



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UTBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101997900570393</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>23/01/1997</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>23/07/1998</b>

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	09	B		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	25	C		

Titolo

PROCEDIMENTO PER IL TRATTAMENTO DI POLVERI METALLICHE IN MAGGIOR PARTE OSSIDATE DI SCARTO, PARTICOLARMENTE DI POLVERI DI ZINCATURA E/O FUMI DI ACCIAIERIA.

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:  
"Procedimento per il trattamento di polveri  
metalliche in maggior parte ossidate di scarto,  
particolarmente di polveri di zincatura e/o fumi di  
acciaiera".

Di: BISOL S.p.A., nazionalità italiana, Pieve di  
Soligo, Treviso

Inventori designati: Francesco BISOL

Depositata il: 23 GEN. 1997      TOP7A0000KS  
\* \* \*

La presente invenzione si riferisce ad un  
procedimento per il trattamento di polveri  
metalliche in maggior parte ossidate,  
particolarmente polveri di zincatura e/o fumi di  
acciaiera.

Uno scopo primario dell'invenzione è quello di  
fornire un procedimento economico che consenta il  
recupero pressoché totale dei metalli contenuti  
nelle polveri suddette, in forma di materiali  
riutilizzabili evitando o riducendo in modo  
sostanziale l'ottenimento di residui non  
riutilizzabili destinati allo stoccaggio in  
discarica.

Con il termine di polveri di zincatura, come  
utilizzate nella presente descrizione, si intende il

materiale ossidato proveniente dal trattamento delle ceneri di zincatura, che costituiscono un tipico sottoprodotto degli impianti di zincatura per immersione a caldo.

Una composizione esemplificativa delle polveri di zincatura è la seguente (percentuali in peso):  
zinco 50-70%, (in forma di ossido) di cui circa 5-10% sul peso totale della polvere è costituito da zinco metallico;  
ferro 0,5-0,8%;  
piombo 0,4-1,5%;  
rame 0,01-0,05%;  
alluminio 0,2-0,5%;  
stagno 0,01-0,03%;  
magnesio circa 0,05%  
cloro 3-10%;  
ammonio 1-5%.

Per "fumi di acciaieria" si intendono nella presente descrizione i fumi recuperabili da impianti di trattamento di rottami metallici. L'elevato contenuto di zinco di tali fumi ne rende desiderabile il recupero.

Attualmente sono abitualmente praticati i seguenti processi per il trattamento dei fumi di acciaieria e il recupero dello zinco.

Secondo un primo processo, i fumi di acciaieria tal quali, con tenore in zinco compreso tra il 15 e il 30%, vengono trattati con un processo elettrolitico basico, in cloruro di ammonio, il materiale lisciviato con  $NH_4OH$  e  $HCl$  permette per filtropressatura il recupero del ferro che, pellettizzato con polvere di carbone viene riciclato in acciaieria. La soluzione arricchita in zinco per via elettrolitica permette di ottenere uno zinco elettrolitico di scarsa qualità in quanto non è possibile precipitare le impurezze su una soluzione basica. I catodi prodotti con tenore in zinco compreso tra 87 e 92% trovano mercato soltanto in impianti che trattano rottami di zinco per la produzione di zinco secondario.

In un secondo processo dai fumi di acciaieria, trattati in forno con torcia al plasma, si produce una ghisa riciclabile nell'acciaieria e un ossido di zinco impuro che viene stoccato in discarica. Con questo metodo si riesce a produrre materiali utili per l'acciaieria e a ridurre i volumi da stoccare in discarica. Gli ossidi impuri che presentano il 30-35% del totale e che hanno un tenore di zinco superiore al 60% non trovano applicazione industriale e attualmente vengono stoccati in

discarica. Il contenuto in cloro infatti è penalizzante per questo materiale che, nonostante l'alto contenuto di zinco, non può essere trattato né negli impianti elettrolitici in acido solforico né in Imperial Smelting.

Detti ossidi potrebbero comunque trovare impiego, dopo lisciviazione in acqua in impianti Imperial Smelting, ma le acque di lisciviazione dovrebbero essere trattate in un impianto di depurazione con problemi non trascurabili.

In un terzo processo, sempre partendo dai fumi di acciaieria con tenore di zinco dal 15 al 30%, per mezzo del forno rotativo Waelz, a temperatura di 1.100°C circa, si ottiene un ossido di zinco impuro ricco di cloro e una scoria costituita da ferro e altri metalli che viene stoccata in discarica. Detto ossido, dopo lisciviazione in acqua, trova impiego negli impianti Imperial Smelting, mentre le acque di lisciviazione vanno trattate in un impianto di depurazione.

In pratica il primo processo sopracitato costituisce un passo avanti rispetto agli altri due processi in quanto si evita il collocamento di rifiuti in discarica. Fra i restanti due processi, il secondo raggiunge una maggiore riduzione dei

volumi da collocare in discarica e potrebbe arrivare alla riutilizzazione totale dei fumi se adottasse la lisciviazione degli ossidi, ma, in questo caso si dovrebbe ricorrere al trattamento delle acque di lisciviazione.

Allo scopo di risolvere o ridurre sostanzialmente i problemi di stoccaggio in discarica di residui non riutilizzabili, la presente invenzione ha per oggetto un procedimento atto al trattamento di polveri metalliche prevalentemente ossidate contenenti zinco, caratterizzato dal fatto che comprende:

- a) almeno uno stadio di lisciviazione con acido cloridrico o acido esausto da decapaggi in condizioni atte a causare la dissoluzione dei metalli contenuti nell'alimentazione;
- b) uno stadio di ossidazione effettuato sulla soluzione di lisciviazione atto ad ossidare il ferro allo stato trivalente per precipitarlo e separarlo per riciclarlo per esempio in acciaieria;
- c) uno stadio di cementazione delle impurezze, effettuato sulla soluzione proveniente dallo stadio b) previa separazione del ferro, detto stadio di cementazione essendo effettuato con addizione di polvere di zinco metallo e cloruro di rame in modo

tale da causare la precipitazione dei metalli più nobili dello zinco nella serie elettrochimica;

d) uno stadio di elettrolisi effettuata sulla soluzione proveniente dallo stadio c), previa separazione del residuo insolubile, per la produzione di zinco elettrolitico.

Ulteriori vantaggi e caratteristiche del procedimento secondo l'invenzione, risulteranno evidenti dalla descrizione dettagliata che segue effettuata con riferimento al disegno annesso in cui è riportato, a titolo di esempio non limitativo, un diagramma di flusso di un procedimento globale di trattamento.

Il materiale primario alimentato al processo di trattamento è costituito da polveri di zincatura, come precedentemente definite, indicate sul diagramma di flusso con A. Tali polveri, sono alimentate ad un primo stadio di lisciviazione 1 effettuato con l'impiego di acido cloridrico o acido esausto.

L'alimentazione allo stadio di lisciviazione può inoltre comprendere fumi di acciaieria, indicati con B e/o fumi di acciaieria prearricchiti B1.

Con il termine di fumi di acciaieria prearricchiti, si intendono comprendere fumi di

acciaieria pretrattati aventi un contenuto di zinco, espresso come ossido, tipicamente superiore a 40% in peso e preferibilmente di circa 50-65% in peso. Tale materiale, può essere ottenuto ad esempio sottoponendo i fumi di acciaieria tal quali, ad uno stadio di lisciviazione basica con idrossido di ammonio e acido cloridrico per portare in soluzione i metalli ad eccezione del ferro insolubile che viene separato e pellettizzato con polvere di carbone per essere inviato all'alimentazione delle acciaierie. La soluzione di lisciviazione basica, conseguentemente arricchita in zinco può essere alimentata allo stadio 1 di lisciviazione acida attuata in conformità con l'invenzione.

Analogamente, con il termine di fumi di acciaieria prearricchiti si intendono comprendere i prodotti risultanti da trattamento termico dei fumi di acciaieria tal quali, ad esempio con forno rotativo Waelz, o con trattamento con torcia al plasma.

Allo stadio di lisciviazione acida secondo l'invenzione possono altresì essere alimentati fanghi di flussaggio, che costituiscono un sottoprodotto dei procedimenti di zincatura a caldo. Tali fanghi, che contengono principalmente ferro, e

zinco in forma di idrossidi e cloruri, unitamente a cloruro di ammonio, derivano da un trattamento di ossidazione di residui di post-lavaggio dei materiali zincati.

Nel procedimento secondo l'invenzione tali fanghi di flussaggio D possono essere alimentati al primo stadio di lisciviazione 1 o preferibilmente, come indicato nel diagramma ad un secondo stadio di lisciviazione, indicato con 3 al quale è alimentato il residuo di lisciviazione del primo stadio, dopo essere stata sottoposta ad uno stadio di decantazione 2, unitamente all'acido cloridrico o all'acido esausto.

Nella forma preferita di attuazione, l'acido cloridrico utilizzato negli stadi di lisciviazione, è un acido cloridrico esausto proveniente dai bagni di decapaggio acido, particolarmente dal decapaggio effettuato preventivamente alla zincatura.

La lisciviazione acida nel primo stadio è preferibilmente effettuata ad un valore di pH compreso tra 1 e 4, preferibilmente 2, ad una temperatura compresa tra 40 e 90°C, preferibilmente a circa 80°C.

Il secondo stadio opzionale di lisciviazione 3, è preferibilmente effettuato ad un pH inferiore a 2,

ad una temperatura compresa tra 40 e 90°C, preferibilmente a circa 60°C.

Dal secondo stadio di lisciviazione 3, sono separati ed estratti i materiali insolubili, eventualmente presenti nell'alimentazione.

La soluzione di lisciviazione proveniente dagli stadi di lisciviazione acida, e particolarmente la soluzione proveniente dallo stadio di decantazione 2, che contiene zinco, ferro, e che può contenere inoltre minori quantità di altri metalli quali rame, stagno, piombo, cadmio, cromo, magnesio, manganese, nichel; cobalto e alluminio in forma di cloruri, è alimentata ad uno stadio 4 di ossidazione, effettuato utilizzando come agente ossidante per esempio ossigeno, aria compressa o acqua ossigenata. A tale stadio di ossidazione può essere altresì alimentato come agente ossidante per esempio cloro proveniente da un successivo stadio di elettrolisi acida, che sarà descritto nel seguito.

Allo stadio di alimentazione può essere altresì alimentata un'aliquota di fumi di acciaieria arricchiti B. L'ossidazione è effettuata in condizioni tali da ossidare il ferro allo stato trivalente e causarne la precipitazione. Il ferro precipitato è filtrato in uno stadio 5, ad esempio

mediante filtro pressa e sottoposto a calcinazione in uno stadio 8 per ottenere ossido ferrico che può essere alimentato come prodotto utile per le acciaierie.

La reazione di ossidazione può essere effettuata in due stadi; così ad esempio, a seguito del primo stadio 4 può essere effettuato un secondo stadio 6 di ossidazione a cui è alimentato per esempio ossigeno, aria compressa o acqua ossigenata. Al secondo stadio di ossidazione segue uno stadio 7 di filtrazione con eventuale riciclo del prodotto di ossidazione allo stadio 4.

Il reattore di ossidazione dello stadio 4 opera generalmente ad un pH compreso tra 1,5 e 3,5, preferibilmente a pH di circa di 2,5 con una temperatura compresa tra 40 e 90°C, preferibilmente con una temperatura di 80°C. Il secondo stadio di ossidazione 6, qualora attuato, opera generalmente ad un pH compreso tra 2,5 e 5, preferibilmente a pH 4,5 in condizioni di temperature analoghe a quelle del primo stadio di ossidazione 4.

Il flusso uscente dallo stadio di filtrazione 7, dal quale è stata rimosso il ferro presente nella soluzione di lisciviazione, è alimentato ad uno stadio di cementazione 9 al quale è alimentato

polvere di zinco, cloruro di rame ed eventualmente triossido di antimonio. La cementazione è effettuata per ottenere la precipitazione di impurezze metalliche indesiderabili nel successivo stadio di elettroestrazione dello zinco. Lo zinco in polvere è alimentato in questo stadio in quantità sufficiente a cementare le impurezze metalliche di metalli più nobili dello zinco nella scala elettrochimica, quali in particolare, piombo, stagno, cadmio, rame, nickel, cobalto e germanio. La reazione di cementazione è condotta ad un pH compreso tra 3,5 e 5,5 preferibilmente 4,5, ad una temperatura compresa tra 40 e 90°C preferibilmente a temperatura di circa 80°C. Il precipitato è filtrato in uno stadio 10 per dare cementi di rame contenente altresì piombo, stagno e cadmio, riutilizzabili.

La soluzione di cloruro di zinco purificata dalle impurezze, proveniente dallo stadio 10 con un tenore di zinco di circa 150 g/litro è inviata ad uno stadio di stoccaggio 11, raffreddata in 13 e poi alimentata ad uno stadio di elettrolisi acida 14 per la produzione di zinco elettrolitico di alta purezza (SHG). Le celle sono del tipo Hybinette a compartimento anodico e catodico separati con una

membrana in polipropilene o vetroresina. Il compartimento anodico è alimentato con un elettrolito di cloruro di zinco senza ammonio a pH compreso fra 1 e 2. Il livello nel reparto anodico è tenuto superiore a quello nel reparto catodico per evitare tutti i problemi connessi alla relazione del catalita in contatto con il cloro nascente all'anodo. L'elettrolisi è condotta da un pH compreso tra 1 e 4, preferibilmente a pH 2, temperatura compresa tra 30 e 50°C, preferibilmente a circa 40°C, con una densità di corrente compresa tra 100 e 2000 A/m<sup>2</sup>, preferibilmente compresa tra 200 e 400 A/m<sup>2</sup>. È stato riscontrato che il cloruro di ammonio ancora eventualmente presente nell'elettrolita, con concentrazione fino a circa 30-35 g/litro, non disturba il processo di elettrolisi e viene recuperato dalla purga dell'elettrolisi per cristallizzazione insieme a cloruro di zinco. Il cloruro di zinco e il cloruro di ammonio possono essere riutilizzati per la produzione di sali per la zincatura a caldo. Il materiale di purga dello stadio di elettrolisi è alimentato a successivi stadi 18 di evaporazione, 19 di cristallizzazione e 20 di centrifugazione per la produzione di cloruri di zinco e ammonio.

Dallo stadio di elettrolisi sono estratti catodi di zinco di purezza SHG che sono inviati a fusione per la produzione di zinco SHG in pani o grossi lingotti.

Il cloro prodotto alimenta un impianto 15 per la produzione di acido cloridrico di sintesi che può essere commercializzato o eventualmente utilizzato nello stadio di lisciviazione acida 3.

Eventualmente il cloro prodotto nello stadio di elettrolisi può essere in parte inviato allo stadio di ossidazione 4. In casi di necessità, il cloro prodotto può essere trattato con idrossido di sodio in uno stadio 16 per la produzione di ipoclorito di sodio.

L'elettrolito esausto dello stadio di elettrolisi è inviato ad uno stoccaggio 12 per essere miscelato nel successivo stadio 13 con la soluzione di cloruro di zinco purificata proveniente dal processo di cementazione 9 per essere riutilizzato nello stadio di elettrolisi.

Il procedimento secondo l'invenzione risulta particolarmente vantaggioso quando associato ad un impianto di zincatura a caldo, in modo da sfruttare gli acidi esausti di decapaggio come agenti di lisciviazione e permettendo così di trattare le

polveri di zincatura che costituiscono un sottoprodotto rilevante del processo di zincatura; il processo consente altresì di trattare i fanghi di flussaggio degli impianti di zincatura a caldo. Inoltre, come si è visto, il processo consente di trattare, unitamente ai sottoprodotti residui sopracitati anche fumi di acciaieria e particolarmente fumi di acciaieria arricchiti in zinco. Il processo secondo l'invenzione consente così di trattare i residui ottenuti dai processi noti di trattamento dei fumi di acciaieria evitando il loro smaltimento in discarica. Così, le soluzioni di lisciviazione basica dei processi di trattamento dei fumi di acciaieria sono alimentate allo stadio di lisciviazione acida 3 secondo l'invenzione. Analogamente gli ossidi impuri prodotti con torcia al plasma, a seguito del processo secondo l'invenzione di lisciviazione acida, purificazione ed elettrolisi in HCL, sono riutilizzati per produrre zinco ad elevata purezza; il processo globale non necessita di ulteriori impianti di depurazione in quanto è sostanzialmente esente da reflui.

Gli ossidi impuri prodotti con forno Waelz possono eventualmente direttamente essere impiegati

nel processo secondo l'invenzione e senza necessità di preventiva lisciviazione in acqua; di conseguenza non si pone il problema di effettuare un ulteriore trattamento di acque reflue.

Il processo secondo l'invenzione consente quindi di ottenere i seguenti prodotti:

zinco elettrolitico SHG

acido cloridrico di sintesi

ossido di ferro  $Fe_2O_3$  da calcinazione dell'idrossido;

cloruri di zinco e di ammonio e

cementi di rame.

Il magnesio, qualora presente nell'alimentazione, viene recuperato sotto forma di cloruro di magnesio per cristallizzazione insieme al cloruro di zinco e ammonio; il cromo, se presente nell'alimentazione, viene eliminato per coprecipitazione insieme a idrossido di ferro che per calcinazione viene trasformato in ossido di ferro commerciale.

Naturalmente, fermo restando il principio del trovato, i particolari di realizzazione potranno essere ampiamente variate rispetto a quanto descritto e illustrato a puro titolo di esempio non limitativo.

Nel seguito è riportata una legenda sintetica relativa al diagramma di flusso del disegno annesso.

MATERIE ALIMENTAZIONE

A. ceneri di zincatura

B. fumi di acciaieria

arricchiti

B1. prearricchimento

fumi di acciaieria

C. acido esausto

D. fanghi di flussaggio

PRODOTTI

I.  $Fe_2O_3$  alla acciaieria

II. cemento Pb/Sn/Cu/Cd

III. HCL di sintesi

IV. ipoclorito di sodio

V. Zn SHG in pani o grossi

lingotti

VI.  $ZnCl_2 + n NH_4Cl$

CICLO PRODUTTIVO

1. lisciviazione acida 1° stadio

2. decantazione

3. lisciviazione acida 2° stadio

4. reattore di ossidazione e precipitazione ferro 1° stadio

5. filtrazione

6. reattore di ossidazione e precipitazione ferro 2° stadio
7. filtrazione
8. calcinazione
9. cementazione impurezze
10. filtrazione
11. stoccaggio elettrolito purificato
12. stoccaggio elettrolito esausto
13. raffreddamento elettrolito
14. elettrolisi
15. impianto HCL
16. trattamento con NaOH
17. fusione
18. evaporazione
19. cristallizzazione
20. centrifuga

## RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per il trattamento polveri metalliche preferibilmente ossidate di scarto, particolarmente di polveri di zincatura e/o fumi di acciaieria caratterizzato dal fatto che comprende:

a) almeno uno stadio di lisciviazione acida con acido cloridrico o acido esausto in condizioni tali da portare in soluzione i metalli contenuti in dette polveri;

b) uno stadio di ossidazione effettuato sulla soluzione di lisciviazione atto a convertire e precipitare il ferro allo stato trivalente;

c) uno stadio di cementazione delle impurezze metalliche, effettuato sulla soluzione proveniente dallo stadio b, previa separazione del residuo insolubile; detto stadio di cementazione essendo effettuato con addizione di zinco in polvere e cloruro di rame ed eventualmente triossido di antimonio per ottenere la precipitazione dei metalli più nobili dello zinco nella scala elettrochimica;

d) uno stadio di elettrolisi effettuato sull'elettrolita proveniente dallo stadio di cementazione per la produzione di zinco elettrolitico e cloro gassoso.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1,

caratterizzato dal fatto che allo stadio di lisciviazione acida a) sono alimentate polveri di zincatura e fumi di acciaieria arricchiti in zinco, aventi un contenuto di zinco maggiore del 40% in peso.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 e 2, in cui l'acido di lisciviazione acida è acido cloridrico esausto proveniente da processi di decapaggio.

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 3, caratterizzato dal fatto che dette polveri di zincatura presentano un contenuto di zinco, espresso come ossido compreso tra 50 e 70% in peso.

5. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che detto stadio di lisciviazione acida è condotto a un pH compreso tra 1 e 4 e temperatura compresa tra 40 e 90°C.

6. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 5, caratterizzato dal fatto che la lisciviazione acida è effettuata in un primo e un secondo stadio, detto secondo stadio essendo effettuato a pH inferiore a 2.

7. Procedimento secondo una qualsiasi delle

rivendicazioni precedenti, in cui lo stadio di ossidazione effettuato mediante alimentazione di un ossidante scelto per esempio tra ossigeno, aria compressa e acqua ossigenata, cloro.

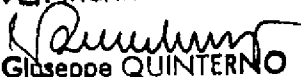
8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui il cloro eventualmente utilizzato come agente ossidante nello stadio di ossidazione è costituito dal cloro prodotto nello stadio di elettrolisi.

9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui il 1° stadio di ossidazione è effettuato ad un pH compreso tra 1,5 e 3,5 ad una temperatura compresa tra 40 e 90°C.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9, in cui l'ossidazione è effettuata in un secondo stadio ad un pH compreso tra 2,5 e 5, preferibilmente a pH di 4,5.

11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui lo stadio di cementazione è effettuato con addizione di zinco in polvere, cloruro di rame ed eventualmente triossido di antimonio, ad un pH compreso tra 3,5 e 5.

PER INCARICO

  
Ing. Giuseppe QUINTERNO  
N° Iscriz. ALBO 257  
(in proprio e per gli altri)

