



①9



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

ISTITUTO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

①1 CH 691 685 A5

⑤1 Int. Cl.⁷: C 21 C 005/52
C 22 B 007/02

Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

①2 FASCICOLO DEL BREVETTO A5

②1 Numero della domanda: 02710/96

②2 Data di deposito: 01.11.1996

②4 Brevetto rilasciato il: 14.09.2001

④5 Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 14.09.2001⑦3 Titolare/Titolari:
Ecochem Aktiengesellschaft,
9495 Triesen (LI)⑦2 Inventore/Inventori:
Gianni Zoppi, 6967 Dino (CH)⑦4 Mandatario:
Ammann Patentanwälte AG Bern,
Schwarztorstrasse 31, 3001 Bern (CH)

⑤4 Procedimento di riduzione delle polveri di acciaieria elettrica ed impianto per attuarlo.

⑤7 La presente invenzione ha per oggetto un processo per il trattamento delle polveri di acciaieria elettrica e dei materiali ossidati zinciferi ad alto contenuto di ferro in un forno ad induzione a bassa frequenza, tipo «coreless», avente come risultati:

la riduzione a ghisa degli ossidi di ferro contenuti,
la concentrazione degli ossidi dei metalli non ferrosi nei fumi recuperati dal processo, e
la formazione di scoria caricabile nelle comuni discariche.

Il bagno di ghisa, mantenuto ad alta temperatura e in vivace circolazione dalle correnti indotte che lo attraversano, costituisce la «zona riducente» del forno, in cui avviene la riduzione degli ossidi dei metalli costituenti la carica: Zn, Pb, Cd, Fe.

Lo strato che copre il bagno, occupato dalla carica (polveri di acciaieria pellettizzate, carbone in granuli, scoriificanti) costituisce la zona ossidante del forno, in cui il carbone brucia a CO, i vapori di Zn e degli altri metalli di carica uscenti dal bagno sono di nuovo ossidati e passano nei fumi.

Un adeguato impianto di captazione fumi provvede alla depolverazione ed al recupero degli ossidi di Zn, Pb, Cd concentrati a oltre il doppio rispetto all'inizio del processo.



Descrizione

Come è noto, la fusione del rottame di ferro al forno elettrico porta alla formazione di 10–20 kg di polvere per tonnellata di acciaio prodotto. Questa polvere (chiamata EAF) leggera, fine e facilmente disperdibile, contiene sotto forma ossidata 20–25% Fe, 18–25% Zn, 2–4% Pb e altre impurezze più o meno nocive.

Considerate le attuali dimensioni delle acciaierie, la produzione di polveri è enorme, e, per ragioni igieniche, ambientali ed economiche, un processo di inertizzazione e recupero dei metalli di valore si impone.

La prima soluzione che è stata tentata è quella del riciclo della polvere nello stesso forno che la produce. Per questa via è possibile ottenere il recupero del ferro e la graduale concentrazione degli ossidi dei metalli non ferrosi nei fumi, ma in acciaieria si sono ben presto riscontrati maggiori difficoltà nella carica e nella captazione dei fumi, i consumi energetici sono risultati più pesanti e la produzione oraria dei forni si è ridotta, per cui il metodo è considerato poco attraente per motivi economici e soprattutto ecologici.

Attualmente impiegati nel trattamento delle polveri EAF sono vari processi termici in ambiente riducente, che si realizzano in forni rotativi, forni a suola, forni al plasma e forni a fiamma.

Il più noto e diffuso è il processo Waelz-Berzelius che mescola le polveri a carbone fine, calce e silice e le alimenta in un forno rotativo lungo.

La riduzione ha luogo nella sezione del forno dove si raggiungono i 1200°C: Zn e Pb vaporizzano e sono recuperati come polveri nei condensatori e negli impianti di filtrazione dei fumi, l'ossido di ferro con gli scorificanti produce una scoria non sempre scaricabile come materiale inerte.

Lo Zn e il Pb negli ossidi Waelz raggiungono concentrazioni del 60% e del 10% rispettivamente: il materiale è quindi adatto per il recupero dei due metalli.

Il processo HTR, simile nel concetto al precedente, ottiene un certo risparmio di energia alimentando la polvere nella zona dove si raggiungono i 1400°C: FeO non è ridotto e passa nella scoria.

Il processo Plasmadust (Svezia) utilizza un plasma ad arco non trasferito, facendo passare un gas attraverso l'arco elettrico mantenuto fra due elettrodi posti nelle tubiere di un forno metallurgico alimentato dall'alto con coke. Le polveri pellettizzate con carbone e fondente, sono iniettate nella fiamma della torcia al plasma. Gli ossidi di ferro sono ridotti in ghisa, Zn e Pb ridotti e volatilizzati sono raccolti in un condensatore esterno. Calce e silice scorificano gli altri componenti della polvere. Attualmente trova impiego soprattutto per le polveri provenienti dai forni elettrici che trattano acciaio inossidabile.

Anche il processo Inmetco (USA) trova impiego preferenziale per le polveri dei forni elettrici di acciaio inossidabile. Impiega un forno a suola rotante nel quale la miscela della polvere con carbone e coke fine, pellettizzata, subisce una prima riduzione: nei fumi di questo forno Zn e Pb si concentrano. Le pellets preridotte che contengono tutto il ferro sono

caricate con rottami e scaglie di laminazione in un forno elettrico ad arco sommerso per ottenere una lega ferrosa con Cr, Ni e Mo, presenti nelle polveri originali.

Il reattore St. Joe è un forno verticale di acciaio a camicia d'acqua, diviso in 2 stadi. Al bruciatore alimentato con polvere di coke perviene aria arricchita di ossigeno per cui si genera una fiamma di particolare calore (2000°C ca.).

La carica metallurgica è iniettata pneumaticamente nella zona riducente della fiamma. Zn, Pb e Cd sono ridotti, vaporizzati e raccolti in un filtro a maniche.

La scoria ad alto contenuto di ferro è granulata e può essere venduta ai cementifici (per apporto di ferro alla miscela) oppure utilizzata come materia prima per l'alto forno.

Il processo Tetronics della British Steel Co. utilizza un forno al plasma ad arco trasferito. La torcia al plasma è sistemata sulla volta del forno e, per distribuire l'energia al bagno, può ruotare ad una inclinazione variabile sulla verticale.

I fumi di acciaio inossidabili mescolati con 28% di antracite sono alimentati in continuo nel forno (in ragione di 500 kg/h) ad una temperatura costante di ca 2000°C. Cr, Ni, Mo sono recuperati come ferroleghie.

I gas di scarico vengono depolverati in filtro a maniche.

Sono state provate anche polveri EAF con 18% Zn ottenendo la concentrazione dello ZnO fino al 60%.

Anche il processo Kaldor della Boliden, studiato per residui piombiferi, e il processo Slag Fuming, ben noto per il recupero dello Zn e del Pb dalle scorie silicee del forno a vento, possono essere considerate come una possibile soluzione per il trattamento delle polveri EAF.

Nel forno elettrotermico verticale della St. Joe Minerals, studiato per i minerali di zinco, si potrebbero caricare le polveri EAF, sinterizzandole mescolate con il calcinato proveniente dall'arrostimento delle blend.

Il sinterizzato passa attraverso un forno rotativo di preriscaldamento e poi entra dall'alto nel forno elettrotermico. Il coke fornisce al forno energia e crea una zona conduttiva per l'energia elettrica introdotta mediante elettrodi di grafite. Nelle condizioni del forno ha luogo la volatilizzazione dello Zn. I fumi sono fatti gorgogliare attraverso un bagno di Zn raffreddato che funziona da condensatore. L'alimentazione non deve contenere meno del 40% di Zn. La quantità di polveri EAF che può essere lavorata nel processo è limitata per le forti impurezze che esse apportano.

Infine l'università tecnologica del Michigan ha provato ad aggiungere nel forno a cupola, insieme a ghisa e rottame, pellets di residui ossidati. Lavorando a 1510–1538°C si forma una scoria e il ferro è ridotto e recuperato allo stato liquido mentre Zn e Pb sono volatilizzati e recuperati come ossido di Zn grezzo. Si deve tener presente che gli ossidi pellettizzati rappresentavano solo il 5% della carica del forno a cupola.

Gli impianti per i processi citati richiedono forti investimenti e gli oneri finanziari derivanti sono tali da

poter essere assunti esclusivamente da primarie acciaierie o da consorzi.

I metalli prodotti devono essere rilavorati per la valorizzazione commerciale.

Solo alcuni processi descritti producono scorie scaricabili nelle comuni discariche.

Scopi della presente invenzione sono di fornire un processo semplice e diretto per:

recuperare in forma metallica il ferro contenuto nella polvere EAF;

separare e concentrare senza dispersioni gli ossidi di Zn e Pb e le altre impurezze metalliche e non (Cd, F, Cl, ecc.);

eliminare tutti gli altri componenti della polvere, mandandoli a formare una scoria scaricabile nelle discariche comuni, cioè senza caratteri di tossicità o nocività.

Secondo l'invenzione, per la realizzazione dello scopo si deve ricorrere ad un impianto adattabile alle piccole e medie produzioni e possibilmente noto ai tecnici di acciaieria.

I costi energetici e di esercizio devono essere contenuti e comunque concorrenziali con quelli dei processi attualmente in uso per il trattamento delle polveri EAF.

Per la realizzazione di tali scopi, la presente invenzione propone un processo per il trattamento delle polveri di acciaieria elettrica e dei materiali ossidati zinciferi ad alto contenuto di ferro principalmente per recuperare da esse ferro e zinco, caratterizzato dal fatto di alimentare dette polveri in un forno ad induzione solo parzialmente riempito con una carica di metallo o lega, quale usualmente ghisa, da fondere, tale carica trovandosi allo stato fuso come bagno in regime turbolento all'interno di detto forno per effetto delle correnti indotte, dette polveri venendo in tale modo a trovarsi all'interno di detto forno in contatto con la superficie libera di detto bagno fuso turbolento, realizzandosi così all'interno del forno reazioni di riduzione degli ossidi di zinco e ferro presenti nelle dette polveri.

La presente invenzione è caratterizzata prima di tutto dal mezzo scelto per la reazione di riduzione/ossidazione necessaria per il razionale trattamento delle polveri EAF e dei materiali ossidati zinciferi ad alto contenuto di ferro, che sono fortemente penalizzati se devono seguire i processi classici di produzione dello zinco.

Il forno ad induzione a bassa frequenza di tipo «coreless», che è stato scelto secondo l'invenzione, è noto da decenni nella metallurgia secondaria dell'acciaio e dei metalli non ferrosi come mezzo fusorio rapido ed efficace.

Secondo la tecnica nota, si usa tale forno esclusivamente come mezzo di fusione in cui la carica in tutti i casi noti è costituita da pani o rottami ad alta resa metallica, variabile a secondo del metallo o della lega da fondere.

Ad esempio, nel caso della produzione di ghisa, una carica che può essere considerata standard è la seguente:

Pani o rottame di ghisa puliti	95%
Madrileghe	2-3%
Scorificanti	1-2%

Secondo la tecnica nota, il forno ad induzione a bassa frequenza è usato solo come mezzo fusorio per preparare il metallo liquido per la colata dei getti.

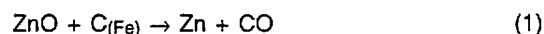
La presente invenzione utilizza invece per la prima volta il forno ad induzione a bassa frequenza non come mezzo fusorio ma come un'apparecchiatura per realizzare contemporaneamente riduzioni e ossidazioni, e propone quindi di caricare, ad esempio, pellets di polvere tipicamente della seguente composizione:

ZnO	16-24%
Fe ₂ ZnO ₄	10-12%
FeO	18-20%
MnO	2-4%
PbO	4-6%
CaO	6-8%
SiO ₂	4-5%
S	0,5-1%
F	0,5-1%
Cl	0,5-2%

dove tutti i metalli sono sotto forma ossidata.

La sorprendente applicazione, secondo l'invenzione, è resa possibile dalla caratteristica che il forno, prima di iniziare la carica dei pellets delle polveri è riempito per circa metà altezza tipicamente con ghisa, che costituisce il «piede» per la reazione. Il flusso delle intense correnti indotte provvede a scaldare il bagno fino a 1450-1500°C e a mantenerlo in vigorosa agitazione. A questo punto si inizia a caricare le pellets preferibilmente secche e preriscaldate, mescolate a 14% di carbone in granuli, con piccole aggiunte di scorificanti.

La riduzione dei composti ossidati a Zn metallico avviene nella zona di contatto fra la superficie del bagno di ghisa e lo strato più basso e più caldo delle pellets caricate. Il continuo e rapido rinnovamento dello strato di ghisa, che bagna le pellets contenenti ZnO e Fe₂ZnO₄, imprime una notevole velocità alla reazione con il carbonio della ghisa:



Il bagno, a sua volta, a contatto con i granuli di carbone dalle polveri, ripristina il tenore di C originale della ghisa. Lo Zn prodotto dalla reazione (1), per l'alta temperatura della zona di reazione, vaporizza e sale attraverso lo strato di ossidi delle polveri riducendo efficacemente gli ossidi di ferro:



Il processo avviene in due fasi e in due differenti zone del forno:

una fase riducente in cui l'agente attivo è il carbonio della ghisa, mantenuta in rapido movimento dal fenomeno induttivo (steering). La zona interessata è quella di contatto bagno/pellets, dove la temperatura è la massima ed è necessario un consistente apparato di energia;

una fase ossidante, che avviene nell'interno delle

polveri dove il carbone mescolato brucia producendo CO e sviluppando l'energia necessaria per mantenere alta la temperatura e dar modo agli ossidi di ferro di ossidare i vapori di Zn che salgono dal basso.

Durante il corso del processo è necessario seguire attentamente la qualità della scoria in formazione, intervenendo eventualmente con fondente adatto a fluidificarla. Anche il Pb deve essere opportunamente aiutato nella volatilizzazione, aggiungendo poco CaCl_2 per formare con il PbO il PbCl_2 , a basso punto di ebollizione.

La presente invenzione ha anche per oggetto un impianto per l'attuazione del processo sopra definito, impianto che comprende un forno ad induzione per l'uso prospettato dal processo dell'invenzione stessa.

Un impianto secondo l'invenzione è schematicamente descritto con riferimento alla figura del disegno allegato. Secondo tale figura, è mostrato con 10 un forno ad induzione a bassa frequenza di tipo «coreless», nel quale con 11 è indicata schematicamente una carica di ghisa fusa che come si vede riempie solo parzialmente il forno stesso. Tale carica è quindi presente come bagno fuso in regime turbolento all'interno del forno per effetto delle intense correnti indotte tipiche del forno ad induzione.

L'alimentazione delle polveri di acciaieria elettrica ricche in ossido di zinco e ferro al forno 10 avviene attraverso l'ingresso 12, percorrendo così un tamburo inclinato 13 in controcorrente rispetto al flusso di aria calda fuoriuscente dal forno 10. Il calore di reazione prodotto nel forno è così utilizzato per l'essiccazione e il preriscaldamento delle polveri in ingresso verso il forno stesso.

Gli ossidi dei metalli non ferrosi escono dal forno trascinati dal flusso di aria calda ricca di CO. La reazione del CO con l'aria di cappa:



avviene durante il passaggio dei fumi in detto tamburo inclinato 13 in cui scendono in controcorrente le pellets di polvere umide. All'uscita del tamburo 13 i gas di scarico subiscono un primo raffreddamento per aggiunta di aria in 14 ed entrano in un ciclone 15 per l'abbattimento dei componenti più grossolani e pesanti. La depolverizzazione completa avviene in un filtro 16 a maniche o sacche tipo «pulse-Jet» che precede una ciminiera 17.

Si riportano ora esempi, non limitativi, di un processo dell'invenzione.

ESEMPIO 1

Trattando una polvere EAF di composizione normale (per esempio: quella indicata nell'esempio 2 che segue) secondo il processo dell'invenzione si ottengono:

25-27% Ghisa grezza

34-36% Polveri ricavate dai fumi (Zn 50-60%)

34-36% Scoria, la cui composizione, secondo il test internazionale di cessione, rientra nei limiti della tabella «A» del test.

In un forno ad induzione a bassa frequenza tipo «coreless» della capacità di 900 l può trattare 1 t/h di polvere EAF pellettizzata con i seguenti consumi:

5	Energia elettrica	1000 kW/h
	Carbone	130 kg
	CaCl_2	4 kg
10	CaF_2	4 kg
	O_2	130 m ³
	CH_4	20 Nm ³
15	Refrattario	6 kg

I consumi indicati sono comprensivi di tutte le operazioni sussidiarie (filtrazioni fumi, granulazione aria, ecc.).

ESEMPIO 2

In un forno ad induzione a b.f. tipo «coreless» della potenza di 150 kW e della capacità di 750 kg di ghisa, con rivestimento refrattario in allumina magnesite, si sono caricati, come «piede» di reazione, 350 kg di ghisa. Il bagno è stato portato a 1450-1500°C, prima di iniziare l'alimentazione delle polveri, consistente di 150 kg di pellets, essiccate e preriscaldate, e di 20 kg di carbone in granuli. La composizione media delle polveri pellettizzate era: Zn 21,5%; Pb 5,6%; Fe 27,4%; Mn 0,8%; C 2,85%; Ca 3,30%; S 0,45%

Per la fluidificazione della scoria si sono aggiunti gradualmente, durante l'intera durata della prova 0,1 kg di CaCl_2 e 0,3 kg di CaF_2 .

Per risparmiare energia elettrica si sono insufflati 20 m³ di ossigeno.

Entro 1 ora dall'inizio della prova tutta la carica era stata completata e la reazione conclusa, con la formazione di scoria fluida, di tipo acido di aspetto vetroso.

L'analisi completa della scoria è stata la seguente: MgO 1,66%, CaO 14,43%, ZnO 1,98%, FeO 12,27%, PbO 0,05%, Al_2O_3 7,74%, SiO_2 resto.

Secondo il testo di cessione, questa scoria rientra qualitativamente nella tabella A.

Nel trattamento di 150 kg di polveri si sono prodotti: 38,5 kg di ghisa con 0,92% Mn, 3,6% C

52,5 kg di ossidi con 58,3% Zn, 15,3% Pb, 0,44% Fe

53, - kg di scoria con 1,59% Zn, 0,05% Pb, 9,54% Fe

Riepilogando, appare opportuno sottolineare i seguenti aspetti dell'invenzione.

1. La scelta del forno ad induzione, che mentre è ben noto come forno fusorio, è qui utilizzato per reazioni di riduzione/ossidazione.

2. La forte agitazione indotta nel bagno di ghisa, per cui la riduzione dello ZnO ad opera del Carbone in lega ($\text{ZnO} + \text{C}_{(\text{Fe})} \rightarrow \text{Zn} + \text{CO}$) è favorita dal continuo rinnovamento della superficie, provocato dalle intense correnti indotte circolanti nel bagno.

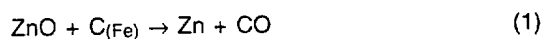
3. La riduzione del FeO ad opera dei vapori di Zn che si sprigionano dalla zona della reazione precedente, moltiplica l'effetto riducente del Carbone della carica nei riguardi di FeO.

4. Il massimo sfruttamento energetico degli elementi a disposizione riduce i consumi del processo.

Rivendicazioni

1. Procedimento per il trattamento delle polveri di acciaieria elettrica e dei materiali ossidati zinciferi ad alto contenuto di ferro principalmente per recuperare da esse ferro e zinco, caratterizzato dal fatto di alimentare dette polveri in un forno ad induzione solo parzialmente riempito con una carica di metallo o lega, quale usualmente ghisa, da fondere, tale carica trovandosi allo stato fuso come bagno in regime turbolento all'interno di detto forno per effetto delle correnti indotte, dette polveri venendo in tale modo a trovarsi all'interno di detto forno in contatto con la superficie libera di detto bagno fuso turbolento, realizzandosi così all'interno del forno reazioni di riduzione degli ossidi di zinco e ferro presenti nelle dette polveri.

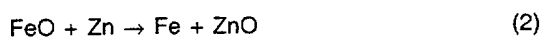
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta carica è costituita da ghisa, e che detto ossido di zinco nelle polveri reagisce con il carbonio della ghisa, $C_{(Fe)}$ secondo la seguente reazione:



3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che dette polveri sono mescolate con carbone, preferibilmente in granuli.

4. Procedimento secondo le rivendicazioni 2 e 3, caratterizzato dal fatto che detto bagno di ghisa fusa ripristina il proprio tenore in carbonio essendo a contatto con il detto carbone mescolato alle polveri.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che detto zinco metallico prodotto nella reazione (1) vaporizza e reagisce con l'ossido di ferro presente in dette polveri secondo la reazione:



6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che dette polveri sono alimentate a detto forno dopo essere state essiccate e preriscaldate.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto ferro è prevalentemente recuperato come ghisa e detto zinco come ossido di zinco.

8. Forno ad induzione per il procedimento secondo una delle rivendicazioni precedenti.

9. Impianto per il trattamento delle polveri di acciaieria elettrica e dei materiali ossidati zinciferi ad alto contenuto di ferro principalmente per recuperare da esse ferro e zinco, caratterizzato dal fatto di comprendere un forno ad induzione secondo la rivendicazione 8 in cui dette polveri sono alimentate alla superficie libera di un bagno di ghisa fusa con cui detto forno è parzialmente riempito.

10. Impianto secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto di comprendere un tamburo inclinato per il passaggio di dette polveri alimentate in

detto forno controcorrente rispetto all'aria calda in uscita dal forno stesso, un ciclone per abbattere i componenti più pesanti, un filtro per la depolverizzazione in cui sono separati i materiali da recuperare.

