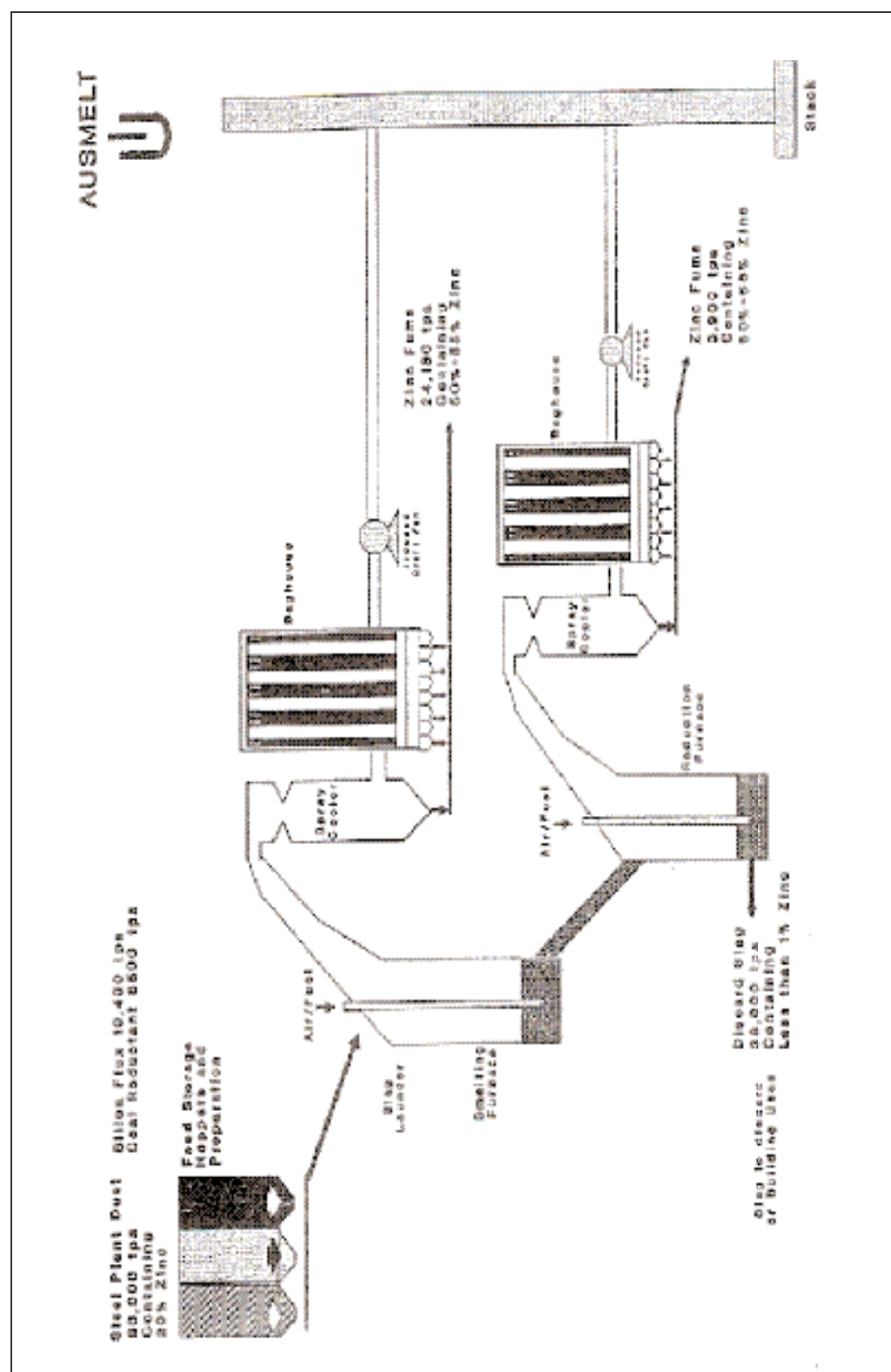


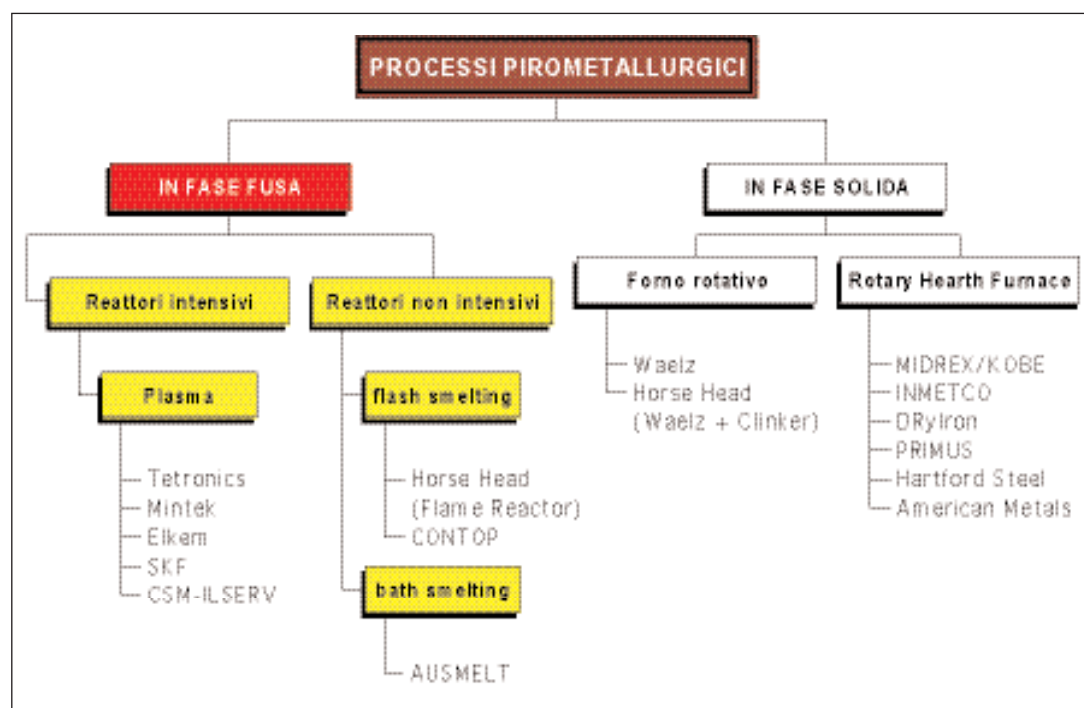
Fig. 4.6.12

4.6.1.2 Processi pirometallurgici in fase solida.

I processi RHF

4.6.1.2.a - Midrex

Nella grande famiglia dei processi pirometallurgici considereremo, ora, quella dei processi in fase solida secondo lo schema di figura 4.2.7, che riproponiamo di seguito per comodità.



Per quanto riguarda il forno rotativo, abbiamo già detto che, considerata la sua in-dubbia importanza, esso sarà descritto nel dettaglio al Cap. 4.2.3.1.

Consideriamo, dunque, il secondo gruppo dei processi pirometallurgici in fase solida. Tra quest'ultimi, il processo MIDREX/Kobe è stato sviluppato congiuntamente dalla MIDREX Direct Reduction Corporation e dalla Kobe Steel Ltd. partendo da alcuni impianti pilota ed impianti dimostrativi. Si conoscono due versioni del processo:

- ❖ il processo FASTMET, che consta di un RHF che produce un DRI con una % di metallizzazione superiore al 85%
- ❖ il processo FASTSMELT, che integra l'impianto FASTMET con un forno arco alimentato in continuo con il DRI scaricato dal RHF

Il processo svolto nel RHF consiste come al solito nella riduzione ad alta temperatura di una carica pellettizzata con fini di carbone.

Il forno elettrico caricato con DRI svolge funzioni di affinazione e scarifica, mentre il tenore di C nella ghisa è aggiustato regolando il dosaggio di carbone nella carica al RHF.

Il progetto di impianto è orientato, come il CONTOP già visto, ad una grande unità al servizio di acciaierie a ciclo integrato, tipicamente la taglia dovrebbe essere intorno alle 50.000 t/a di trattato, anche qui costituito non solo da polveri EAF, ma anche da polveri B.F. o B.O.F., scaglie di laminazione, fanghi e residui vari

La schema concettuale dell'impianto è riportato in figura 4.6.13.

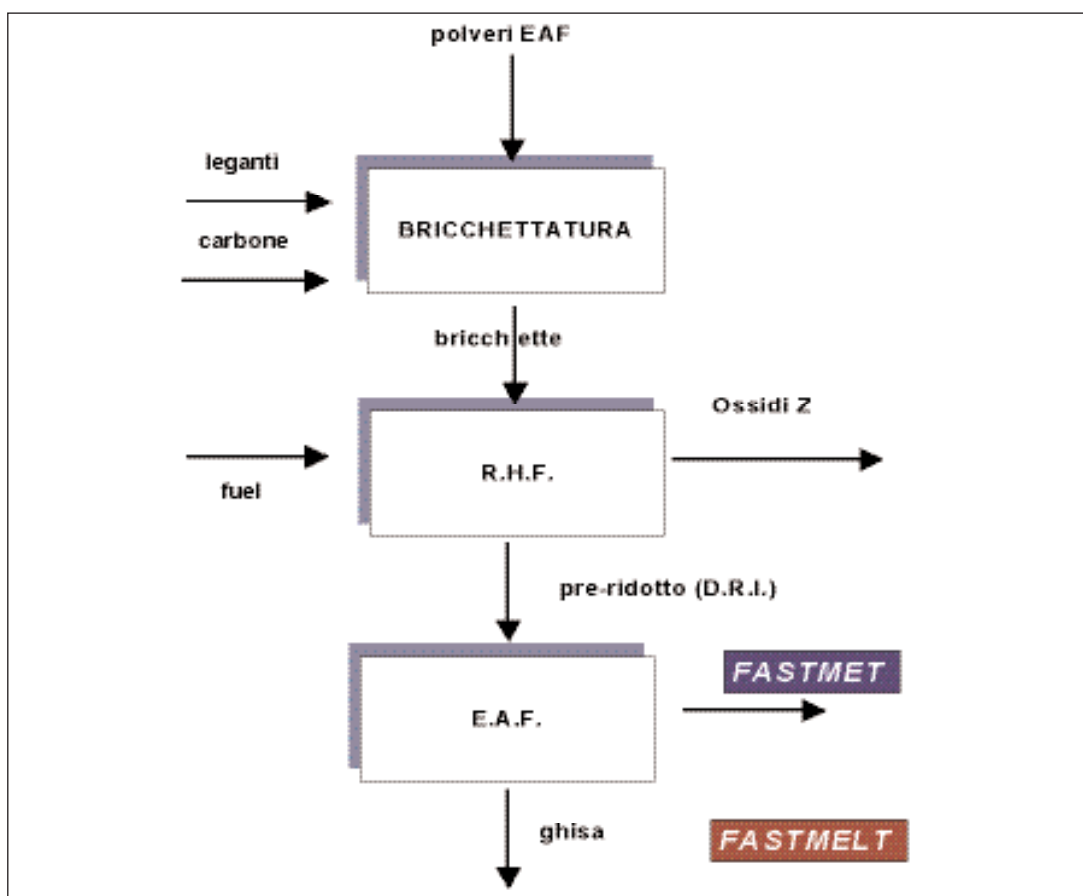


Fig. 4.6.13

4.6.1.2.b - DRylron

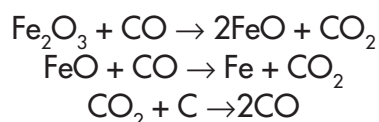
La versione del processo originario della Midland-Ross basato sull'impiego di un Rotary Hearth furnace sviluppata ed ingegnerizzata dalla Maumee Research & Engi-

neering Co. È nota sotto il nome di Drylron.

Il RHF è sostanzialmente un forno a tunnel che si sviluppa secondo una forma circolare anziché lineare. La suola del forno di forma anulare è mobile mentre la cappa del forno, appunto a forma di tunnel anch'esso di forma toroidale, a sezione quadrata, è fissa. La tenuta tra cappa e suola è assicurata da un sistema a guardia idraulica. Il RHF è schematizzato in figura 4.2.10.

Le polveri EAF, insieme con scaglie, altri ossidi di ferro eventualmente macinati e mescolati carbone fine, vengono trattate in modo da ottenere pellets verdi di dimensioni comprese tra 8 e 15 mm. Lungo le pareti sono disposti dei bruciatori alimentati con gasolio o gas naturale.

Le pellets, caricate sulla suola in singolo strato, presentano un rapido incremento di temperatura ($> 1100^{\circ}\text{C}$). La riduzione degli ossidi ferrosi avviene secondo le seguenti reazioni:



Reazioni simili hanno luogo anche tra ossido di carbonio e ossidi di zinco, piombo e cadmio. Allo stato vapore, i metalli formati si ossidano rapidamente: tali ossidi vengono raccolti nei filtri. La temperatura del forno è mantenuta a $1250\div 1300^{\circ}\text{C}$.

In queste condizioni con un tempo di residenza nel forno di circa 10 minuti si ottiene una volatilizzazione dello zinco superiore al 95%, e un grado di metallizzazione del DRI prodotto superiore al 90%.

Maumee Research & Engineering Co. dichiara che il range di scala possibile per un impianto basato sulla tecnologia Drylron. può variare da moduli da 20,000 t/a fino a 200,000 t/a, quindi il Drylron si pone anche tra le possibili soluzioni di impianti stand-alone con riciclo del preridotto all'acciaieria servita

4.6.1.2.c - AmeriSteel

La AmeriSteel opera dal 1997 un impianto situato a Jackson, Tennessee, in cui era anche operante un impianto idrometallurgico della M.R.T. (vedi Cap. 4.4). In tale impianto era stato realizzato anche un RHF i cui ossidi alimentavano il processo MRT. Il processo prevede la pellettizzazione delle polveri EAF di diversa provenienza e composizione, come ad es.:

Mill	Zn	Pb	Fe	K	Na	Ca	Mg	Cd	Moisture	Density
1	%	%	%	%	%	%	%	ppm	%	lb/cu ft
(1)	32,3	2,5	15,3	1,6	1,3	10,4	3,7	948	0,6	58
(2)	27,4	2,7	28,6	0,6	0,9	3,5	2,6	623	0,5	51
(3)	34,1	3,8	20,0	1,8	1,6	3,1	2,3	948	0,5	57
(4)	31,9	3,5	21,5	1,3	2,0	4,0	1,9	523	0,3	53

La carica pellettizzata è alimentata al RHF. Questo è equipaggiato con 24 bruciatori distribuiti in 6 zone a temperatura controllata. il controllo dei bruciatori è realizzato mediante regolazione del solo combustibile (gas naturale) con aria comburente fissa. L'ambiente del forno è in leggera depressione, regolata dalla prevalenza <del ventilatore di coda. Gli ossidi separati al bag house hanno una composizione del tipo:

Zn	As	Pb	Cd	Na	K	Cl	Fe	Cu	Mn	Moisture
%	ZnO	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	%
64,1	80,3	5,3	0,2	2,2	2,2	6,9	590	288	152	<1%
Ca	Mg	Al	Ba	Cr	Ni	Sn	Ti	Tl	V	Bulk
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Density
784	172	55	10	10	11	316	3	79	2	lb/cu ft
										47

Il basso tenore di ferro, calcio, alluminio, indica un buon controllo del possibile carry over della carica dal forno. Il preridotto ha una la composizione tipica :

Fe	Zn	Pb	Cd	Cu	Mn	Na	Al
%	%	%	%	%	%	%	%
33,15	11,65	1,68	0,01	0,37	2,67	1,18	0,73
K	Ca	Mg	Cr	V	Metallic	Met	
%	%	%	%	%	Fe %	%	
0,74	7,05	3,14	0,13	0,01	15,35	46,29	

Da cui si vede che il grado di metallizzazione è modesto. Il prodotto viene ricircolato al forno ad arco, in % modesta sulla carica totale (qualche %) senza problemi per la conduzione del forno.

4.6.1.2.d - Primus

Si tratta di una versione particolare del processo, nel senso che anziché un forno ad unica suola rotante, a forma anulare, come l'RHF, utilizza come apparecchiatura di processo un forno multipiano del tipo Wedge-Hershoff , a più suole ruotanti, molto utilizzato nella prima metà del '900 in processi metallurgici di arrostitimento di minerali solforati. Questa tecnologia è usata nel processo PRIMUS™, è riveste particolare interes-

se in quanto il processo è indirizzato all'ottenimento di un ossido di zinco particolarmente puro, cioè privo di alogeni e con basso contenuto di Pb e Cd, e quindi più facilmente utilizzabili nel processo elettrolitico di estrazione zinco.

Il vantaggio del forno multipiano rispetto all'RHF, sta nel fatto che esso si presta in particolare al controllo della temperatura e delle atmosfera di reazione piano per piano.

Per quanto riguarda il recupero del ferro non ci sono sostanziali differenze, anche qui si produce un preridotto che può essere trattato nell'ambito dello stesso impianto in un forno ad arco per la produzione di ghisa. Non si hanno molte notizie sul grado di industrializzazione dell'impianto e della tecnologia, nonchè sulla qualità dei prodotti.

In figura 4.6.14 è riportato uno schema di principio del forno a piani Primus

Conclusioni

Dalla rapida analisi delle tecnologie che impiegano o che hanno impiegato il forno RHF si osserva una sostanziale coincidenza dei processi e delle apparecchiature.

Il processo RHF consiste quindi in una sorta di trattamento preliminare delle polveri EAF che non produce prodotti commerciali, ma che produce prodotti intermedi sia di zinco che ferrosi che vengono poi finalizzati rispettivamente:

- In impianti primari di zinco.
- In acciaieria.

4.6.2 Le tecniche e gli impianti in fase di sviluppo o valutazione

Il quadro sinottico di figura 4.6.15 riassume i processi in fase di sviluppo. Tra questi troviamo un processo all'arco-plasma, il processo ILSERV/CSM, e tra altri processi termici di tipo intensivo il processo CONTOP (forno a ciclone) entrambi già considerati, non del tutto impropriamente, nel novero delle tecniche consolidate. Ulteriori sviluppi o nuovi impianti sono attesi nel campo dei processi RHF, particolarmente per il processo PRIMUS.

Tra i processi misti resta in fase di valutazione lo Hartford Steel, non tanto per lo stadio pirometallurgici (forno RHF) quanto per le attese conferme della qualità dell'ossido di zinco ricavato dallo stadio idrometallurgico)

4.6.3 Tecniche "dormienti"

Il quadro sinottico di figura 4.6.16 riassume i processi cosiddetti dormienti. Tra le tecnologie "dormienti" cioè che hanno concluso uno stadio di applicazione pilota o industriale e non sono state più riproposte troviamo alcuni processi idrometallurgici, tra i quali lo Zincex, e tra i processi termici il processo AUSMELT che comunque ha trovato una vasta applicazione industriale nel trattamento per fumigazione di altri residui zinco e piombo, nonché nel campo della metallurgia primaria del piombo.

Processi in fase di sviluppo e valutazione

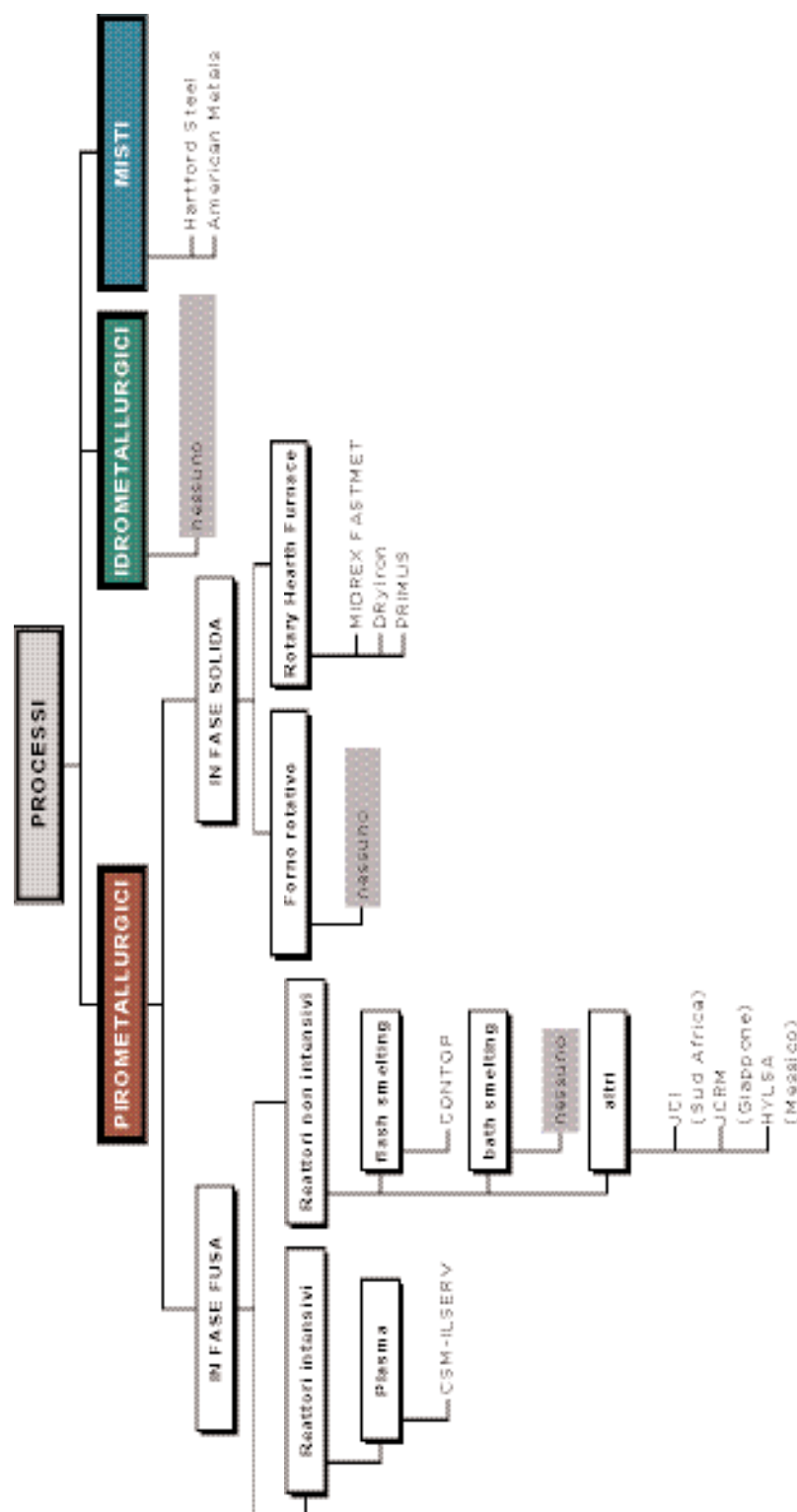


Fig. 4.6.15

Processi "Dormienti"

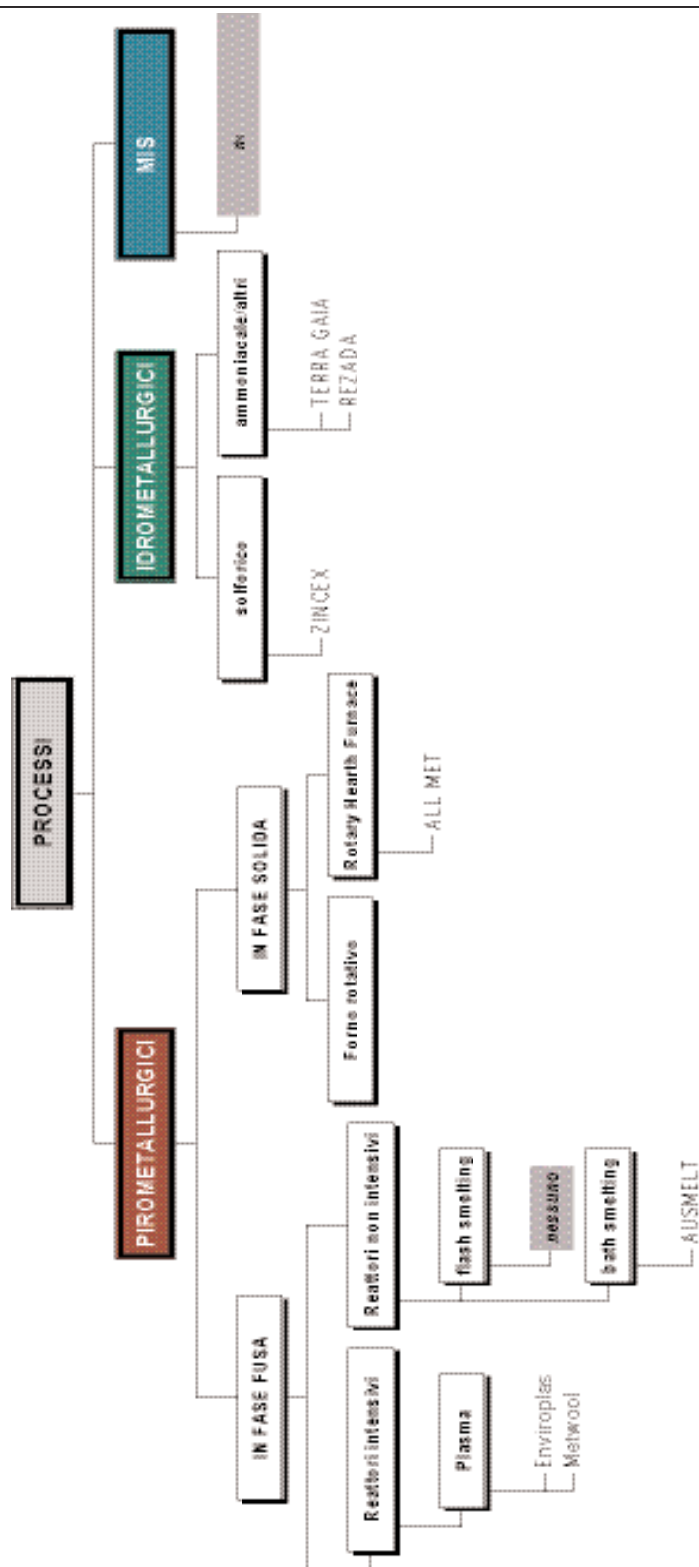


Fig. 4.6.16

4.6.4 Tecniche abbandonate

Il quadro sinottico di figura 4.6.17 riassume i processi abbandonati. Quasi tutti i processi al plasma risultano abbandonati, principalmente nell'ottica di un loro sostanziale insuccesso nell'approccio di reattore capace di produrre in una sola apparecchiatura e in unico stadio sia zinco commerciale che prodotti in ferro commerciali.

Tuttavia il processo potrebbe rivivere in condizioni particolari (bassi costi dell'energia elettrica) e qualora dimostrasse o confermasse la sua capacità di ottenere i prodotti ferrosi e scorie inerti. In tal caso se il processo venisse orientato alla produzione di ossidi di zinco intermedi (come ILSERV) potrebbe avere sufficienti chance, accoppiato con un processo idro idoneo al trattamento dell'ossido di Zn.

Tra gli idrometallurgici il processo M.R.T. risulta abbandonato in quanto tale, ma abbiamo già detto (par. 4.4.2.) che esso è stato sostanzialmente ripreso ed applicato dalla Hartford Steel.

Processi abbandonati

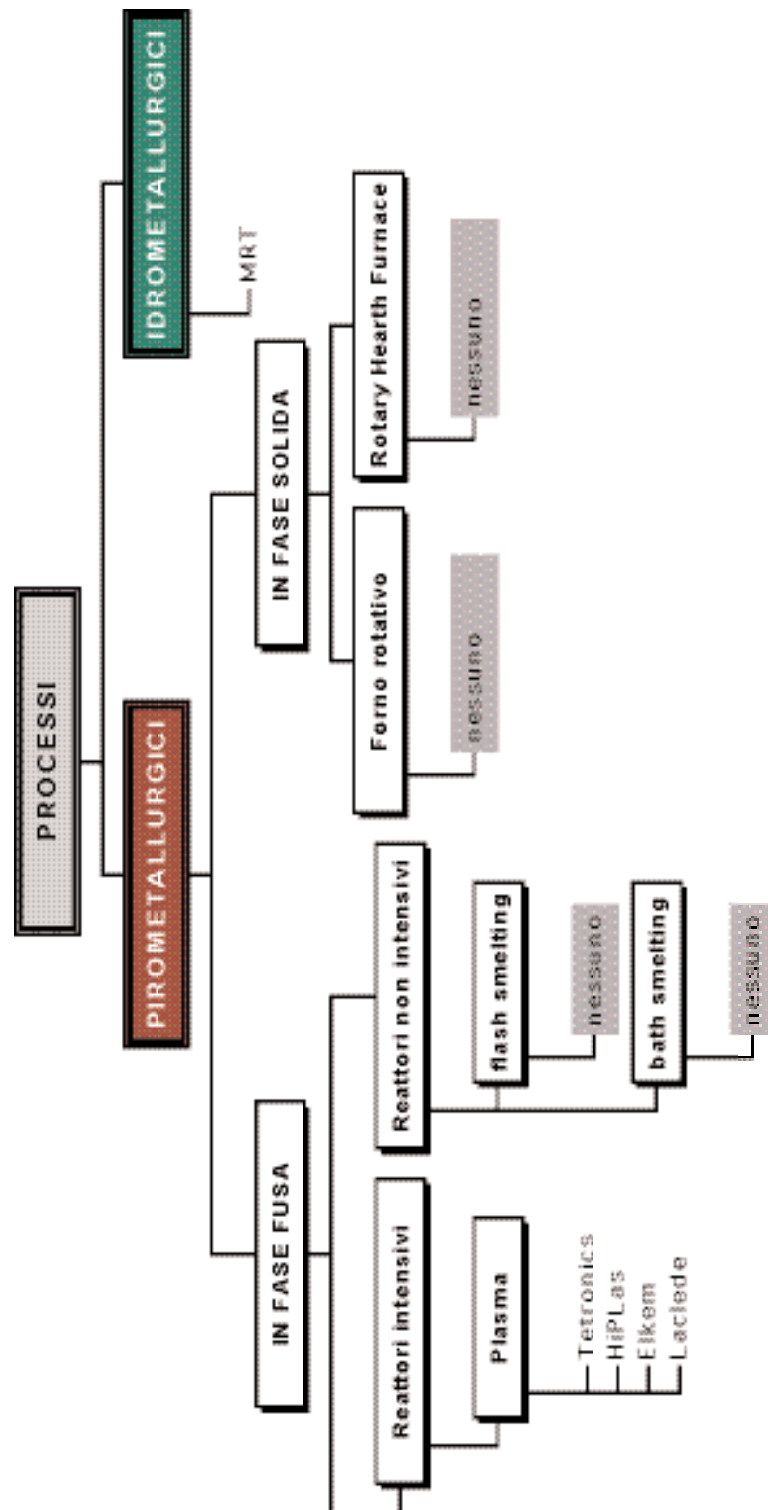


Fig. 4.6.17

4.7 LE TECNICHE E GLI IMPIANTI IDROMETALLURGICI

Passiamo ora a considerare le tecniche e gli impianti di tipo idrometallurgico. Secondo lo schema di fig. 4.6.16, essi sono sostanzialmente due e possono suddividersi in processi acidi o ammoniacali.

4.7.1 Le tecniche e gli impianti consolidati

4.7.1.1 Il processo ZINCEX

Background

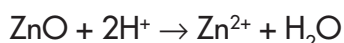
Il processo ZINCEX è stato sviluppato dalla Tecnicas Reunidas S.A. negli anni '70 e '80, ed ha avuto la sua prima applicazione su materiali secondari di zinco, quali principalmente ceneri e schiume ex zincatura.

Due realizzazioni industriali basate sul processo ZINCEX sono state costruite negli anni '80 in Spagna e in Portogallo aventi rispettivamente capacità di 8,000 e 11,000 t/a di zinco e alimentate con ceneri di zincatura. Il processo è stato testato a livello di pilota per una sua applicazione a polveri EAF e sono state pubblicate dagli Autori del processo descrizioni e valutazioni economiche della possibile applicazione industriale anche a questa alimentazione, sulla base di una capacità di progetto di 20,000 t/a di zinco prodotto (e quindi per un trattato di circa 80,000 t/a di polveri EAF), ma non ci sono state ulteriori realizzazioni, né tanto meno per impianti di trattamento di fumi di acciaieria.

Processo

Come già esposto a paragrafo 4.3.2, lo Zincex Modified Process combina una procedura di lisciviazione con una unità di estrazione con solvente e con uno stadio di elettrolisi (vedi diagramma 4.3.7.).

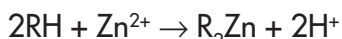
La materia prima secondaria contenente zinco è lisciviata a pressione atmosferica e ad una temperatura di circa 40°C, in condizioni di acidità finale blande. Lo zinco viene portato in soluzione:



e con esso altre impurezze. Dopo ispessimento dei fanghi, la liscivia è filtrata e viene successivamente purificata mediante precipitazione con calce e/o calcare per eliminare impurezze quali ferro e alluminio, passati in soluzione durante

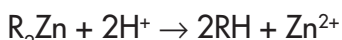
La soluzione contenente zinco, nonché impurezze quali metalli alcalini ed alcalino-terrosi (magnesio), nonché gli alogeni, è inviata ad uno stadio di estrazione con solvente dove essa è posta in contatto con una soluzione di Di-2-ethylhexyl phosphoric acid (DEHPA) in kerosene: lo zinco è così trasferito nella fase organica.

La quantità di acido generata nel raffinato acquoso è equivalente allo zinco estratto come deducibile dalla reazione:



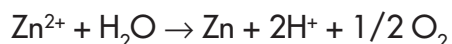
Il raffinato acquoso è quindi rinviato allo stadio di lisciviazione eccetto una piccola quantità che viene prima neutralizzata con calce e successivamente trattata effettuando una cementazione con polvere di zinco di cadmio, rame e metalli pesanti.

La soluzione organica è lavata con acqua e con una parte di elettrolita per rimuovere impurezze co-estratte o trascinate meccanicamente. L'organico viene quindi sottoposto a stripping



mettendolo in contatto con l'elettrolito esausto ricircolato dalla sala celle

L'elettrolita di alimentazione così ottenuto, dopo uno stadio di purificazione per rimozione del cadmio, co-estratto parzialmente insieme allo zinco, è inviato alle celle di elettrolisi dove in seguito alla reazione



viene depositato al catodo zinco SHG (99.99%). Lo schema fornito dalla Tecnicas Reunidas è riportato qui appresso nel grafico di figura 4.7.1. Come già ricordato al § 4.3.2., l'idea base è quella di estrarre selettivamente lo zinco da una liscivia derivata dall'attacco solforico dei fumi di acciaieria che sarebbe altrimenti intrattabile in un ciclo convenzionale di elettrolisi zinco.

Tuttavia l'apparente semplicità del processo nasconde complicazioni che richiedono stadi di processo aggiuntivi, dei quali citiamo i principali:

- la rigenerazione del solvente, prima di essere contattato con la liscivia zinco. La rigenerazione è in realtà una depurazione da ferro che come già ricordato, è comunque presente, nella sua forma trivalente, sia pure in piccole quantità nella liscivia e che viene estratto totalmente dal DEHPA, al quale anzi si fissa e non viene rimosso durante lo stadio di stripping zinco. In tali condizioni, senza alcun intervento, si avrebbe un progressivo build-up del ferro nel solvente, e si raggiungerebbe presto la saturazione del solvente con ferro che diventerebbe quindi inattivo: lo stadio di rigenerazione serve appunto, con particolari tecniche e reagenti ad eliminare il ferro dal solvente;
- varie correnti acquose da vari stadi dell'impianto debbono essere estratte dal circolante ed espulse dal ciclo per prevenire il build-up di impurezze: essendo tutte correnti contenenti zinco, si impone il recupero mediante neutralizzazione delle soluzioni con relativa precipitazione di un solfato basico di zinco che viene ricircolato alla fase di lisciviazione, e di gessi che vengono scartati dal ciclo

Comunque il principale lato negativo del processo resta la produzione di una quantità rilevante di residui di processo, parte provenienti dai valori di ferro non recuperati nella materia prima e parte dagli stessi reagenti (neutralizzanti) usati nel processo.

Dal bilancio di progetto fornito dalla stessa Tecnicas Reunidas per il trattamento di 121.000 t/a di fumi di acciaieria, con produzione di 20.000 t/a di zinco lingotti, risulta che vengono prodotti oltre 116.000 t/a di residui, nessuno dei quali riciclabile in acciaieria o comunque utilizzabile (vedi bilancio, schema di figura 4.7.2).

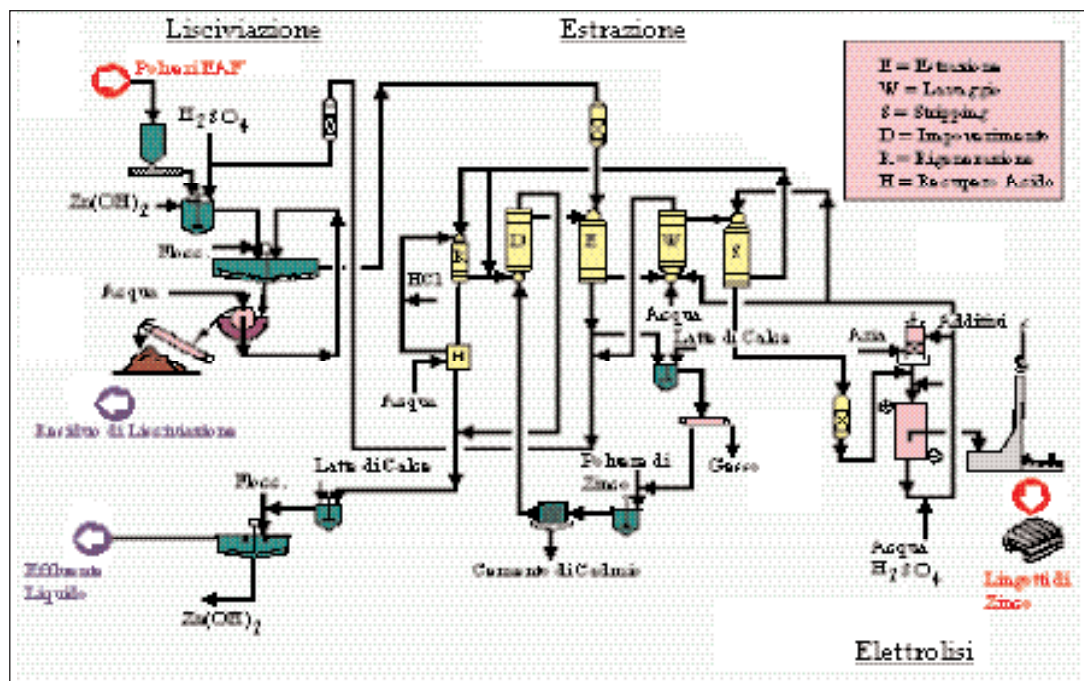


Fig. 4.7.1

Tale considerazione pone seri dubbi sulla efficacia del processo che, più o meno come succede per il Waelz, per 1 ton di polveri EAF trattate genera quasi altrettanto di rifiuti di diversa natura ma comunque da collocare in discarica.

Una parziale correzione di tale assetto del processo è stata introdotta da Tecnicas Reunidas, con la introduzione di alcune varianti di processo, da cui l'attuale denominazione di Zincex Modified Process.

La variante consiste in uno stadio di lisciviazione con salamoia cloridrica del residuo di lisciviazione, con relativa estrazione e finalizzazione di piombo e argento, come mostra il grafico di figura 4.7.3.

Ad una prima analisi non sembra che tale variante porti un decisiva miglioramento della performance del processo, in quanto:

- ❖ la riduzione del volume dei residui di lisciviazione non è così significativa, né l'estrazione del piombo, anche ammesso che sia quantitativa, porta ad un effettivo declassamento dei rifiuti, per es. a rifiuti non pericolosi
- ❖ gli economics del trattamento aggiuntivo sono alquanto dubbi, vista la modesta quantità di piombo (e il valore recuperato), mentre le quantità di argento estratte non dovrebbero essere importanti visto che l'Ag contenuto nei fumi di acciaieria non supera mai qualche decina di g/ton
- ❖ si ha naturalmente una ulteriore complicazione di impianto (investimenti, costi di esercizio)

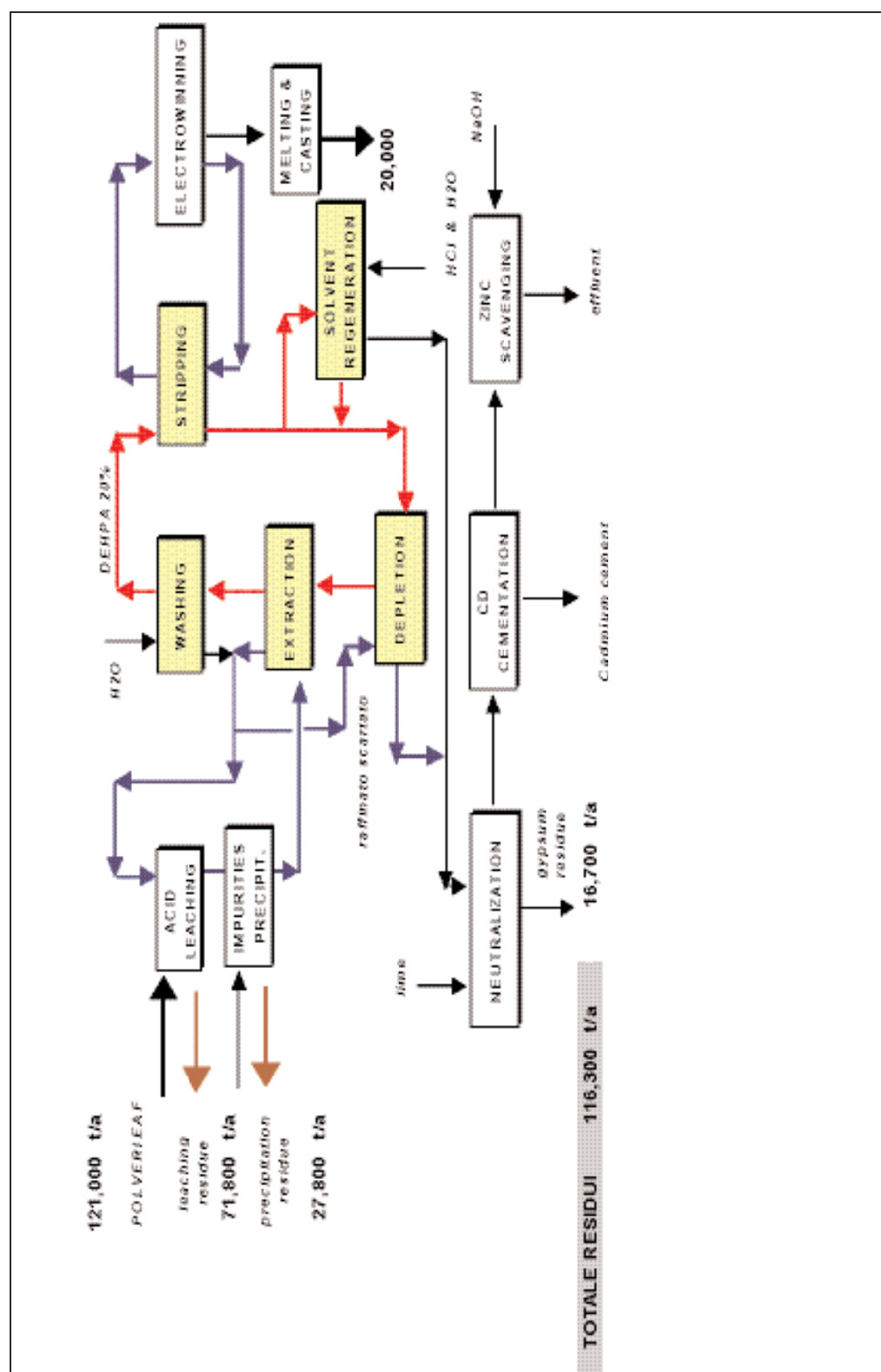


Fig. 4.7.2

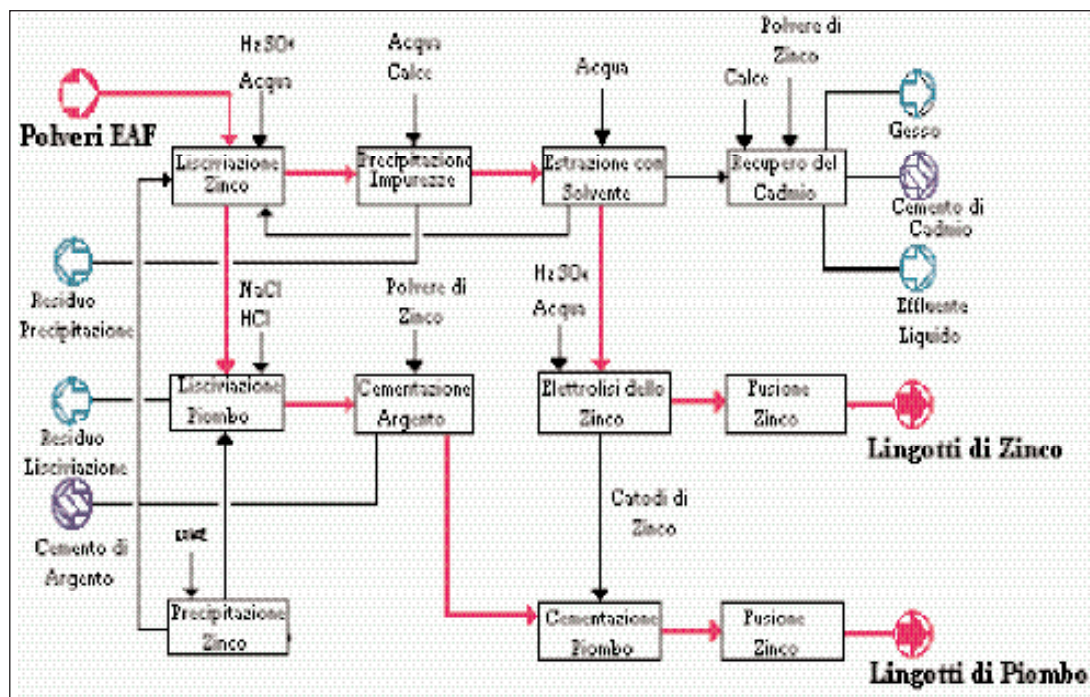


Fig. 4.7.3

4.7.1.2 L'impianto EZINEX

Background

La tecnologia EZINEX è stata sviluppata dalla Engitec Impianti ed è approdata alla costruzione di un impianto industriale nel 1996, impianto che fa parte integrante di una acciaieria, le Ferriere Nord di Osoppo, Udine. Nasce quindi come tipico impianto stand alone, avendo una capacità più o meno equilibrata con la produzione di fumi dell'acciaieria di cui è a servizio. Le Ferriere Nord hanno infatti una capacità massima di 800.000 t/a di acciaio, quindi al disopra della capacità media italiana, cui corrisponde in media una generazione di 12.000 t/a di fumi, e la targa dell'impianto Ezinex è appunto 12.000 t/a di fumi trattati, cui corrisponde l'estrazione di circa 2.000 t/a di zinco in catodi.

Si deve presupporre che il processo sia stato sufficientemente testato prima della realizzazione della unità industriale in quanto nella stessa localizzazione fin dal 1993 è stata installata ed esercita una unità pilota da 500 t/anno.

Si può ritenere che le due fondamentali motivazioni dell'impianto siano:

- ❖ la lontananza dell'acciaieria dall'impianto Waelz di Ponte Nossà
- ❖ la possibilità (dimostratasi poi inattesa) di riciclare i residui di lisciviazione in acciaieria

Il processo Ezinex appartiene a quella categoria di processi idrometallurgici dello zinco basati sulla lisciviazione diretta dei fumi EAF che utilizzano come mezzo lisciviante il cloruro ammonico, in virtù della selettività dell'attacco di tale reagente nei confronti dello zinco contenuto nelle polveri EAF.

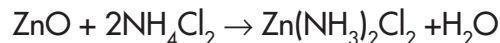
Il processo quindi è orientato, come il processo Zincex a non portare ferro in soluzione: questo comporta appunto come nel caso Zincex, alla perdita nel residuo di tutto lo zinco legato al ferro come ferrito (vedasi grafico 4.3.3. di par. 4.3.1.).

Risulta quindi evidente che la resa totale zinco non può superare l'80÷85% , dipendente, mente dal tenore in ferro delle polveri EAF.

Il processo Ezinex". si articola fundamentalmente in quattro unità di processo:

- ❖ lisciviazione delle polveri e separazione del residuo;
- ❖ purificazione dell'elettrolita mediante cementazione;
- ❖ elettrolisi;
- ❖ concentrazione e cristallizzazione.

Uno schema del processo è riportato in figura 4.7.4.. Le polveri EAF vengono inizialmente liscivate impiegando come soluzione di attacco l'elettrolita esausto costituito da cloruri di ammonio ed alcalini, nonché 10÷15 g/l di zinco. La principale reazione che ha luogo nel reattore di lisciviazione è:



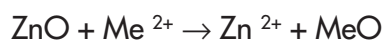
Metalli quali Cu, Cd, Ni, Ag reagiscono seguendo lo stesso meccanismo, mentre il piombo passa in soluzione grazie all'azione complessante degli ioni cloruro. Silice, ossidi di ferro e ferrito in questa prima fase non vengono dissolti. Il residuo proveniente dai filtri è quindi costituito principalmente da ossidi di ferro e ferrito di zinco. Perché il residuo possa essere riciclato al forno elettrico esso deve essere essiccato abbassando l'umidità al di sotto del 10%.

L'elettrolita circolante in impianto è quindi una soluzione acquosa del complesso cloro-ammoniacale $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

La soluzione contaminata da metalli pesanti, dissolti durante lo stadio di lisciviazione, viene sottoposta a cementazione utilizzando come agente cementante polvere di zinco.

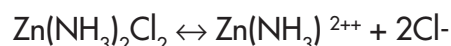
Da notare che a differenza di un elettrolita solforico l'elettrolita ammoniacale contiene anche Pb che viene solubilizzato durante la lisciviazione come PbCl_2 , nei limiti di solubilità del composto alla temperatura di reazione.

Nello stadio di purificazione, praticata con polvere di zinco, i metalli più nobili dello zinco vengono ridotti allo stato elementare, secondo la usuale reazione (schematica):



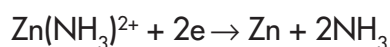
dove $Me = Cu, Cd, Pb, Ni, Ag$. Il cemento di piombo ottenuto è un prodotto vendibile]. La soluzione così purificata è inviata al successivo stadio di elettrolisi dove lo zinco metallico è depositato su catodi di titanio, mentre sugli anodi di grafite si scarica azoto derivante dalla ossidazione dell'ammoniaca libera.

Tenendo presente che il complesso cloro-ammoniacale $Zn(NH_3)_2Cl_2$ presente nell'elettrolito è fortemente dissociato secondo lo schema:

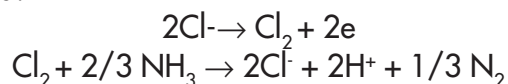


le reazioni che hanno luogo nelle celle di elettrolisi sono le seguenti:

❖ reazione catodica:



❖ reazione anodica:



cioè gli ioni cloruro in soluzione catalizzano la conversione dell'ammoniaca libera ad azoto

❖ reazione complessiva di cella:

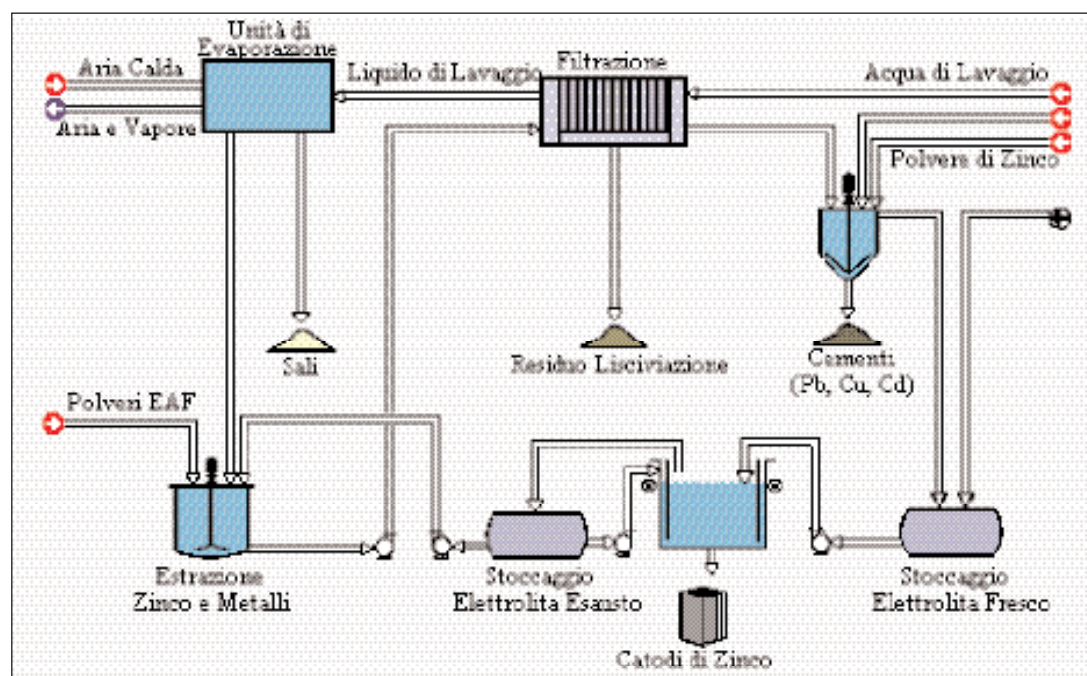


Fig. 4.7.4

Nel processo Ezinex" i metalli alcalini tendono a concentrarsi nell'elettrolita: per far fronte a tale problema si purifica l'elettrolita mediante un evaporatore che separa i sali mediante un processo di concentrazione e cristallizzazione. I sali provenienti dal cristallizzatore possono essere usati come fondenti nella fusione dell'alluminio secondario. In figura 4.8.1 è riportato lo schema di processo dell'impianto Ezinex:

Analisi punti di forza e debolezza del processo.

Confrontando la via cloro-ammoniacale con la via solforica, si può concludere che Nei cicli basati su un mezzo alcalino e/o cloridrico alcuni dei problemi della idrometallurgia dello zinco tradizionale perdono di importanza o si semplificano, appunto perché lo stadio finale di elettrolisi presenta caratteristiche e problematiche completamente diverse da quelle offerte dalla elettrolisi classica in mezzo solforico.

- Non sussiste più per esempio il problema cloruri (i cloruri sono addirittura un reagente), permane il problema dei metalli contenuti come impurezze in soluzione, in quanto dipendenti esclusivamente dalla scala elettrochimica degli elementi
- Rimane il problema dei metalli alcalini ed alcalino terrosi in quanto sempre per motivi di potenziale elettrochimico non vengono eliminati in elettrolisi e quindi si accumulano nelle soluzioni circolanti tra lisciviazione ed elettrolisi: a questo problema è dovuta la presenza di un bleed di soluzione cloridrica che viene sottoposta a concentrazione e cristallizzata come sali misti per mantenere il bilancio dei metalli alcalini in ciclo.
- Non è quanto sia importante il problema del fluoro in una elettrolisi in mezzo cloro-ammoniacale e su catodi di titanio
- La tecnologia dell'elettrolisi in mezzo cloro-ammonico è certamente molto meno matura di quella classica in mezzo solforico, quindi è lecito supporre che vari problemi e di diversa natura di quelli caratteristici della elettrolisi classica esistano e siano meno facilmente dominabili
- Rimane ovviamente il problema del residuo di lisciviazione che ammonta circa 750 kg per tonnellata di polveri EAF trattate e che, almeno nelle intenzioni iniziali, doveva essere riciclato in acciaieria

Evoluzione del processo Ezinex

Come già ricordato l'unità industriale Ezinex è stata avviata nel 1996: anche se non si hanno rapporti ufficiali sull'andamento delle operazioni al di là delle pubblicazioni degli autori del processo si possono intuire alcune difficoltà tecniche sulla qualità dello zinco depositato in elettrolisi e soprattutto sulla riciclabilità del residuo di lisciviazione al forno tanto da determinare una profonda modificazione concettuale del processo che da processo in un singolo stadio completamente idrometallurgico, si trasforma in un processo misto costituito da uno stadio termico (battezzato INDUTEC) di trattamento delle polveri EAF seguito dallo stadio idrometallurgico basato sulla tecnologia EZINEX:

Nella nuova versione del processo si rinuncia al riciclaggio dei residui di lisciviazione al forno ad arco dell'acciaieria.

Le polveri EAF sono trattate con aggiunte di riducente costituite da polvere di carbone in un forno ad induzione coreless dal quale si ricava ghisa e scoria (testata con il test acetico). Nel forno ad induzione si ha la volatilizzazione dello zinco e del piombo ricavando un ossido intermedio che viene alimentato alla unità idrometallurgica Ezinex.

I residui della lisciviazione cloridrica sono riciclati altresì al forno ad induzione.

La trasformazione del processo Ezinex da processo idrometallurgico a processo misto è illustrata schematicamente nel grafico di figura 4.7.5.

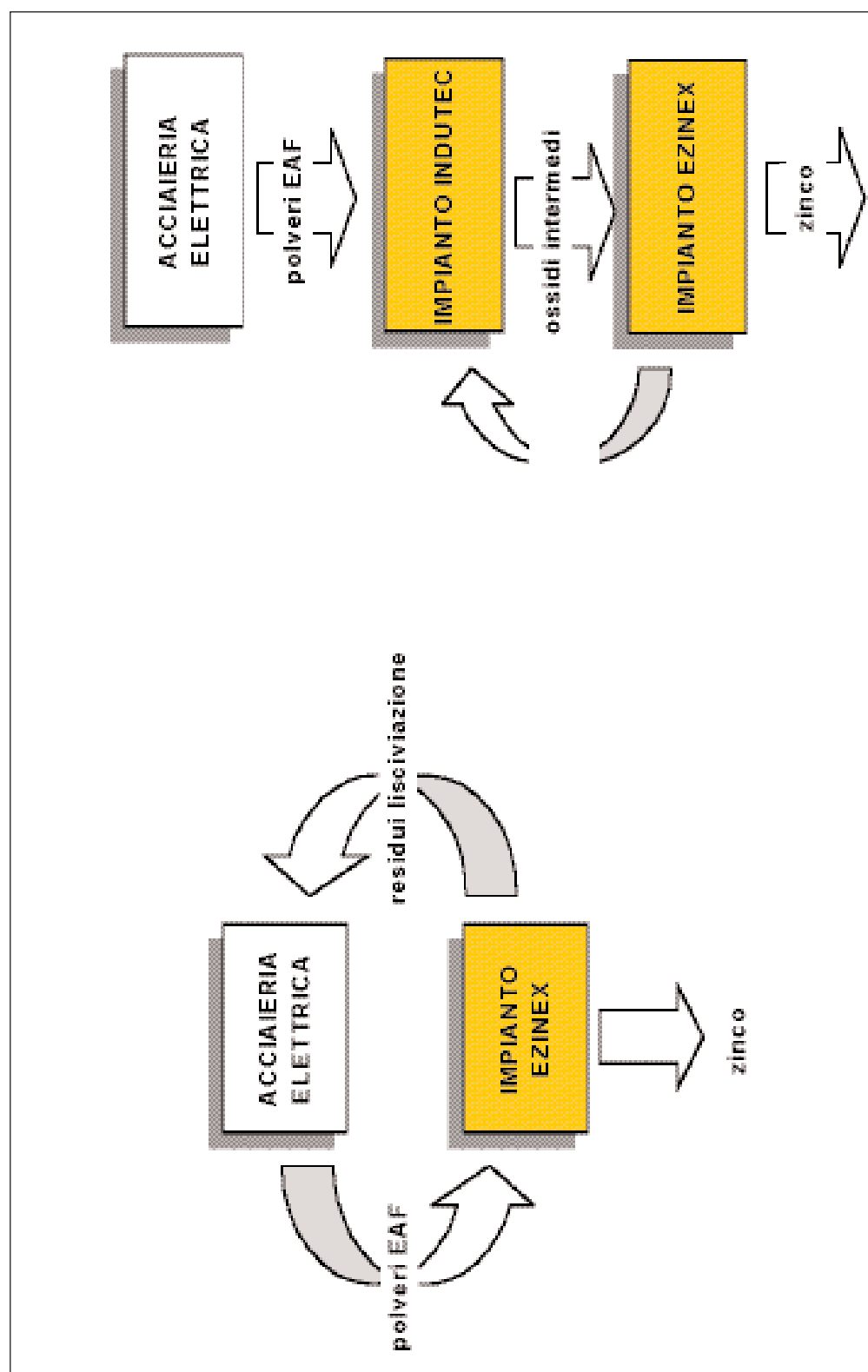
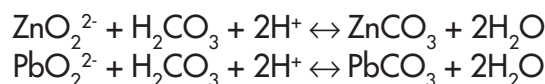


Fig. 4.7.5

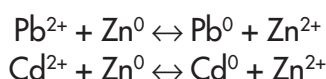
i cloruri sono rimossi dai cloruri metallici presenti nelle polveri mediante un lavaggio con acqua calda o fredda.

A causa dell'elevata alcalinità di tale lavaggio (pH=12.5) il piombo viene in piccola parte solubilizzato come ione piombato (PbO_2^{2-}) e lo zinco come ione zincato (ZnO_2^{2-}). La contaminazione imputabile alla piccola quantità di zinco e piombo passata in soluzione è eliminata precipitando Zn e Pb come carbonati:

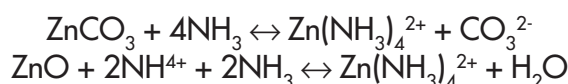


La fase successiva è quella di lisciviazione della calce eseguita con acido acetico: il suo scopo è solubilizzare Ca^{2+} . Per tale lisciviazione è stato scelto il sistema acetato a causa dell'affinità dell'acetato con gli ioni piombosi che vengono portati in soluzione insieme agli ioni Cd^{2+} .

Una prima cementazione con polvere di zinco ha proprio lo scopo di eliminare piombo e cadmio eventualmente presenti nella liscivia facendo avvenire le reazioni:



Nello stadio successivo l'aggiunta di acido solforico rigenera acido acetico e precipita gesso; se il piombo non è stato completamente rimosso nel precedente stadio di cementazione esso precipita come solfato rendendo il gesso un materiale pericoloso e compromettendo quindi la sua vendibilità [7]. Il sistema lisciviante $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3$ è poi utilizzato per estrarre lo zinco dal residuo solido proveniente dal processo di lisciviazione della calce. Le reazioni che hanno luogo sono le seguenti:



Lo zinco tuttavia è lisciviato in modo incompleto a causa della presenza del ferrito di zinco. Piombo e cadmio in parte solubilizzati devono essere necessariamente rimossi dalla soluzione mediante cementazione. La Tabella 4.7.1 fornisce un quadro sinottico dei risultati della lisciviazione.

Tabella 4.7.1

Risultati della lisciviazione dello zinco [7]

	Analisi (gpl o %)			
	Ca	Cd	Pb	Zn
Residuo lisciviazione calce	3,60%	0,0838%	3,27%	21,01%
Soluz. lisciviazione zinco	0,0065	0,137	0,136	29,45
Residui	3,91%	0,054%	3,76%	14,0%
Recupero	0	43,8	1,2	41,5

La successiva precipitazione dello zinco è realizzata effettuando uno stripping con vapore della liscivia:



$x\text{ZnCO}_3 \cdot y\text{Zn}(\text{OH})_2$ è facilmente filtrabile, mentre la soluzione impoverita in zinco (< 0.1 g/l) può essere scaricata o riciclata.

Il residuo solido proveniente dallo stadio di lisciviazione dello zinco è nuovamente lisciviato utilizzando l'acido acetico rigenerato proveniente dalla precipitazione del gesso: il fine di tale stadio del processo è quello di estrarre Zn, Pb, Cd e Ca ancora in parte presenti nel solido come carbonati. La soluzione ottenuta viene cementata con polvere di zinco per rimuovere piombo e cadmio prima di rinviare la soluzione allo stadio di lisciviazione della calce.

Lo stadio finale del processo è il lavaggio ed il trattamento con resina scambiatrice allo scopo di estrarre i residui metalli pesanti dalla soluzione di lavaggio. In tabella 4.6.2 sono mostrati i risultati dei test di tossicità EPA prima e dopo il post-trattamento con resina.

Tabella 4.7.2

Risultati (ppm) del test EPA di tossicità sul residuo del Clean-up prima e dopo il trattamento di scambio ionico

Campione	Cd	Cr	Pb	Zn
Residuo del Clean-up	< 0,1	< 0,1	7,6	37
Residuo del Clean-up (dopo scambio ionico)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	10,7
Limiti	0,226	0,387	0,107	0,5

Come evoluzione del processo ora descritto ne è stato studiato un altro: in esso le polveri EAF sono miscelate con una corrente di acido acetico, secondo lo schema di figura 4.7.7. nell'impasto liquido ha luogo l'estrazione di zinco, piombo, calcio, sodio,

potassio, magnesio, nonché sali di ferro (acetati).

Il residuo della lisciviazione è filtrato, lavato, pellettizzato e riciclato al forno ad arco elettrico da cui lo zinco ed il piombo ritornano nei fumi mentre è possibile ritrovare gli altri componenti nel fuso e nella scoria [8].

Il filtrato proveniente dal processo di lisciviazione è fatto reagire a temperatura ambiente con una corrente controllata di solfuro di idrogeno per precipitare quantitativamente zinco, piombo, cadmio e rame. La precipitazione del ferro può essere facilmente controllata in quanto esso precipita molto più lentamente degli altri metalli. Magnesio e calcio presenti nei solfuri precipitati non dovrebbero dare problemi in un convenzionale impianto per la produzione dello zinco dove i solfuri provenienti dal processo ora descritto costituiscono solo una piccola parte dell'alimentazione. I solfuri metallici, infatti, vengono recuperati per filtrazione dalla soluzione e, dopo lavaggio, venduti ad impianti convenzionali per la produzione dello zinco.

Il filtrato contenente cloruri ed acetati di calcio, magnesio, ferro, sodio e potassio è fatto reagire a temperatura ambiente con acido solforico allo scopo di far precipitare il calcio come gesso. Quest'ultimo recuperato per filtrazione e lavato al fine di allontanare tanto l'acido libero quanto gli elementi solubili si pensa possa essere facilmente vendibile [8].

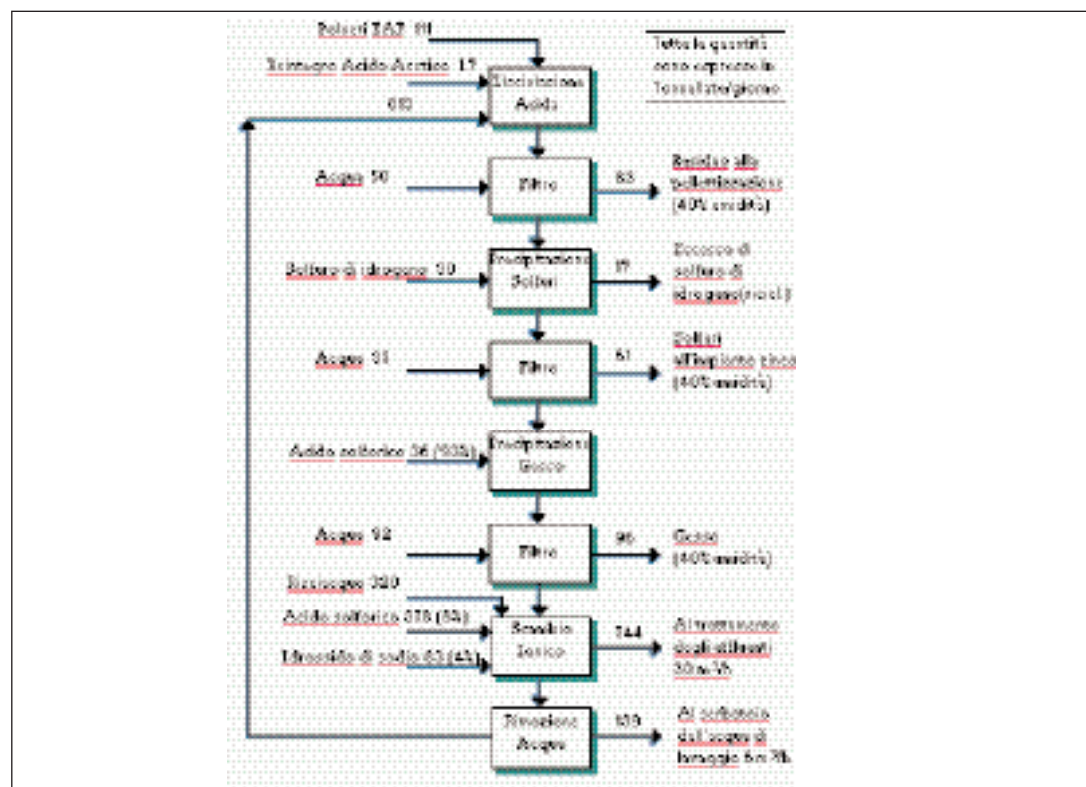


Fig. 4.7.7 - Schema di lisciviazione acida

4.7.2.2 - Processo SCEGI

Poiché un processo pirometallurgico risulta interessante solo se si ha nella polveri EAF una sufficiente quantità di zinco (> 16%) e poiché, d'altra parte, un processo idrometallurgico che prevede una lisciviazione alcalina non consente l'attacco del ferrite di zinco si è pensato di associare tali due vie: è nato così il processo SCEGI (brevetto francese n° 9402738) [9].

Come si può osservare in figura 4.7.8 le polveri EAF sono ridotte in un forno rotativo a 600°C mediante idrogeno; in questo stadio si formano vapor d'acqua ed una miscela di Fe, Fe₃O₄, ZnO, CaO, SiO₂, Pb. Nello stadio di riduzione hanno luogo le seguenti reazioni:

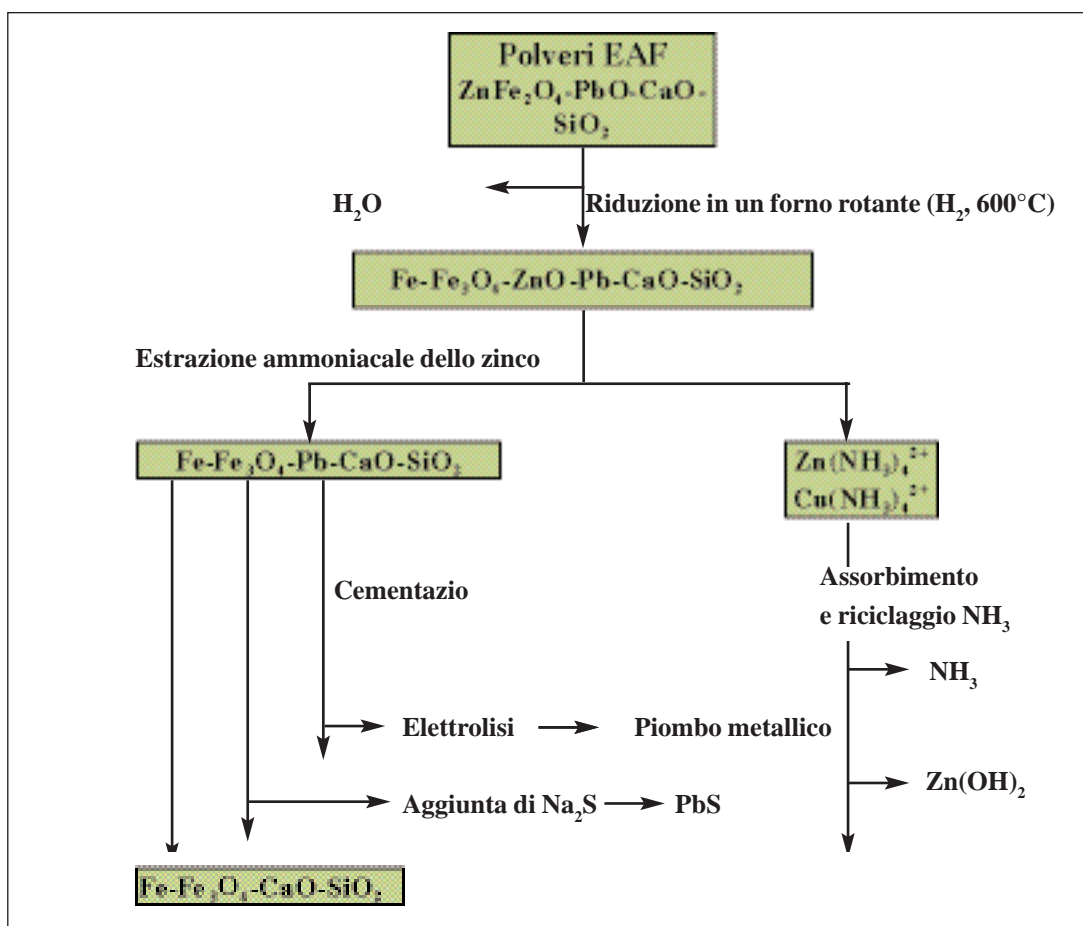
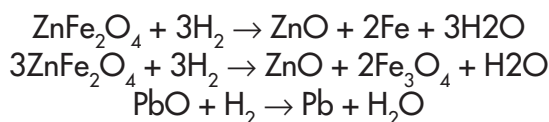
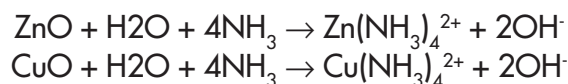
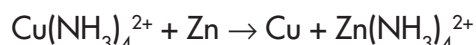


Fig. 4.7.8 - Schema del processo SCEGI

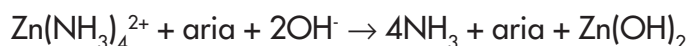
I materiali ridotti sono introdotti con una soluzione ammoniacale in un reattore di lisciviazione dove zinco e rame sono dissolti mediante una reazione di complessazione con ammoniaca:



Una successiva operazione di cementazione, realizzata additivando alla soluzione polvere di zinco, consente di rimuovere il rame in accordo con la reazione:



Dopo lo stripping dell'ammoniaca l'idrossido di zinco precipita:



L'ammoniaca è recuperata per effettuare un nuovo attacco, mentre l'idrossido di zinco viene calcinato per ottenere un ossido di elevata purezza che può essere utilizzato come pigmento nell'industria delle vernici o come catalizzatore nel processo di vulcanizzazione della gomma [9,10].

Il materiale residuo dallo stadio di estrazione ammoniacale dello zinco contiene ferro, ossido di ferro, calce e silice: esso viene calcinato per estrarre sali di ammonio ed ammoniaca. Il calcinato è miscelato con una soluzione diluita di ossido di sodio per separare il piombo che può essere ottenuto mediante elettrolisi sotto forma metallica o mediante aggiunta di solfuro di sodio come solfuro.

4.7.2.3 - Processo ANPA - Università di Roma "La Sapienza"

Nel 1996 l'ANPA ha avviato una collaborazione con l'Università "La Sapienza" di Roma al fine di studiare e mettere a punto, su impianto pilota da laboratorio, un processo idrometallurgico innovativo per il recupero dello zinco dalle polveri EAF [11,12]. Il processo selezionato è stato mutuato da quello in uso nell'industria metallurgica per la produzione dello zinco primario.

Uno schema semplificato del processo è riportato in figura 4.7.9.

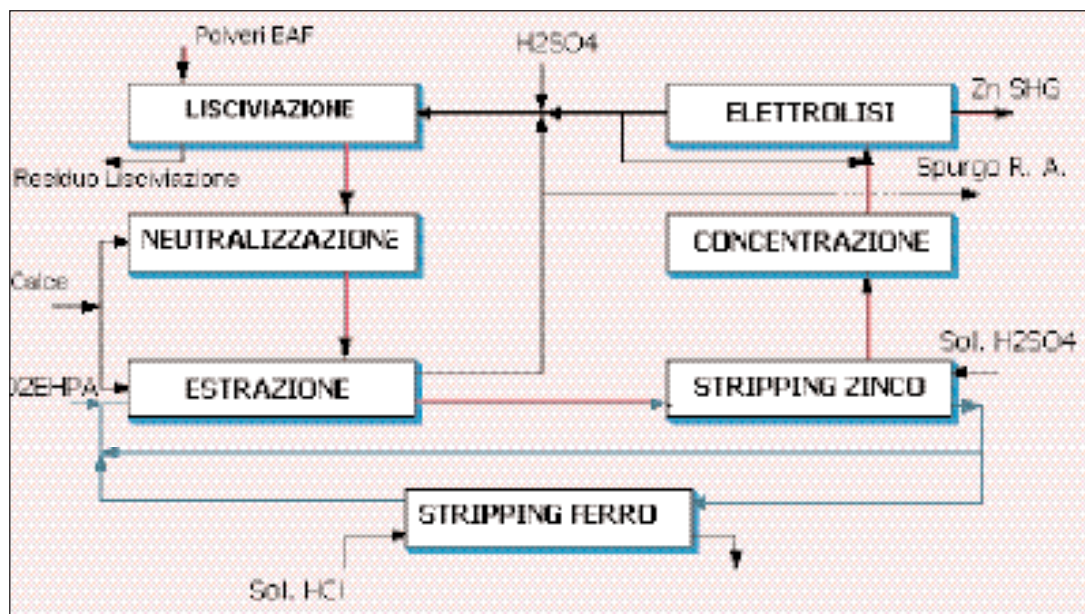


Fig. 4.7.9 - Schema a blocchi del processo ANPA/Università di ROMA

In tale processo le polveri EAF vengono inviate in un reattore e liscivate con una soluzione acquosa di acido solforico.

Dopo la separazione solido-liquido la liscivia viene neutralizzata con calce per ottenere, nella successiva estrazione con solvente, elevati rendimenti di estrazione dello zinco. I fanghi residui contengono ossidi di ferro, ferriti e solfato di piombo precipitato a causa della sua bassa solubilità; tali fanghi possono essere trattati per recuperare il piombo e quindi, contenendo essenzialmente ossidi di ferro, riciclati al forno elettrico.

La soluzione parzialmente neutralizzata viene inviata allo stadio di estrazione con solvente in cui, utilizzando D2EHPA 1 M in kerosene, si estraggono dalla liscivia ferro e zinco.

L'estratto organico subisce uno stripping dello zinco con una soluzione acida per H_2SO_4 . Il riestratto acquoso, dopo un trattamento con carboni attivi ed una concentrazione ottenuta mediante evaporazione, viene alimentato nelle celle di elettrolisi in cui al catodo viene depositato zinco SHG.

L'estratto organico si arricchisce progressivamente in ferro: quando gli ioni ferrici impegnano un numero di molecole di D2EHPA tale da impedire una efficiente estrazione dello zinco, si rende necessario uno stripping del ferro.

Poiché le molecole di ferro trivalente sono fortemente legate a quelle dell'estraente organico, per ottenere rendimenti di estrazione soddisfacenti sarebbe necessario utilizzare una soluzione acquosa di acido cloridrico molto concentrata. Tale soluzione, tuttavia, degraderebbe le molecole di solvente organico impedendone così il riutilizzo.

È stata, dunque, messa a punto una metodologia innovativa consistente nell'effettuare simultaneamente la riduzione del Fe(III) a Fe(II) e la riestrazione del Fe(II), facilmente realizzabile, con soluzione di acido solforico debolmente acida. Tale operazione viene condotta con rese elevate in un reattore in depressione utilizzando come riducente polvere di zinco metallico. I fanghi residui provenienti dalla lisciviazione contengono ossidi di ferro, ferriti e solfato di piombo precipitato a causa della sua bassa solubilità; tali fanghi possono essere trattati per recuperare il piombo e quindi, contenendo essenzialmente ossidi di ferro, ricircolati al forno elettrico. Per quanto concerne il recupero del piombo esso viene condotto convertendo in un primo step il solfato di piombo in carbonato di piombo con rese del 100% in tempi molto brevi. Dopo separazione liquido-solido il fango viene lisciviato con una soluzione di acido acetico che consente la dissoluzione del piombo come acetato. Una aggiunta di acido solforico alla liscivia così ottenuta permette di riottenere acido acetico, che può essere nuovamente riutilizzato, e di precipitare solfato di piombo che può essere quindi separato come solido.

Sulla base dei risultati ottenuti con tale processo si è visto che:

- Si ottengono elevati rendimenti di estrazione di piombo e zinco;
- l'eventuale presenza di alogenuri nelle polveri EAF non dà problemi per il recupero dello zinco;
- non c'è necessità di precipitare il ferro prima dello stadio di estrazione con solvente;
- è possibile produrre zinco SHG o solfato di zinco puro;
- quasi tutte le correnti di processo possono essere riciclate minimizzando così gli scarichi;

Lo studio del processo è stato condotto su impianto pilota da laboratorio. I risultati ottenuti, sia in termini di rese di processo sia di impatto sull'ambiente, ne hanno dimostrato la piena fattibilità. Rimane, come ultima fase, la necessità di studiarlo su un impianto pilota di tipo industriale allo scopo di valutarne anche la fattibilità economica.

4.7.2.4 - Processo MetWool

Questo processo pirometallurgico, sviluppato da Enviroscience Inc., prevede [3] mescolamento e bricchettaggio di polveri, altri effluenti solidi e fondenti. Le bricchette sono caricate in un forno a tino con coke come riducente. I prodotti spillati dal forno includono ghisa grigia e scoria a basso contenuto di ferro.

I gas provenienti dal forno vengono raffreddati e fatti passare attraverso un dispositivo di lavaggio dei gas in grado di recuperare zinco, piombo e cadmio come prodotto ossidato di zinco contenente piombo. Il processo sommariamente descritto è stato testato sia in laboratorio che su impianto pilota e sarà presto applicato su scala industriale.

4.7.2.5 - Processo Enviroplas

Il processo Enviroplas, sviluppato da Mintek in Sud Africa, prevede [3] una dealogenazione per via umida del materiale trattato; esso viene poi essiccato ed inviato, attraverso un elettrodo cavo di grafite, in un forno al plasma dove gli ossidi di zinco, piombo e cadmio vengono ridotti. I vapori vengono condensati in un condensatore a pioggia di piombo per produrre zinco metallico Prime Western. La scoria spillata dal forno viene smaltita.

Benché le prove su impianto pilota siano state completate problemi legati all'efficienza del condensatore richiedono ulteriori studi.

4.7.2.6 - Processo Cashman

Tale processo [3] sviluppato originariamente per il trattamento di minerali contenenti arsenico è stato adattato per trattare le polveri EAF e sta per essere venduto dall'American Metals Recovery Corp. In questo processo le polveri sono liscivate sotto pressione con una soluzione di cloruro di calcio per dissolvere lo zinco non legato come ferrito. La liscivia è quindi purificata effettuando una cementazione di piombo e cadmio con polvere di zinco. Mentre dalla soluzione purificata si precipita ossido di zinco puro, il fango proveniente dalla lisciviazione viene trattato per recuperare lo zinco residuo e per ferro in forma metallica e non metallica.

4.7.2.7 - Processo Rezada

Un consorzio di acciaierie francesi sta sviluppando il processo Rezada [3] operante per via umida. Tale tecnologia prevede una lisciviazione delle polveri con soda caustica calda per solubilizzare lo zinco non legato come spinello, il piombo e il cadmio. Dalla soluzione purificata mediante cementazione del piombo e del cadmio con polvere di zinco si ottiene polvere di zinco per elettrolisi. Il residuo di lisciviazione è riciclato al forno elettrico.

Completati i test di laboratorio, si sta costruendo in Francia un impianto pilota al fine di valutare ulteriormente il processo.

4.7.2.8 - Processo Terra Gaia

La Terra Gaia Environment Group sta sviluppando in Canada un processo idrometallurgico nel quale le polveri EAF sono liscivate sotto pressione con una soluzione acida di cloruro ferrico in presenza di ossigeno allo scopo di dissolvere tutto lo zinco, il cad-

mio e il piombo contenuti nelle polveri [3]. Lo zinco è precipitato come solfuro ZnS utilizzando H_2S , mentre il residuo di lisciviazione contenente principalmente ematite può essere riciclato in acciaieria. Il piombo può essere recuperato come cristalli di $PbCl_2$ o come PbS . La soluzione esausta viene trattata per rimuovere il ferro e rigenerata per essere rinviata allo stadio di lisciviazione.

4.8 BIBLIOGRAFIA

- [1] J. K. Pargeter, The Missing Link: Steelmaking By-Products to Useful Raw Materials, articolo presentato al congresso " Steel Mill Wastes and By-Products", Pittsburgh, 24-26 Giugno 1996.
- [2] A.D.Zunkel, Electric Arc Furnace Dust Management: a Review of Technologies, Iron and Steel Engineer, 33-38, marzo 1997.
- [3] S.E.James, C.O.Bounds, Recycling Lead and Cadmium, as well as Zinc, from EAF Dust, Lead-Zinc '90, Mackey e Prengaman, pp. 477-495, 1990.
- [4] C.O.Bounds, J.F.Pusateri, EAF Dust Processing in the Gas-Fired Flame Reactor Process, Lead-Zinc '90, T.S.Mackey e R.D.Prengaman, pp. 511-528, 1990
- [5] Tsukasa Furukawa, Recovering zinc and iron from EAF dust at Chiba Works, Newsteel, Giugno 1997.
- [6] D.B.Dreisinger, E.Peters, G.Morgan, The Hydrometallurgical Treatment of Carbon Steel Electric Arc Furnace Dusts by the UBC-Chaparral Process, Hydrometallurgy, 25, pp. 137-152, 1990.
- [7] E.C.Barrett e al., A Hydrometallurgical Process to Treat Carbon Steel Electric Arc Furnace Dust, Hydrometallurgy, 30, pp. 59-68, 1992.
- [8] J.M.Frada, New Treatment for Dust from Electrical Steelmaking Plants, , UN/ECE Seminar on the Processing, Utilization and Disposal of Waste in the Steel Industry, Balatonszéplak, Ungheria, 3-6 giugno 1996
- [9] F.Porter, Zinc Handbook, Marcel Dekker Inc., N.Y., pp. 587-591, 1991.
- [10] C. Lupi, D. Pilone e al., Processi Idrometallurgici per il Recupero dello Zinco a Monte e a Valle del Forno Elettrico ad Arco, articolo presentato al convegno CON.SIDER "Riutilizzo delle Polveri di Acciaieria", Brescia, 3 Ottobre 1997.
- [11] C. Lupi, D. Pilone e al., Il Ciclo dello Zinco nel Trattamento dei Rottami Ferrosi, La Metallurgia Italiana, Edimet, Marzo 1998, 23-26.