



DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000031460
Data Deposito	15/12/2021
Data Pubblicazione	15/06/2023

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
С	21	В	3	02
-				
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo

Titolo

METODO PER PRODURRE UNA LEGA FERROSA IN UN FORNO METALLURGICO.

METODO PER PRODURRE UNA LEGA FERROSA IN UN FORNO METALLURGICO

Campo dell'invenzione

5

10

15

20

2.5

La presente invenzione è relativa ad un metodo per produrre una lega ferrosa in un forno metallurgico. In particolare, la presente invenzione si riferisce ad un metodo per produrre una lega ferrosa in un forno metallurgico caratterizzato da un ridotto impatto ambientale.

Fondamento dell'invenzione

Com'è noto, le leghe ferrose, ad esempio l'acciaio o la ghisa, sono prodotte a partire da materiali ferrosi, quali minerali metalliferi o rottami ferrosi, in forni metallurgici di varie tipologie (es. forni ad arco elettrico, altiforni, forni convertitori, ecc.). Nei forni metallurgici, i materiali ferrosi di partenza sono trattati ad elevata temperatura (circa 1300 - 2000 °C) sino ad ottenere una massa metallica fusa, che è successivamente affinata per ottenere la composizione chimica desiderata per la lega finale e quindi solidificata.

Nelle varie fasi del processo produttivo delle leghe ferrose, si impiegano fonti di carbonio (carbon sources), ossia materiali contenenti carbonio, con diverse funzioni, ad esempio come fonti di energia chimica (combustibili), agenti riducenti, agenti formatori di scoria schiumosa, etc..

Le fonti di carbonio più utilizzate sono di origine 30 fossile, quali ad esempio antracite, coke metallurgico,

coke di petrolio calcinato, char e grafite. Ad esempio, nel caso dei processi di produzione dell'acciaio in forno ad arco elettrico (Electric Arc Furnace - EAF), le fonti di carbonio sono caricate come combustibile insieme al materiale ferroso da fondere oppure sono iniettate durante la fase di fusione del materiale ferroso oppure ancora sono iniettate nel bagno di metallo fuso e nella scoria per ridurre gli ossidi di ferro e/o favorire la formazione di una scoria schiumosa così da aumentare l'efficienza energetica del processo, limitare il consumo degli elettrodi, proteggere il materiale refrattario del forno ed i pannelli raffreddati a circolazione forzata di acqua.

10

20

2.5

30

L'uso di materiali di origine fossile nei forni
15 metallurgici produce però un significativo impatto
ambientale a causa delle elevate quantità di emissioni
climalteranti, principalmente CO₂, generati
dall'ossidazione di questi materiali.

Per contenere l'impatto ambientale, nello stato della tecnica è noto impiegare materiali polimerici contenenti carbonio ottenuti dal recupero di rifiuti, quali plastica e gomma, in parziale sostituzione delle fonti di carbonio di origine fossile. I materiali polimerici, infatti, sono costituiti da lunghe catene polimeriche contenenti principalmente atomi di carbonio e idrogeno e possono quindi fornire energia termica durante il processo di fusione oppure svolgere la funzione di agenti riducenti del bagno di metallo fuso. L'uso di questi materiali ha inoltre il vantaggio di valorizzare rifiuti e scarti di processi industriali o

prodotti post-consumo.

10

15

20

2.5

30

I materiali polimerici sono spesso introdotti nei forni metallurgici sotto forma di una miscela fisica contenente, oltre al materiale polimerico, quantità variabili di fonti di carbonio tradizionali oppure di altri materiali generalmente impiegati nei processi metallurgici, quali ad esempio agenti scorificanti (calce, dolomite, etc.). La miscela è generalmente una miscela di polveri, granuli, pellet o unità suddivise di pezzatura più elevata.

È altresì noto introdurre i materiali polimerici nei forni metallurgici in forma di materiale composito, ossia in forma di agglomerati formati da una matrice costituita dal materiale polimerico in cui è disperso almeno un secondo materiale.

Ad esempio, US 5554207A descrive l'uso combinato di un polimero termoplastico insolubile in acqua con particolato metallico fine in un processo di produzione dell'acciaio in convertitore ad ossigeno o EAF. Il polimero termoplastico è preferibilmente un polimero proveniente dal recupero di rifiuti post-consumo, mentre il particolato metallico è ottenuto dalla filtrazione dei fumi di combustione del forno di fusione. I due materiali sono combinati insieme a caldo, ad esempio in un estrusore, per formare un prodotto agglomerato in cui il polimero termoplastico agisce da legante delle particelle metalliche. Il prodotto agglomerato, che viene aggiunto alla carica di rottami ferrosi usato, è quindi usato come veicolo per recuperare i valori metallici nel forno di fusione e per sfruttare il

materiale termoplastico come combustibile.

10

15

20

2.5

30

WO 2012/019216 descrive l'uso di un prodotto composito comprendente un materiale termoplastico ed un materiale contenente carbonio in processi ad alta temperatura, inclusi i processi forno EAF. in alternativa o in aggiunta al materiale contente carbonio, il prodotto composito può contenere materiale contenente metallo. Negli esempi di WO 2012/019216, il materiale composito è preparato tramite estrusione in forma di blocchi di massa relativamente elevata, dell'ordine di circa 3 kg. I blocchi possono essere usati in un processo di produzione dell'acciaio come combustibile ausiliario in aggiunta alla carica di rottame. In alternativa, il prodotto composito può essere impiegato come materiale da costruzione o materiale protettivo.

Ulteriori esempi di utilizzo di materiali polimerici provenienti dal riciclo di rifiuti o scarti di plastica in processi metallurgici sono descritti in WO2020/230177A1 e WO2020/188615A1.

Uno dei materiali polimerici utilizzati nei processi metallurgici è la frazione di materiale rimanente al termine dei processi di trattamento e selezione della plastica proveniente dalla raccolta differenziata dei rifiuti urbani (es. contenitori per cibi, bevande, detersivi, ecc.). Questa frazione è nota anche con il nome di Plasmix.

I suddetti processi di trattamento e selezione della plastica sono finalizzati principalmente al recupero di polietilene (PE), polipropilene (PP) e

polietilene tereftalato (PET), che possono essere riciclati in processi di produzione di nuovi manufatti in plastica. La frazione residua di materiale polimerico non recuperata, ossia il Plasmix, è costituito da una miscela di materiali polimerici avente ad esempio la seguente composizione percentuale in peso: 40-50% polietilene (PE), 20-30% polipropilene (PP), 10-20% polistirene (PS), 5-10% polietilene tereftalato (PET) e 2-4% PVC, oltre a quantità variabili di contaminanti (es. carta, metalli, vetro, pigmenti, ecc.).

10

15

20

L'uso del Plasmix in ambito metallurgico, tuttavia, presenta alcuni inconvenienti. Innanzitutto, il Plasmix è un materiale avente una composizione chimica molto eterogenea e poco costante a causa della varietà di rifiuti da cui è ricavato. Inoltre, esso è un materiale leggero e, prima di essere utilizzato, deve essere sottoposto a processi di densificazione e/o granulazione per facilitarne il trasporto, lo stoccaggio ed il dosaggio nei forni metallurgici. Il Plasmix, inoltre, 10 si sottopone a trattamenti termici densificazione o granulazione, deve essere riscaldato a temperature relativamente elevate a causa delle diverse temperature di fusione delle frazioni polimeriche che lo compongono.

Nello stato della tecnica è quindi sentita l'esigenza di individuare nuove soluzioni per contenere l'impatto ambientale causato dall'uso di fonti di carbonio fossile nei processi metallurgici.

In considerazione del suddetto stato della tecnica, 30 la Richiedente si è posta il problema di fornire un metodo di produzione di una lega ferrosa in un forno metallurgico in cui si alimenti un materiale alternativo a quelli noti nell'arte per sostituire, almeno parzialmente, le fonti di carbonio di origine fossile.

In particolare, uno scopo della presente invenzione è fornire un metodo di produzione di una lega ferrosa in un forno metallurgico in cui il suddetto materiale alternativo possa essere usato come agente riducente, agente formatore di scoria schiumosa, combustibile, agente ricarburante, agente disossidante oppure per conseguire una combinazione di uno o più di questi effetti.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è fornire un metodo di produzione di una lega ferrosa in cui il suddetto materiale alternativo possa essere vantaggiosamente impiegato come veicolo per introdurre in un forno metallurgico altri materiali, ad esempio materiali convenzionali necessari o utili al processo metallurgico.

20 Sommario dell'invenzione

5

10

15

2.5

30

La Richiedente ha ora trovato che i suddetti ed altri scopi, che saranno meglio illustrati nella descrizione che segue, possono essere raggiunti tramite un metodo per produrre una lega ferrosa in un forno metallurgico in cui si alimenta nel forno un materiale composito comprendente almeno polietilene e alluminio metallico.

Preferibilmente, il suddetto materiale composito deriva dal recupero di materiali di scarto o rifiuti post-consumo e/o post-industriali; in particolare, esso

comprende o è costituito dalla frazione residua di materiale dei processi di riciclo degli imballaggi multistrato in cartone. Gli imballaggi multistrato in cartone sono noti anche come "cartoni per bevande" (in inglese "beverages cartons") e sono commercializzati, ad esempio, dalle società Tetra Pak® e Elopak®. La suddetta frazione residua dei processi di riciclo degli imballaggi multistrato in cartone è nota anche come PolyAl o PE-Al.

10 Poiché la componente polimerica del composito PE-Al è formata principalmente da polietilene, ossia un polimero organico a base di carbonio e idrogeno, e la componente metallica è formata da alluminio, composito risulta particolarmente adatto all'impiego in 15 processi metallurgici per sfruttarne l'azione sia chimica riducente nei confronti degli ossidi di ferro, utilizzandolo cioè come agente riducente o formatore di sia il scoria schiumosa, potere calorifico, utilizzandolo come combustibile. Il composito inoltre, 20 grazie alla componente polimerica, può agire da fonte di che si discioglie nel bagno metallico, esercitando così un'azione ricarburante (recarburizing agent).

L'uso di questo composito, inoltre, presenta il vantaggio di non alterare significativamente la composizione chimica del bagno metallico fuso e quindi della lega. Infatti, l'alluminio metallico, dopo aver svolto la propria azione riducente nei confronti degli ossidi di ferro o azione disossidante (in inglese deoxydizing action) nei confronti dell'ossigeno gassoso

2.5

presente nel bagno di metallo fuso, migra verso la superficie del bagno dove è incorporato nello strato di flottante. L'alluminio metallico, scoria inoltre, durante il processo di fusione dà luogo a reazioni esotermiche, che possono contribuire migliorare il bilancio energetico del processo metallurgico.

5

10

Poiché il composito PE-Al deriva dal processo di trattamento degli imballaggi multistrato in cartone, esso può contenere residui di fibra cellulosica. Tali residui possono fungere da ulteriori agenti riducenti di origine biogenica, anche in questo caso senza modificare la composizione chimica del bagno metallico fuso.

Un ulteriore vantaggio del composito PE-Al deriva 15 dal fatto che la sua componente polimerica è formata quasi esclusivamente da polietilene, altre tipologie di polimeri essendo presenti in quantità marginali. La composizione chimica del composito risulta quindi omogenea. La composizione chimica del composito, 20 inoltre, è poco soggetta a variazioni per via della sostanziale uniformità di composizione degli imballaggi multistrato in cartone da cui deriva. La componente polimerica del composito, inoltre, presenta un punto di fusione relativamente basso, che ne facilita la 2.5 lavorabilità quando questo viene utilizzato per preparare materiali densificati o estrusi, contenenti eventualmente ulteriori componenti (es. biochar, calce viva, dolomite, etc.).

Inoltre, in considerazione dell'enorme quantità di 30 rifiuti di imballaggi multistrato in cartone prodotti

ogni anno nel mondo, il composito PE-Al è un materiale facilmente reperibile. Attualmente, nello stato della tecnica esso è destinato principalmente allo smaltimento discarica, al recupero energetico mediante incenerimento e per la fabbricazione di manufatti in materiale composito in parziale sostituzione di LDPE e HDPE vergine. È altresì noto trattare il PE-Al per recuperare l'alluminio mediante pirolisi contestuale recupero energetico del polietilene) oppure sottoporlo a processi di separazione selettiva con solvente per riciclare separatamente l'alluminio e il polietilene. L'uso del PE-Al in processi di produzione di leghe ferrose rappresenta pertanto una valida e innovativa opportunità di riciclo di questo materiale di scarto.

10

15

Pertanto, secondo un primo aspetto, la presente invenzione concerne un metodo per produrre una lega ferrosa comprendente le seguenti fasi:

- a. fondere una carica metallica ferrosa in un forno 20 metallurgico per ottenere una massa di metallo fuso;
 - b. alimentare in detto forno metallurgico, prima, durante e/o dopo la fase a, almeno un materiale composito comprendente:
- (i) 50% 97% in peso di una componente polimerica comprendente polietilene;
 - (ii) 3% 50% in peso di alluminio metallico;
 le suddette percentuali in peso essendo riferite al

peso complessivo della componente polimerica (i) e dell'alluminio metallico (ii).

In accordo con un secondo aspetto, la presente

invenzione concerne l'uso di un materiale composito comprendente:

- (i) 50% 97% in peso di una componente polimerica comprendente polietilene,
- (ii) 3% 50% in peso di alluminio metallico,

5

10

15

20

2.5

le suddette percentuali in peso essendo riferite al peso complessivo della componente polimerica (i) e dell'alluminio metallico (ii), in un processo di produzione di una lega ferrosa in un forno metallurgico, dove il suddetto materiale composito svolge una o più delle seguenti funzioni: agente riducente, agente formatore di scoria schiumosa, combustibile, agente ricarburante, agente disossidante o per svolgere una combinazione di dette funzioni.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

Il materiale composito utilizzabile ai fini della presente invenzione comprende una componente polimerica ed una componente metallica.

La componente polimerica comprende oppure consiste essenzialmente di polietilene. Preferibilmente, il polietilene è polietilene a bassa densità (LDPE).

La componente polimerica può comprendere anche altri polimeri, quali ad esempio polietilene ad alta densità (HDPE), polipropilene, polietilene tereftalato, poliammidi. Preferibilmente, i polimeri diversi dal polietilene sono presenti in una quantità complessiva non superiore a 15% in peso della componente polimerica, più preferibilmente non superiore a 10% in peso, ancora più preferibilmente non superiore a 5% in peso.

In una forma di realizzazione, la componente

polimerica comprende polietilene in quantità uguale o superiore a 85% in peso rispetto al peso della componente polimerica, preferibilmente in quantità uguale o superiore a 90% in peso, ancora più preferibilmente in quantità uguale o superiore a 95% in peso.

Preferibilmente, la componente polimerica è presente nel materiale composito in una quantità uguale o superiore a 60% in peso rispetto al peso complessivo della componente polimerica (i) e dell'alluminio metallico (ii), più preferibilmente nell'intervallo 70% - 95% in peso, ancora più preferibilmente nell'intervallo 75% - 90% in peso.

5

15

20

2.5

30

La componente metallica del materiale composito comprende o consiste essenzialmente di alluminio metallico.

L'alluminio metallico è presente nel materiale composito in una quantità uguale o inferiore a 40% in peso rispetto al peso complessivo della componente polimerica (i) e dell'alluminio metallico (ii). Preferibilmente, il materiale composito comprende alluminio metallico in una quantità nell'intervallo 5% - 30% in peso rispetto al peso complessivo della componente polimerica (i) e dell'alluminio metallico (ii), più preferibilmente nell'intervallo 10% - 25% in peso.

Il materiale composito può comprendere anche fibre cellulosiche, che possono derivare ad esempio dall'incompleta separazione della componente cellulosica dalla plastica e dall'alluminio durante il processo di riciclo degli imballaggi multistrato in cartone.

Generalmente, le fibre cellulosiche sono presenti nel materiale composito in una quantità non superiore al 20% in peso rispetto al peso complessivo della componente dell'alluminio е metallico, polimerica preferibilmente in una quantità non superiore al 10%, preferibilmente in più una quantità nell'intervallo 0,5% - 5% in peso. In una forma di realizzazione, le fibre cellulosiche sono presenti nel materiale composito in una quantità inferiore al 2% in peso rispetto al peso del materiale composito, più preferibilmente in una quantità inferiore all'1% in peso.

10

15

20

2.5

30

Il materiale composito può comprendere anche acqua. Preferibilmente, il materiale composito comprende acqua in una quantità uguale o inferiore a 5% in peso rispetto al peso complessivo della componente polimerica (i) e dell'alluminio metallico (ii), più preferibilmente in una quantità nell'intervallo 0,5% - 5% in peso.

Preferibilmente, il peso totale della componente polimerica (i) e dell'alluminio metallico (ii) nel materiale composito è uguale o superiore a 10% in peso rispetto al peso del materiale composito, più preferibilmente nell'intervallo 25% - 100% in peso, ancora più preferibilmente nell'intervallo 60% - 100% in peso.

Ai fini della presente invenzione, il materiale composito può essere impiegato in forma di unità suddivise aventi dimensioni, forma e peso variabili secondo le esigenze specifiche del processo metallurgico in cui è utilizzato.

In una forma di realizzazione, il materiale composito è in forma granulare. Con il termine "granulare", si intende che i componenti del materiale composito sono fra loro aggregati a formare unità 5 suddivise (granuli). I granuli possono essere di forma e dimensione molto variabili. I granuli possono essere ad esempio in forma di foglia (flake), pellet, compatti, cilindri, sfere o aggregati di altra forma, irregolare. Preferibilmente, i granuli hanno 10 dimensione massima pari al massimo а 20 più preferibilmente pari al massimo a 10 mm, ancora più preferibilmente pari al massimo a 5 mm. Ai fini della presente invenzione, ciò significa che i granuli possono passare attraverso un setaccio a maglie quadrate di lato, 15 rispettivamente, 20 mm, preferibilmente 10 mm, preferibilmente 5 mm.

Ai fini della presente invenzione, con l'espressione "una dimensione massima" si intende una dimensione caratteristica del granulo, quale diametro, lunghezza, larghezza o spessore, la cui estensione è massima rispetto alle altre dimensioni.

20

2.5

30

Pur non essendo esclusa la possibilità che il materiale composito sia ottenuto, almeno in parte da materiale vergine, come detto, esso è preferibilmente ottenuto da un trattamento di riciclo di materiali di scarto o rifiuti. Più preferibilmente, il materiale composito comprende o è formato dalla frazione di materiale che residua al termine di un processo di separazione (riciclo) delle fibre cellulosiche dagli imballaggi multistrato in cartone. Alternativamente, il

materiale composito può essere derivato da tale frazione a seguito di ulteriori trattamenti.

I processi di riciclo che producono un materiale composito del tipo utilizzabile ai fini della presente invenzione sono noti all'esperto del ramo. Processi di riciclo degli imballaggi multistrato in cartone da cui si ottiene un materiale composito PE-Al utilizzabile in accordo con la presente invenzione sono descritti, ad esempio, in EP 0570757 Al e WO 2009/141796 Al.

10 Com'è noto, gli imballaggi multistrato in cartone, in particolare quelli per contenere liquidi alimentari (es. latte, succhi di frutta, acqua, vino, etc.), substrato di di comprendono un cartone fibre cellulosiche sul quale sono laminati uno o più film 15 polimerici e, nel caso di imballaggi asettici, almeno un foglio di alluminio che funge da barriera impermeabile alla luce e ai gas. I film polimerici sono generalmente film di polietilene a bassa densità (LDPE) poli(etilene-co-acido metacrilico), quest'ultimo avendo 20 la funzione di far aderire i film di LDPE al foglio di alluminio. Gli imballaggi contengono inoltre elementi di chiusura (es. tappi e dispenser) generalmente realizzati in polietilene ad alta densità (HDPE).

Gli imballaggi provenienti ad esempio dalla raccolta differenziata dei rifiuti urbani sono sottoposti a processi di riciclo per recuperare principalmente la fibra cellulosica, che rappresenta circa il 70% - 75% del peso dell'imballaggio. La parte rimanente dell'imballaggio è costituita per circa il 20% - 25% in peso da polietilene e per il 3% - 5% in peso da

2.5

alluminio.

5

10

15

20

2.5

30

In accordo con il processo descritto in EP 0570757 Al, ad esempio, il recupero delle fibre cellulosiche può essere condotto tramite trattamento in acqua degli imballaggi di cartone con mulini spappolatori, ad esempio del tipo utilizzato nell'industria cartaria (hydrapulper). Da questo trattamento in acqua origina una dispersione acquosa (slurry) contenente le fibre cellulosiche ed un residuo solido comprendente una frazione di materiale polimerico libero, una frazione di materiale composito comprendente materiale polimerico e alluminio e una frazione di materiali contaminanti (es. vetro, sabbia, fibre cellulosiche residue, metalli, etc.), il residuo solido essendo in sospensione nella dispersione acquosa.

Le fibre cellulosiche, una volta separate dalla dispersione, sono impiegate nuovamente nei cicli di produzione di carta e cartone. La frazione di materiale polimerico libero (ossia, che non forma un composito con l'alluminio), una volta separata dal residuo solido, è ottenuta in forma sostanzialmente pura e quindi idonea per essere riciclata in processi di produzione di nuovi manufatti in plastica, inclusi film polimerici per la realizzazione di nuovi imballaggi multistrato in cartone.

La restante parte di residuo solido è sottoposta a ulteriori trattamenti, ad esempio lavaggio con acqua e di sedimentazione, per separare i contaminanti residui e recuperare la frazione di materiale composito. Il materiale composito, che è formato sostanzialmente da

una miscela di materiale polimerico (principalmente LDPE e HDPE) e alluminio metallico, è ottenuto generalmente in forma di frammenti sottili, ad esempio di dimensioni $10-30~\mathrm{mm}~\mathrm{x}~10-30~\mathrm{mm}$.

Per favorirne la movimentazione e l'utilizzo nei processi metallurgici, il materiale composito può essere vantaggiosamente sottoposto a processi di compattazione meccanica, densificazione, plastificazione e granulazione, così da ottenere ad esempio un materiale in forma idonea all'alimentazione in un forno metallurgico (es. zolle, bricchette, pellet, granuli, polveri, ecc.).

La densificazione, plastificazione e granulazione possono essere condotti secondo le tecniche e con i dispositivi noti all'esperto del ramo, ad esempio mediante l'utilizzo di un estrusore.

15

20

2.5

30

Nella presente descrizione, con il "densificazione" si intende il processo di trattamento del materiale composito, da solo o in combinazione con altri materiali, attraverso il quale si ottiene un materiale conglomerato di densità apparente maggiore rispetto a quella del materiale composito di partenza dell'eventuale materiale aggiuntivo. La densificazione può essere effettuata compattando meccanicamente il materiale, eventualmente riscaldando il materiale (ad es. a 120 °C - 250 °C). Il materiale conglomerato può essere ridotto dimensionalmente, ottenendosi generalmente granuli di forma irregolare. A differenza dei granuli ottenibili mediante estrusione, i granuli di conglomerato ottenuti per densificazione

hanno composizione chimica meno omogenea e forma più irregolare.

Il materiale composito comprendente polietilene e alluminio metallico può essere impiegato sostanzialmente in un qualunque processo metallurgico di produzione di una lega ferrosa secondo l'arte nota in sostituzione, almeno parziale, delle fonti di carbonio di origine fossile normalmente utilizzate.

In particolare, il metodo secondo la presente invenzione è preferibilmente un metodo per produrre una lega ferrosa come l'acciaio o la ghisa.

10

15

20

2.5

30

Il metodo per produrre una lega ferrosa secondo la presente invenzione comprende una fase di fusione di una carica metallica in un forno metallurgico per ottenere una massa di metallo fuso. La carica metallica può comprendere un qualunque materiale ferroso del tipo generalmente utilizzato nei processi metallurgici, quali ad esempio rottami ferrosi o minerali metalliferi.

Dopo la fusione, il metallo fuso può essere eventualmente affinato e quindi solidificato secondo le tecniche note all'esperto del ramo.

In una forma di realizzazione preferita, il metodo secondo la presente invenzione si applica ad un processo realizzato in un forno metallurgico scelto fra: forno ad arco elettrico, forno ad ossigeno basico (BOF), forno convertitore e altoforno.

In accordo con una forma di realizzazione della presente invenzione, il materiale composito comprendente polietilene e alluminio può essere alimentato nel forno prima di iniziare la fase di fusione della carica

metallica, ad esempio mescolando il materiale composito al materiale ferroso caricato nel forno.

In un'altra forma di realizzazione, il materiale composito può essere alimentato nel forno durante la fase di fusione della carica metallica.

5

15

20

2.5

In un'ulteriore forma di realizzazione, il materiale composito può essere alimentato nel forno al termine della fusione della carica metallica, ad esempio iniettandolo nella massa di metallo fuso o nella scoria.

10 Le suddette modalità di alimentazione del materiale composito possono essere anche applicate in combinazione.

In base al tipo di processo metallurgico, forno metallurgico, fase di processo e modalità di alimentazione del materiale composito, quest'ultimo può essere alimentato in forma e dimensioni anche molto variabili.

Ad esempio, nel caso di un processo di produzione di acciaio in forno EAF, il materiale composito è preferibilmente iniettato nel forno in forma granulare (es. granuli di 3 - 10 mm) mediante lance ad aria compressa direttamente nello strato di scoria flottante e/o nel bagno di metallo fuso in prossimità dello strato di scoria flottante. Nel caso in cui il materiale composito sia utilizzato principalmente come combustibile, in forno EAF o altra tipologia di forno, esso può essere preparato in elementi di pezzatura più elevata, ad esempio di dimensioni 10 cm x 20, e caricato insieme al materiale ferroso da fondere.

30 In una forma di realizzazione, il materiale

composito può essere alimentato al forno metallurgico in miscela fisica con almeno un secondo materiale necessario o utile per il processo di produzione della lega ferrosa. Ad esempio, esso può essere alimentato in miscela con un materiale aggiuntivo scelto fra: agente scorificante (es. calce viva calcica, dolomitica o magnesiaca; carbonato di calcio e/o magnesio); materiale polimerico riciclato, quale gomma proveniente dal riciclo degli pneumatici oppure plastica di riciclo proveniente dalla raccolta differenziata imballaggi in plastica (es. PET, PP, PS, ABS, Plasmix e simili); fonte di carbonio di origine fossile o biogenica (es. antracite, coke, char, grafite, biomassa legnosa, ecc.); materiale a base cellulosica (es. la frazione cellulosica residuale derivante dal recupero dei cartoni per bevande) e una combinazione dei suddetti materiali aggiuntivi.

10

15

20

2.5

In queste miscele, il materiale composito può essere presente in una quantità nell'intervallo da 10% a 90% in peso rispetto al peso della miscela.

In un'altra forma di realizzazione, il materiale aggiuntivo che si desidera introdurre nel forno metallurgico ed il materiale composito possono essere vantaggiosamente aggregati insieme, così da formare un materiale composito caricato. Questa forma di realizzazione è particolarmente vantaggiosa quando il materiale aggiuntivo è disponibile in forma suddivisa fine, ad esempio in polvere.

A tal fine, ad esempio, è possibile sfruttare la 30 relativamente bassa temperatura di fusione del materiale polimerico poliolefinico (es. la temperatura di fusione del polietilene è ca. 120 °C) presente nel materiale composito per generare un materiale composito caricato in cui l'alluminio e il materiale aggiuntivo sono uniformemente dispersi in una matrice polimerica a base di polietilene.

Il materiale composito caricato che incorpora materiali aggiuntivi può essere realizzato con le tecniche note all'esperto del ramo, ad esempio in un estrusore cui sono alimentati, miscelati ed estrusi insieme il materiale composito e uno o più materiali aggiuntivi. Per favorire la preparazione del materiale composito caricato, è possibile aggiungere additivi del tipo generalmente utilizzato nella preparazione di materiali compositi polimerici, ad esempio additivi plastificanti.

10

15

20

2.5

30

In una forma di realizzazione preferita, il materiale composito caricato incorpora almeno un materiale carbonioso di origine biogenica, ossia un materiale organico contenente carbonio prodotto esseri viventi animali o vegetali. Preferibilmente, il materiale carbonioso è un materiale organico di origine vegetale. Più preferibilmente, il materiale carbonioso è un char. Il char è un prodotto ottenuto dalla conversione termochimica di una biomassa in difetto di ossigeno, ad esempio mediante processi di pirolisi, gassificazione torrefazione, 0 carbonizzazione idrotermica. Questi trattamenti di conversione termochimica delle biomasse permettono di ottenere un prodotto ad elevato contenuto di carbonio, in particolare ad elevato contenuto di carbonio fisso e un potere calorifico più alto rispetto alla biomassa non trattata. Preferibilmente, il materiale carbonioso biogenico è un "biochar", ossia un char che è stato prodotto con processi considerati ambientalmente sostenibili, che ad esempio prevedono lo sfruttamento di scarti di lavorazione della biomassa ottenuta da una corretta gestione delle risorse forestali.

Preferibilmente, il materiale composito è presente nel materiale composito caricato in quantità complessiva nell'intervallo 10% - 70% in peso rispetto al peso del materiale composito caricato.

10

15

20

2.5

La realizzazione di granuli di materiale composito che, oltre al polietilene e all'alluminio, contengono anche un materiale carbonioso biogenico permette di facilmente iniettare quest'ultimo nel metallurgico, superando gli inconvenienti dell'arte nota connessi all'impiego dello stesso materiale carbonioso biogenico in forma non agglomerata. Ad esempio, il biochar, che rappresenta una valida alternativa alle fonti di carbonio fossile nei processi di produzione dell'acciaio in forni EAF, è di fatto attualmente impiegato solo in modo molto limitato, in quanto a causa della sua finezza e bassa densità è iniettabile nei forni poco efficacemente, genera elevate quantità di emissioni diffuse negli ambienti di lavoro a seguito della sua movimentazione e causa l'intasamento dei sistemi di trasporto pneumatici.

Un processo di preparazione di un materiale 30 composito comprendente un materiale polimerico

proveniente dal riciclo di rifiuti e un materiale carbonioso biogenico, utilizzabile ai fini della presente invenzione, è descritto nella domanda di brevetto IT102021000017366.

5 In un'altra forma di realizzazione, il materiale aggiuntivo che si desidera introdurre nel metallurgico ed il materiale composito possono essere vantaggiosamente aggregati insieme mediante densificazione così da formare materiale un 10 conglomerato.

A tal fine, il materiale composito contenente polietilene ed alluminio è miscelato con il materiale aggiuntivo e la miscela così ottenuta è sottoposta a densificazione per formare il materiale conglomerato. Il materiale conglomerato può essere poi ridotto dimensionalmente, così da ottenersi unità suddivise di forma e dimensioni adatte per l'alimentazione in un forno metallurgico.

Preferibilmente, il materiale composito è presente 20 nel materiale conglomerato in quantità complessiva nell'intervallo 10% - 90% in peso rispetto al peso del materiale conglomerato.

La densificazione può essere vantaggiosamente utilizzata per introdurre in un forno metallurgico il materiale composito insieme con materiali aggiuntivi, come il materiale polimerico riciclato (es. gomma proveniente dal riciclo degli pneumatici e la plastica di riciclo o Plasmix). Mediante densificazione è possibile preparare un materiale conglomerato in cui il materiale composito è presente in un rapporto in peso

2.5

rispetto al materiale aggiuntivo variabile in un ampio intervallo di valori. Ad esempio, il rapporto in peso tra il materiale composito e il materiale aggiuntivo può essere nell'intervallo da 1:10 a 10:1.

5 Utilizzando il materiale composito in forma conglomerata con un materiale aggiuntivo costituito da Plasmix, è possibile ad esempio ridurre per diluizione le specie indesiderate, come cloro, azoto e ceneri, generate dal Plasmix, grazie al contributo della 10 frazione poliolefinica del materiale composito.

L'alimentazione del materiale composito al forno metallurgico può essere realizzata secondo le tecniche e con i dispositivi noti all'esperto del ramo.

Ad esempio, il materiale composito in forma granulare può essere introdotto in un forno metallurgico mediante iniezione con una o più lance. Le lance, tipicamente, si estendono all'interno del forno attraverso aperture presenti sulle pareti laterali o sul tetto del forno. Le lance impiegano generalmente una corrente gassosa (es. aria compressa) per veicolare i granuli.

15

20

2.5

Quando il materiale composito è usato come agente formatore di scoria, ad esempio in un forno EAF per la produzione di acciaio, esso è preferibilmente disperso nello strato di scoria flottante e/o nel bagno di metallo fuso in prossimità dello strato di scoria flottante. Generalmente, questa operazione è effettuata quando la fusione della carica metallica è a uno stadio avanzato e/o quand'essa è terminata.

30 Una volta iniettati nel forno, il materiale

composito entra in contatto con la scoria dando origine a molteplici reazioni chimiche che portano allo schiumeggiamento della scoria e contemporaneamente alla riduzione dell'ossido di ferro a ferro metallico liquido. La reazione del materiale composito nella scoria si sostanzia in due stadi: in un primo stadio, la frazione polimerica del materiale composito porta a un processo di cracking con formazione prevalente di idrocarburi, carbonio solido, monossido di carbonio e idrogeno che in parte riducono l'ossido di ferro; in un secondo stadio, si verifica l'ossidazione dell'alluminio.

Senza voler fare riferimento ad alcuna particolare teoria, si ritiene che, a seguito dell'introduzione dei granuli nel forno, il materiale composito sia convertito molto rapidamente dando luogo principalmente alle reazioni seguenti:

$$polimero \rightarrow C_n H_{m(g)}$$
 (1)

$$C_n H_{m(g)} = nC_{(s)} + \frac{m}{2} H_{2(g)}$$
 (2)

20

10

$$C_n H_{m(g)} + nCO_{2(g)} = 2nCO_{(g)} + \frac{m}{2} H_{2(g)}$$
(3)

$$\overline{FeO} + H_{2(g)} = Fe_{(l)} + H_2O_{(g)}$$
 (4)

$$\overline{FeO} + \frac{1}{n} C_n H_{m_{(g)}} = Fe_{(l)} + CO_{(g)} + \frac{m}{2n} H_{2(g)}$$
 (5)

$$C_{(s)} + H_2 O_{(g)} = H_{2(g)} + C O_{(g)}$$
 (6)

$$\overline{FeO} + C_{(s)} = Fe_{(l)} + CO_{(g)} \tag{7}$$

$$\overline{FeO} + CO_{(g)} = Fe_{(l)} + CO_{2(g)}$$
 (8)

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)} \tag{9}$$

5

10

15

20

25

Dapprima le catene polimeriche del materiale polimerico si spezzano per formare idrocarburi e catene idrocarburiche più corte (reazione 1). Queste, a loro volta, si decompongono a dare carbonio in forma solida e idrogeno gassoso secondo la reazione 2. Esse possono anche reagire con l'anidride carbonica (reazione 3) o con l'ossido di ferro della scoria (reazione 5) a formare monossido di carbonio, idrogeno e, per la reazione con la scoria, ferro metallico.

Le reazioni 2, 3 e 5 hanno come prodotto di reazione l'idrogeno, il quale agisce a sua volta come agente riducente. In base alla reazione 4, l'idrogeno è in grado di ridurre l'ossido di ferro con cinetiche di reazione più veloci rispetto al monossido di carbonio. Ciò favorisce anche la formazione di bolle gassose numerose e piccole con conseguente effetto stabilizzante sulla scoria schiumosa, poiché in tal modo il trattenimento della fase gassosa all'interno della scoria risulta agevolato. La reazione 4 produce anche acqua che, analogamente a quanto avviene con l'anidride carbonica,

è in grado di gassificare il carbonio solido secondo la reazione 6 con formazione di idrogeno e monossido di carbonio. Il carbonio solido e il monossido di carbonio potranno poi ridurre l'ossido di ferro secondo la reazione 7 e 8. La formazione di anidride carbonica favorirà poi la conversione di carbonio solido in monossido di carbonio secondo la reazione 9.

La frazione di alluminio del materiale composito, data l'elevata affinità per l'ossigeno di questo 10 metallo, si comporterà anche come agente riducente, dando luogo a reazioni 10 come:

15

20

25

$$\overline{FeO} + Al_{(l)} = Fe_{(l)} + \overline{Al_2O_3} \tag{10}$$

L'alluminio diventerà quindi o parte della scoria sotto forma di ossido (con contestuale sviluppo di calore mediante la reazione esotermica 10) o potrà rimanere nel bagno quale elemento di lega nel caso in cui non venisse ossidato. In tal modo sia la componente polimerica che l'alluminio del materiale composito fungono da agenti riducenti degli ossidi di ferro per dare ferro metallico, mentre l'alluminio diviene inoltre parte della scoria. scoria La ha caratteristiche fisico-meccaniche comparabili a quelle degli aggregati inerti di origine naturale (es. sabbie, ghiaie e basalti) ed è quindi utilizzabile in opere di ingegneria civile ed edile.

Le fasi operative del processo di produzione della lega ferrosa che precedono e seguono la fase di schiumatura della scoria flottante sono operazioni convenzionali, eseguite in accordo con la tecnica nota.

Inizialmente, ad esempio, la carica metallica da fondere può essere introdotta nel forno mediante una o più operazioni di carica, eventualmente intervallate da fasi intermedie di fusione. In alternativa, la carica metallica può essere alimentata nel forno in modalità continua previo preriscaldamento, come noto nell'arte.

Una volta ottimizzata la composizione chimica del bagno di metallo fuso e la sua temperatura, il metallo fuso di lega ferrosa viene spillato dal forno, separandolo dalla scoria. La lega ferrosa così ottenuta è quindi avviata alle successive lavorazioni per trasformarla nel prodotto finito finale.

I seguenti esempi sono forniti a scopo puramente illustrativo della presente invenzione e non devono essere considerati come una limitazione dell'ambito di protezione definito dalle rivendicazioni allegate.

ESEMPI

10

15

Esempio 1 (granuli di materiale composito PE-Al)

Un materiale composito di riciclo comprendente 20 polietilene, alluminio e fibre di cellulosa residua, ottenuto da un processo di riciclo di imballaggi multistrato in cartone in uno spappolatore idraulico, è stato trattato per rimuovere corpi estranei, la cellulosa residua e l'acqua nel seguente modo:

- Lavaggio del materiale composito in un bagno d'acqua e separazione per sedimentazione dei corpi estranei pesanti e della frazione solida sospesa comprendente il materiale composito;
- centrifugazione della frazione solida comprendente 30 il materiale composito per ridurne il contenuto

d'acqua;

5

10

15

20

- macinazione ed essiccazione della frazione solida centrifugata per ottenere un materiale composito essiccato, con contenuto d'acqua minore del 2% e un contenuto di cellulosa inferiore al 2%
- densificazione del materiale composito essiccato e sua estrusione in forma granulare.

Il materiale composito risultante è formato da granuli avente un contenuto d'alluminio pari a circa il 15% e un contenuto in polietilene pari a circa l'85%, le suddette percentuali essendo percentuali in peso riferite al peso del materiale composito. I granuli hanno ad esempio una dimensione massima di circa 5 mm e una densità apparente di circa 570 kg/m³.

I granuli sono quindi in un formato idoneo per essere alimentati ad un forno metallurgico in un processo di produzione di una lega ferrosa. Ad esempio, i granuli possono essere iniettati, tramite una lancia, nella scoria flottante su un bagno di metallo fuso all'interno di un forno ad arco elettrico per favorire lo schiumeggiamento della scoria.

Esempio 2 (miscela fisica di materiale composito, carbone e dolomite e materiali aggiuntivi)

100 kg di granuli di materiale composito 25 dell'Esempio 1 sono stati miscelati con carbone (antracite) e dolomite nelle seguenti proporzioni:

- 100 kg materiale composito
- 300 kg antracite
- 250 kg dolomite (carbonato di calcio e magnesio).

La miscela è idonea ad essere alimentata in un forno metallurgico, ad esempio un forno EAF, in parziale sostituzione del carbon fossile.

Esempio 3 (materiale composito caricato con 5 materiale carbonioso biogenico)

Un aggregato in forma di materiale composito caricato è stato preparato nel seguente modo.

45 kg di materiale composito densificato (non sottoposto a estrusione) dell'Esempio 1 sono stati alimentati ad un estrusore bivite insieme con 55 kg di biochar (particelle fini di 0,1-5 mm), quest'ultimo alimentato tramite tre iniettori laterali. Nella fase fluida plastica, ottenuta per effetto della fusione della componente polimerica del materiale, l'alluminio e il biocarbone si sono dispersi omogeneamente nella matrice polietilenica. Il materiale composito caricato è stato quindi estruso in forma di granuli di dimensione massima di circa 5,5 mm e densità apparente di 600 kg/m³.

Il biocarbone aveva la seguente composizione:

- 20 Contenuto di carbonio fisso su base secca: 90%
 - Contenuto di ceneri su base secca: 3%
 - Contenuto di acqua: 2%

15

- Potere calorifico: 34 MJ/kg

Il materiale composito caricato con biocarbone è idoneo per essere alimentato in un forno metallurgico, ad esempio un forno EAF. I granuli sono anche un veicolo ottimale per iniettare il biocarbone nei forni metallurgici in sostituzione, almeno parziale, delle fonti di carbonio di origine fossile.

30 Esempio 4 (materiale conglomerato comprendente

materiale composito e plastica da riciclo)

Un aggregato in forma di materiale conglomerato è stato preparato nel seguente modo.

200 kg di materiale composito densificato (non sottoposto a estrusione) dell'Esempio 1 sono stati miscelati con 800 kg di plastiche miste da post-consumo ottenute a valle della selezione dei rifiuti della raccolta differenziata (Plasmix). La miscela è stata sottoposta a estrusione in un estrusore bivite. Il materiale conglomerato è stato quindi estruso in forma di granuli aventi una dimensione massima di circa 5,5 mm

I granuli sono idonei all'utilizzo in un forno metallurgico in sostituzione delle fonti di carbonio di origine fossile, ad esempio come agenti formatori di scoria in un forno EAF. I granuli migliorano l'apporto chimico al processo di formazione della scoria schiumosa delle plastiche miste, grazie ad un aumento della frazione poliolefinica, e riducono per diluizione la formazione di specie indesiderate, come cloro, azoto e ceneri, durante il processo di produzione della lega ferrosa.

25 Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

10

15

RIVENDICAZIONI

- 1. Metodo per produrre una lega ferrosa comprendente le seguenti fasi:
- a. fondere una carica metallica ferrosa in un forno metallurgico per ottenere una massa di metallo fuso;
 - b. alimentare in detto forno, prima, durante e/o
 dopo la fase a, almeno un materiale composito
 comprendente:
- (i) 50% 97% in peso di una componente polimerica10 comprendente polietilene;
 - (ii) 3% 50% in peso di alluminio metallico;
 dette percentuali essendo riferite al peso
 complessivo della componente polimerica (i) e
 dell'alluminio metallico (ii).
- 2. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui la componente polimerica (i) è presente nel materiale composito in una quantità nell'intervallo 70% 95% in peso rispetto al peso complessivo della componente polimerica (i) e dell'alluminio metallico (ii), preferibilmente nell'intervallo 75% 90% in peso.
 - 3. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 2, in cui il materiale composito comprende alluminio metallico in una quantità nell'intervallo 5% 30% in peso rispetto al peso complessivo della componente polimerica (i) e dell'alluminio metallico (ii), preferibilmente nell'intervallo 10% 25% in peso.

2.5

30

4. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui la componente polimerica (i) comprende polietilene in quantità uguale o superiore

- a 85% in peso rispetto al peso della componente polimerica (i), preferibilmente in quantità uguale o superiore a 90% in peso, ancora più preferibilmente in quantità uguale o superiore a 95% in peso.
- 5 Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui il materiale composito cellulosiche quantità comprende fibre in una nell'intervallo 0,5% - 20% in peso rispetto al peso complessivo della componente polimerica (i) dell'alluminio metallico (ii), preferibilmente in una 10 quantità uquale o inferiore a 2%.
 - 6. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 5, in cui il materiale composito comprende acqua in una quantità uguale o inferiore a 5% in peso rispetto al peso complessivo della componente polimerica (i) e dell'alluminio metallico (ii).

- 7. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6, in cui il materiale composito è in forma granulare.
- 8. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7, in cui il materiale composito comprende almeno un materiale carbonioso, preferibilmente un materiale carbonioso biogenico.
- 9. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 8, in cui in cui il materiale composito è alimentato nel forno metallurgico in forma di una miscela fisica con uno o più dei seguenti materiali: agente scorificante, materiale polimerico riciclato, fonte di carbonio, materiale a base cellulosica.

- 10. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 8, in cui il materiale composito è alimentato nel forno metallurgico in forma aggregata con uno o più dei seguenti materiali: agente scorificante, materiale polimerico riciclato, fonte di carbonio, materiale a base cellulosica.
- 11. Metodo secondo la rivendicazione 9 o 10, in cui il materiale polimerico riciclato comprende uno o più dei seguenti polimeri: polietilene, polipropilene, polistirene, polietilene tereftalato, acrilonitrilebutadiene-stirene, poliammidi.

10

15

- 12. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 11, in cui in cui il materiale composito è ottenuto da un trattamento di riciclo di rifiuti post-consumo di cartoni per bevande e/o di scarti di un processo di produzione di detti cartoni.
- 13. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 12, in cui il forno metallurgico è scelto fra: forno ad arco elettrico, forno ad ossigeno basico (BOF), forno convertitore, altoforno, preferibilmente forno ad arco elettrico.
 - 14. Uso di un materiale composito comprendente:
- (i) 50% 97% in peso di una componente polimerica comprendente polietilene,
- 25 (ii) 3% 50% in peso di alluminio metallico,
 le suddette percentuali in peso essendo riferite al
 peso complessivo della componente polimerica (i) e
 dell'alluminio metallico (ii), in un processo di
 produzione di una lega ferrosa in un forno metallurgico,
 30 dove detto materiale composito svolge una o più delle

seguenti funzioni: combustibile, agente riducente, agente formatore di scoria schiumosa, agente disossidante, agente ricarburante o una combinazione di dette funzioni.

5

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.