MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	**102015000061353**
Data Deposito	**14/10/2015**
Data Pubblicazione	**14/04/2017**

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	22	B	1	02

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	22	B	13	02

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	22	B	19	30

Titolo

Procedimento per la preparazione di un concentrato contenente metalli, metalli rari e terre rare da residui generati nella filiera di produzione dello zinco, e concentrato cosi ottenibile.

"Procedimento per la preparazione di un concentrato contenente metalli, metalli rari e terre rare da residui generati nella filiera di produzione dello zinco, e concentrato così ottenibile".

Descrizione

La presente invenzione si riferisce al settore tecnico del recupero di metalli, metalli rari e terre rare, da residui prodotti nella filiera di produzione dello zinco metallico. In particolare la presente invenzione ha per oggetto l'estrazione di indio, germanio, argento, zinco, piombo, ferro ed eventuali altri metalli, metalli rari e terre rare presenti in residui come, ad esempio, fanghi chimicamente simili alla goethite ed alla jarosite, trasformandoli in forma chimica idonea ed essere valorizzata sui mercati di riferimento.

Nella produzione industriale di zinco metallico, oltre ad estrarre zinco da scarti provenienti dalla filiera dell'acciaio, si utilizza principalmente, come materia prima, la blenda (o sfalerite), ovvero un minerale composto da solfuro di zinco. Nella matrice del minerale sono contenuti anche altri elementi, in forma di solfuri, che possono essere separati ed inviati a linee di trattamento dedicate: tra questi, i principali sono il piombo e l'argento, in quanto frequentemente le blende (minerali a base di solfuro di zinco) e le galene argentifere (minerali a base di solfuro di piombo) si trovano nella medesima formazione minerale. In base alla presenza di elementi cosiddetti

minori, nella composizione dei minerali da cui si estrae lo zinco possono essere inoltre presenti ulteriori metalli, metalli rari e terre rare; la sfalerite, ad esempio, è il minerale più comune da cui si estrae l'indio, che è presente, solitamente, in concentrazioni comprese tra 70 mg/kg e 200 mg/kg; in alcuni casi particolari, questa concentrazione è compresa tra 500 mg/kg e 800 mg/kg. Nel minerale impiegato, è infine presente del ferro, in forma di solfuro o di ossido, ma questo, dal punto di vista della produzione dello zinco, è un elemento di disturbo piuttosto che un fattore qualificante.

La materia prima contenente zinco viene sottoposta ad una sequenza di procedimenti, per via termica, idrometallurgica ed elettrochimica, fino alla produzione dello zinco metallico. Durante questa sequenza di trattamenti, il piombo, l'argento e gli eventuali elementi minori vengono separati selettivamente ed inviati su linee dedicate. Il ferro, invece, viene di solito separato in forma di sale insolubile e gestito come un rifiuto. A causa delle rese di estrazione e di separazione dei diversi elementi, consentite dai processi industriali, negli scarti prodotti rimangono comunque concentrazioni significative di alcuni degli elementi di interesse. E' infatti noto che, l'industria della produzione dello zinco generi, durante la filiera di processo, degli scarti che hanno ancora un contenuto significativo di composti contenenti zinco e piombo. In questi scarti sono inoltre presenti ulteriori elementi quali indio,

germanio, argento ed eventuali altri metalli, metalli rari e terre rare, potenzialmente valorizzabili. Questi residui, infine, contengono quantità interessanti di composti del ferro.

A seconda dei processi utilizzati, tali residui sono un miscuglio o una miscela di sostanze chimicamente simili alla goethite, oppure alla jarosite. Gli scarti in forma di goethite sono degli ossi-idrossidi di ferro (FeO•OH). Gli scarti in forma di jarosite sono dei solfati-idrati misti, del tipo $MFe_3(SO4)_2(OH)_6$, (dove M rappresenta: H_3O^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Ag^+, Li^+, o 1/2 Pb^{2+}, Zn^{2+}); sono inoltre presenti, in misura minore, dei solfuri misti di questi stessi metalli. Di solito, in entrambi i casi, provenendo da cicli di estrazione/separazione ad umido, questi residui sono in forma di fango palabile, quindi con un contenuto di acqua di imbibizione variabile, di solito fino 35-40 % in peso.

Attualmente, questi residui, per scelta tecnica o economica, non vengono gestiti come sottoprodotti ma come rifiuti: devono quindi essere stabilizzati, inertizzati e conferiti in discarica autorizzata. I quantitativi di tali scarti sono, di solito, compresi tra 100.000 e 250.000 tonnellate/anno, a seconda del sito produttivo. Queste ingenti quantità costituiscono un problema ambientale sotto diversi punti di vista: i residui vanno trattati in maniera da renderli conformi con i limiti di smaltibilità in discarica, e questa operazione comporta, per il tipo di materiali, l'aggiunta di reattivi solidi. Si va così ad aumentare

ulteriormente il quantitativo di materiale che va ad occupare i volumi di discarica. L'esaurimento dei volumi di discarica disponibili costituisce un problema per la prosecuzione delle attività industriali: a causa del cosiddetto effetto "NIMBY" (Not In My Back Yard), non solo in Europa e negli USA, ma anche in molte delle potenze economiche emergenti, lo smaltimento in discarica è visto come l'ultima opzione, dopo aver attuato il cosiddetto principio delle 3 R (Reduce, Reuse, Recycle). In conseguenza di ciò, l'ottenimento di una concessione di nuovi volumi di discarica è sempre più difficoltosa. D'altro canto, la concentrazione di indio, germanio, argento, zinco, piombo, ferro ed eventuali altri metalli, metalli rari e terre rare, in questi residui, è tale che ogni anno, con gli smaltimenti in discarica, si perdono materiali per una potenziale valorizzazione, per singolo sito produttivo, di decine di milioni di euro.

La forma chimica della jarosite o della goethite, in cui si presentano questi residui, non consente un agevole estrazione degli elementi potenzialmente valorizzabili, tuttavia, a causa dei fattori economici ed ambientali appena esposti, il mondo industriale sta spingendo sulla ricerca, per trovare delle soluzioni tecnicamente ed economicamente percorribili, da utilizzarsi per realizzare l'ulteriore estrazione dei metalli (o loro composti) e trovare alternative alla discarica.

I filoni di ricerca reperibili in letteratura coinvolgono processi di estrazione basati

sull'idrometallurgia, eventualmente associata a processi di tipo pirometallurgico. In numerosi di questi processi, tuttavia, l'indio, il germanio, ed eventuali altri metalli rari e terre rare, a causa della loro concentrazione o forma chimica, non sono comunque estratti duranti i processi di recupero di composti di argento, zinco, piombo ed, eventualmente, ferro. Pertanto, pur con una rilavorazione degli scarti prodotti dalla filiera di produzione dello zinco, questi elementi ad alto valore aggiunto andrebbero comunque persi.

La necessità di ridurre o eliminare il quantitativo di fanghi jarositici e/o goethitici inertizzati da destinare a discarica, di avere un procedimento che trasformi indio, germanio, argento, zinco, piombo, ferro ed eventuali altri metalli, metalli rari e terre rare presenti in questi fanghi in composti recuperabili e valorizzabili sono contemporaneamente soddisfatte dal procedimento secondo la presente invenzione che offre, inoltre, ulteriori vantaggi che risulteranno chiari in seguito.

E' quindi oggetto della presente invenzione un procedimento basato, nella sua globalità, sulla contemporanea concentrazione ed estrazione per via termica (trasformandoli in forma chimica di ossidi, solfuri o una miscela di questi composti) di indio, germanio, zinco, piombo e argento, ed eventuali altri metalli rari e terre rare presenti nei residui generati dalla filiera di produzione dello zinco, quali, ad esempio, fanghi jarositici e/o goethitici e/o i fanghi

misti provenienti dai processi di estrazione dello zinco mediante direct leaching.

Contemporaneamente, il procedimento consente l'estrazione del ferro in forma di ferro metallico, con composizione chimica che va da ghisa ad acciaio legato. Nella sua applicazione ai fanghi jarositici o ai fanghi misti prodotti dall'estrazione dello zinco mediante direct leaching, infine, il processo consente di estrarre i composti dello zolfo in forma di SOx ed, eventualmente, di utilizzarli per la produzione di acido solforico.

In una realizzazione preferita di tale procedimento, le operazioni che portano a concentrare indio, germanio, argento, zinco, piombo, ferro ed eventuali altri metalli, metalli rari e terre rare presenti nei fanghi jarositici, goethitici e nei fanghi misti provenienti dai processi di estrazione dello zinco mediante direct leaching, sono:

- (eventuale) preventivamente essiccati ad una temperatura compresa fra 80 °C e 200°C;
- caricamento del materiale, ottenuto nel passaggio precedente, in un opportuno reattore chiuso e trattamento termico fino alla temperatura di 1350°C, in presenza di un gas di trasporto idoneo a creare un ambiente neutro o ossidante;
- impiego di un gas di trasporto preferibilmente scelto tra azoto, aria, ossigeno o miscela di questi;
- il processo di trattamento termico fino a 1350 °C in reattore chiuso può essere realizzato "in continuo", in "semi-batch" o "a batch".

In un'applicazione preferita, il reattore chiuso è suddiviso in una prima sezione in grado di garantire temperature fino a 510 °C ed in una o più successive sezioni, in grado di garantire temperature fino a 1350 °C.

In una applicazione preferita, il flusso gassoso in uscita dalle sezioni fino a 510 °C, composto prevalentemente da acqua in fase gas, viene convogliato ad un sistema di recupero di calore e condensazione; il flusso di gas in uscita dalle successive sezioni fino a 1350 °C, quando il materiale trattato contiene jarosite o fanghi misti provenienti dal direct leaching, viene convogliato ad un sistema di produzione di acido solforico.

Al termine di questi pretrattamenti termici, si ottiene un aumento di concentrazione di indio, germanio, zinco, piombo, argento, ed eventuali altri metalli rari e terre rare; tuttavia la matrice in cui sono contenuti questi elementi non è ancora idonea a favorire una loro separazione efficace ed efficiente, soprattutto a causa dell'elevato contenuto di ossidi di ferro.

Per separare gli elementi di interesse dagli ossidi di ferro, il materiale ottenuto dopo il trattamento fino a 1350 °C viene sottoposto ad una reazione carboriduttiva, a temperature medie del reattore che vanno da 1000 °C a 1850 °C. Il reattore nel quale realizzare la reazione carboriduttiva può essere, a titolo non esaustivo, un reattore a plasma generato da microonde, un reattore a plasma termico ad

arco trasferito, un reattore plasma termico ad arco non trasferito, un reattore plasma termico misto (arco trasferito ed arco non trasferito), un reattore di tipo EAF, un reattore ad induzione.

Il materiale ottenuto dopo il trattamento fino a 1350 °C , da sottoporre alla reazione di carboriduzione viene eventualmente macinato in modo da portarlo alle dimensioni granulometriche ottimali; successivamente, tale materiale viene addizionato con uno o più reattivi contenenti carbonio. Esistono, nella tecnica propria di questo settore, diversi modi possibili per definire il quantitativo di carbonio da aggiungere al materiale trattato fino a 1350 °C: per il procedimento descritto, il quantitativo di carbonio aggiunto (indipendentemente dal tipo di reattivo utilizzato) è compreso tra 1,1 e 3 volte il valore stechiometrico degli ossidi di ferro, espressi come Fe_2O_3, presenti nel materiale ottenuto dal trattamento fino a 1350 °C. A titolo esemplificativo e non limitativo, il carbonio è aggiunto in forma di carbone vegetale, carbon coke, residui della lavorazione di petrolio o derivati, residui contenenti plastiche, o miscele di questi. In una forma particolare del procedimento descritto, un ulteriore contributo alla formazione di un ambiente riducente è data dall'impiego, in contemporanea ai reattivi sopra descritti, di uno o più reattivi in stato fisico di gas, contenenti carbonio ed idrogeno, quale, ad esempio, il metano.

Eventualmente, al materiale ottenuto dopo il trattamento fino a 1350 °C e da sottoporre ad una

reazione carboriduttiva a temperature medie del reattore che vanno da 1000 °C a 1850 °C, viene aggiunto un agente fondente e correttore dell'Indice di Basicità; questo parametro, in un dato materiale, rappresenta il rapporto tra il contenuto di calcio e magnesio espressi come CaO e MgO ed il contenuto di silicio ed alluminio, espressi come SiO2 ed Al2O3, ossia (CaO+MgO)/(SiO2+ Al2O3). In una forma preferita dell'invenzione, l'eventuale aggiunta di calcio viene effettuata utilizzando uno o più composti contenenti ossido di calcio, oppure carbonato di calcio, in forma di un reattivi industriali o approvvigionati da minerale carbonatico eventualmente di scarto, come la polvere di marmo, oppure una miscela di questi.

Una volta preparata la carica per la reazione di carboriduzione, composta dal materiale precedentemente trattato fino a 1350 °C, dall'agente riducente ed eventualmente dal fondente e correttore di indice di basicità, questa viene introdotta in un reattore dedicato, che opera, a regime, ad una temperatura media compresa tra 1000 °C a 1850 °C.

Durante il processo carboriduttivo, i composti contenenti indio, germanio, argento, zinco, piombo ed altri eventuali metalli rari e terre rare sono trasformati in una forma chimica volatile ed estratti dalla matrice, allontanandoli dal reattore mediante aspirazione attraverso il condotto che porta alla sezione di trattamento degli off gas. Assieme a questi composti, viaggiano in fase gas anche composti dello zolfo, se presenti nella matrice in carica al reattore.

Lungo la sezione di trattamento degli off gas sono posizionati dei sistemi di separazione fisico/meccanica delle polveri dal flusso gassoso.

I composti trasformati in una forma chimica volatile contenenti indio, germanio, argento, zinco, piombo ed altri eventuali metalli rari e terre rare, trasportati nel flusso gassoso, sono nuovamente trasformati in particolato solido o polveri, mediante una combinazione di abbassamento della temperatura ed, eventualmente, aggiunta di un gas contenente ossigeno.

La separazione del particolato solido o polveri può essere realizzata mediante l'uso di sistemi di separazione meccanica (ad esempio cicloni e camere di calma), elettrostatica (ad esempio filtri elettrostatici), a setto filtrante (filtri fisici di opportuna porosità) o separazione ad umido (ad esempio wet scrubber) anche in combinazione tra loro. L'insieme del particolato solido ottenuto è un concentrato arricchito in indio, germanio, argento, zinco, piombo ed altri eventuali metalli rari e terre rare, in forma chimica di ossidi o solfuri o miscele di ossidi e solfuri.

Durante la reazione di carboriduzione, in contemporanea ai fenomeni che provocano l'allontanamento di indio, germanio, argento, zinco, piombo ed altri eventuali metalli rari e terre rare, trasportati nel flusso gassoso, avvengono ulteriori fenomeni: gli ossidi di ferro presenti subiscono una riduzione chimica, dando luogo a ferro metallico liquido, che si separa dalla restante matrice liquida e

stratifica nella parte bassa del reattore. Inoltre, i restanti composti presenti, a base di allumino-silicati, stratificano in forma liquida nella parte alta del reattore. In una forma preferita di realizzazione del processo, questi ultimi due fenomeni vengono portati a compimento in un reattore secondario, sempre mantenuto a temperatura compresa tra 1000 °C e 1850 °C, nel quale i materiali in stato liquido vengono trasferiti, al termine dello sviluppo dei composti volatili contenenti indio, germanio, argento, zinco, piombo ed altri eventuali metalli rari e terre rare.

Il ferro stratificato viene allontanato dal reattore mediante colata da uno scarico dedicato del reattore primario o secondario, laddove utilizzato. Allo stesso modo, il fuso di allumino-silicati, operativamente definito scoria, viene allontanato dal reattore mediante colata da uno scarico dedicato del reattore primario o secondario, laddove utilizzato. Le modalità di raffreddamento della scoria colata sono scelte sulla base della struttura solida finale che si vuole ottenere, amorfa (vetro) o cristallina (ceramica).

In sintesi, al termine del processo carboriduttivo, si ottengono tre tipologie di prodotti:

A. concentrato di polveri arricchite in indio, germanio, argento, zinco e piombo in forma di ossidi, solfuri o miscela di ossidi e solfuri;

B. ferro metallico, con composizione chimica da ghisa ad acciaio legato;

C. scoria inerte vetrificata/ceramizzata, a base di alluminosilicati;

Il prodotto A ha la forma chimica idonea ad essere reinviato in testa ai processi di estrazione dell'indio, dello zinco, del piombo, dell'argento e degli altri elementi valorizzabili.

Il ferro metallico (B), con composizione chimica da ghisa ad acciaio legato, viene caratterizzato ed inviato al mercato di riferimento, in base alla qualità ottenuta.

La scoria (C) viene caratterizzata ed inviata al proprio mercato di riferimento, in base alla qualità ottenuta.

Si è data finora una descrizione di carattere generale dell'invenzione. Con l'aiuto della figura 1, e dell'esempio 1, verrà ora data una descrizione più dettagliata di una sua forma di realizzazione, finalizzata a far meglio comprendere il procedimento, i suoi scopi, le sue caratteristiche ed i suoi vantaggi.

La figura 1 rappresenta uno schema a blocchi semplificato e qualitativo di una forma di realizzazione del procedimento secondo l'invenzione.

La figura 2 mostra il diffrattogramma ai raggi X della scoria inerte a base di alluminosilicati, ottenuta nella forma di realizzazione del procedimento, descritta nell'esempio 1.

Esempio 1

In questo esempio sono stati utilizzati fanghi jarositici, la cui composizione media è illustrata nella successiva Tabella 1:

Parametro	Valore	U.M.
Al	0.70	%
Ca	1.3	%
Cd	0.07	%
Cu	0.35	%
Fe	30.1	%
Mg	0.71	%
Pb	4.4	%
S totale	10.0	%
SiO2	2,6	%
Zn	8.8	%
% H2O	34.00	%

Tabella 1

Nella composizione dei fanghi jarositici, riportata in Tabella 1, non sono indicati l'indio, il germanio, l'argento ed altri elementi, poiché in questa fase sono presenti in concentrazioni relativamente basse.

I successivi passaggi descritti hanno lo scopo di concentrare l'indio, il germanio, l'argento, lo zinco ed il piombo, inclusi nella matrice di solfati idrati, tipica di questi fanghi jarositici, e di trasformarli in una forma chimica idonea ad essere trattata sulle linee di impianto che abitualmente trattano il minerale o la materia prima da cui si estrae lo zinco, ossia ossidi, solfuri o un miscela di ossidi e solfuri.

Una aliquota di campione di fanghi jarositici è stata essiccata a 110 °C, per eliminare l'acqua di imbibizione; dal materiale così ottenuto, sono stati prelevati 500 grammi di campione, che sono stati trattati in un forno rotativo, a temperature controllate, in modo da eliminare selettivamente l'acqua di cristallizzazione ed i composti dello zolfo.

Lo step successivo all'essiccazione a 110 °C prevede di trattare il materiale in un intervallo di temperatura che va da 110 °C a 510 °C. In questa fase, si provoca la deossidrilazione dei fanghi di jarosite, con sviluppo di acqua in fase gas. Il flusso gassoso così sviluppato viene convogliato, ricondensato e raccolto. In termini tecnici, questa fase coincide con l'eliminazione dell'acqua di cristallizzazione. L'essiccazione e l'eliminazione dell'acqua di cristallizzazione sono state effettuate separatamente, al solo scopo di definire sperimentalmente queste due fasi del processo ma si possono svolgere contemporaneamente, in un intervallo di temperatura che va da temperatura ambiente a 510 °C.

La fase successiva del trattamento termico copre un intervallo di temperature che può andare da 510 °C a 1350 °C. In questo intervallo di temperature, i solfati presenti nei fanghi jarositici si decompongono, sviluppando SOx in fase gas, ed i composti che rimangono sul solido sono convertiti in ossidi. Il flusso gassoso così sviluppato viene convogliato a dei sistemi di captazione per l'analisi e inviato ad un impianto di produzione di acido solforico.

Nell'esempio descritto, l'intervallo di temperatura utilizzato in questo secondo step è stato tra 510 °C e 1000 °C: considerata la composizione del campione utilizzato, non tutti i solfati presenti si decompongono in questo intervallo di temperature, per cui ci si aspetta di rilevare un contenuto di zolfo residuo, nel materiale a fine trattamento. Nella successiva Tabella 2 sono riportate le analisi elementari della jarosite essiccata a 110 °C e del materiale trattato a 1000 °C:

		Jarosite Essiccata a 110 °C	Jarosite trattata a 1000 °C
Parametro	U.M.	Valori Trovati	Valori Trovati
Ag	mg/Kg	207	242
Al	mg/Kg	6884	8139
As	mg/Kg	7789	18230
Ba	mg/Kg	6148	9485
Ca	mg/Kg	12723	7634
Cd	mg/Kg	577	716
Co	mg/Kg	12	23
Cr	mg/Kg	332	727
Cu	mg/Kg	3407	3999
Fe	mg/Kg	300711	363041
Gd	mg/Kg	46	58
In	mg/Kg	256	297
K	mg/Kg	3153	3156
Mg	mg/Kg	3583	1168
Mn	mg/Kg	5783	8482
Mo	mg/Kg	57	117
Nb	mg/Kg	360	144
Ni	mg/Kg	31	344
Pb	mg/Kg	43946	52334
S	mg/Kg	100332	63096
Se	mg/Kg	46	17
Si	mg/Kg	25677	25872
Ti	mg/Kg	797	786
Zn	mg/Kg	87610	106740
Zr	mg/Kg	31	78

Tabella 2

Si può notare come si sia ottenuta una prima concentrazione dell'indio, rispetto al fango non trattato, che è assimilabile a quella tipica presente nella sfalerite.

Il materiale ottenuto dopo il trattamento a 1000 °C viene utilizzato per preparare la carica alla successiva sezione di trattamento. Per poter estrarre dal materiale indio, germanio, argento, zinco e piombo in forma di ossidi, solfuri o miscela di ossidi e solfuri, si realizza una reazione fortemente riducente ad alta temperatura. Per la realizzazione delle condizioni riducenti si è utilizzato un reattore con plasma ad arco trasferito, che consente di utilizzare, come fonte di carbonio per la riduzione, oltre a reattivi tradizionali, anche scarti o rifiuti ad alto contenuto di carbonio. La carica per il reattore con plasma ad arco trasferito è stata costituita miscelando il materiale trattato a 1000 °C, carbone e calcio carbonato. Al termine del trattamento in reattore plasma ad arco trasferito, si ottengono tre tipologie di prodotti:

- mix di polveri arricchite in indio, germanio, argento, zinco e piombo in forma di ossidi, solfuri o miscela di ossidi e solfuri;
- ferro metallico, con composizione chimica da ghisa ad acciaio legato;
- scoria inerte vetrificata/ceramizzata, a base di alluminosilicati;

Nella successiva Tabella 3 sono indicati gli elementi principali che compongono il mix di polveri.

Parametro	U.M.	Valori Trovati
Ag	**mg/kg**	**759**
Cd	wt %	0,38
Cu	wt %	0,16
Gd	mg/kg	7
Ge	mg/kg	227
In	mg/kg	632
Nb	mg/kg	311
Ni	mg/kg	169
Pb	**wt %**	**20,2**
Ti	mg/kg	212
Zn	**wt %**	**32,7**
Zr	mg/kg	11

Tabella 3

Si può notare come, per effetto dei trattamenti, la concentrazione dell'indio sia paragonabile a quella riscontrabile nelle sfaleriti ad alta concentrazione di questo elemento. Inoltre, elementi quali il germanio e il niobio, che nei passaggi precedenti non risultavano in concentrazione significativa, sono presenti nel mix di polveri in concentrazioni molto elevate.

Un accentuato effetto di concentrazione si riscontra anche sull'argento, oltre che sullo zinco e sul piombo.

Le analisi con tecniche XRD (Diffrazione di raggi X) e microscopia elettronica SEM-EDXS confermano che le polveri sono composte prevalentemente da un mix di ossidi e solfuri degli elementi principali indicati in

tabella. Le concentrazioni ottenute per questi elementi, assieme alla forma chimica (mix di ossidi e solfuri), rendono questo materiale idoneo ad essere reinviato in testa ai trattamenti di estrazione dello zinco e degli altri elementi, assieme alle materie prime abitualmente utilizzate (ad esempio minerale di sfalerite).

Nella successiva Tabella 4 sono indicate le analisi di caratterizzazione della scoria ottenuta in questo esempio: in questo caso si è scelto di indirizzare le condizioni di raffreddamento verso un prodotto vetrificato.

Parametro	U.M.	Valori Trovati
Si	mg/Kg	261576
Na	mg/Kg	119306
Fe	mg/Kg	108712
Al	mg/Kg	80667
Ca	mg/Kg	47397
K	mg/Kg	10666
Ti	mg/Kg	6970
Ba	mg/Kg	5137
Mn	mg/Kg	4789
Mg	mg/Kg	1563

Tabella 4

La matrice ottenuta è effettivamente vetrificata, come conferma l'analisi mediante XRD (Diffrazione di raggi X): lo strumento rileva una matrice totalmente amorfa, come illustrato nella figura 2.

Modificando le condizioni di raffreddamento di questo fuso, si può ottenere una scoria ceramizzata (ossia con una organizzazione cristallina della matrice), a parità di composizione chimica. In entrambi i casi il materiale risultante è una materia prima secondaria con un proprio valore commerciale ed un mercato di riferimento

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione per via termica di un concentrato solido - sostanzialmente privo ferro - arricchito nel contenuto in indio, germanio, zinco, argento, piombo ed eventualmente altri metalli, a partire dai materiali residui generati dalla filiera di produzione dello zinco, quali fanghi jarositici e/o goethitici e/o fanghi misti provenienti dai processi di estrazione dello zinco mediante direct leaching, con la contemporanea produzione di una lega di ferro con composizione chimica da ghisa ad acciaio legato e di un prodotto inerte con struttura fisica da amorfa vetrificata a ceramica cristallizzata, in cui il materiale residuo da trattare viene sottoposto alle seguenti operazioni:
   - eventuale essiccazione ad una temperatura compresa tra 80°C e 200°C;
   - riscaldamento del materiale, eventualmente essiccato, ad una temperatura compresa nell'intervallo 110-510 °C in forno chiuso, con fuoriuscita dal forno di un flusso aeriforme composto prevalentemente di acqua ;
   - riscaldamento ulteriore, a temperatura minore o uguale a 1350 °C, con aumento di concentrazione e in forma chimica di ossidi, di solfuri o di loro miscele, di indio, germanio, zinco, argento, piombo ed eventuali altri metalli, in matrice non ancora idonea

tuttavia a consentire una loro separazione efficace ed efficiente a causa dell'elevato contenuto di ossidi di ferro, e con fuoriuscita dal forno, quando il materiale trattato contiene jarosite o fanghi misti provenienti dal direct leaching, di un flusso di composti dello zolfo in forma di SOx;

- trattamento carboriduttivo del prodotto risultante, eventualmente macinato, in reattore di carboriduzione, a temperature da 1000°C a 1800°C, in presenza di un quantitativo di carbonio compreso tra 1,1 e 3 volte il valore stechiometrico degli ossidi di ferro espressi come Fe2O3 ed eventualmente di un agente fondente e correttore dell'indice di basicità, inteso come rapporto tra il contenuto di calcio e magnesio espressi come CaO e MgO ed il contenuto di silicio ed alluminio, espressi come SiO2 ed Al2O3 ossia (CaO+MgO)/(SiO2+ Al2O3), con conseguente sviluppo di composti di Indio, germanio, zinco, argento, piombo ed eventualmente altri metalli in forma chimica volatile;
- trasformazione dei composti volatili dei metalli contenuti nell'off-gas in particolato solido o polveri, mediante abbassamento della temperatura degli off-gas ed eventuale aggiunta di un gas contenente ossigeno, e mediante l'uso di un sistema di abbattimento,

essendo l'insieme del particolato solido o delle polveri un concentrato – sostanzialmente privo di ossidi di ferro – arricchito in indio, germanio, zinco, argento, piombo ed altri eventuali metalli in forma chimica di ossidi o solfuri o miscele di ossidi e solfuri;

- contemporanea trasformazione , per effetto della carboriduzione ad alta temperatura, degli ossidi di ferro in lega di ferro metallica liquida, con composizione da ghisa ad acciaio legato, che si separa dalla restante matrice liquida stratificandosi nella parte bassa del reattore, e dell'agente fondente e correttore dell'indice di basicità che si separa dalla restante matrice liquida stratificandosi nella parte alta del reattore in forma di scoria liquida a base di alluminosilicati ;
- raccolta della lega di ferro liquido sottostante e della scoria liquida sovrastante mediante scarichi dedicati del reattore con separazione quindi della lega di ferro e della scoria inerte, amorfa (vetrificata) o cristallina (ceramizzata) a seconda delle modalità di raffreddamento della scoria colata;
- invio del concentrato arricchito in indio, germanio, zinco, argento, piombo ed eventualmente altri metalli, in forma di

ossidi e/o solfuri e/o loro miscele, ad impianti convenzionali per la separazione di questi metalli in assenza sostanziale di ferro, con conseguente loro recupero e valorizzazione;

- invio della lega di ferro e della scoria inerte vetrificata/ceramizzata ai rispettivi mercati di riferimento in base alla loro qualità.

2. Procedimento come da rivendicazione 1, in cui gli altri metalli da estrarre sono metalli rari o metalli delle terre rare.
3. Procedimento come da rivendicazione 1 o 2, in cui il riscaldamento a 110-510°C viene eseguito in forno rotativo.
4. Procedimento come da una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui il flusso aeriforme in uscita dal forno, dove il materiale eventualmente essiccato è stato riscaldato a 110-510°C, composto prevalentemente da acqua allo stato aeriforme, viene convogliato ad un sistema di recupero del calore e condensazione.

5. Procedimento come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'ambiente neutro o ossidante viene ottenuto con un gas scelto dal gruppo comprendente azoto, ossigeno, aria e loro combinazioni.
6. Procedimento come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il flusso di SOx

che fuoriesce dal reattore durante il riscaldamento a temperatura inferiore o uguale a 1350°C, quando il materiale trattato contiene jarosite o fanghi misti provenienti dal direct leaching, viene utilizzato per la produzione di acido solforico.

7. Procedimento come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il reattore per eseguire il trattamento carboriduttivo è scelto dal gruppo comprendente reattore a plasma generato da microonde, reattore plasma termico ad arco non trasferito, reattore plasma termico misto (arco trasferito ed arco non trasferito), reattore di tipo EAF e reattore ad induzione.
8. Procedimento come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui nel trattamento carboriduttivo il carbonio viene aggiunto in una forma scelta dal gruppo comprendente carbone vegetale, carbon coke, residui della lavorazione di petrolio o derivati, residui contenenti plastiche, gas contenenti nella loro molecola carbonio e idrogeno e loro miscugli.
9. Procedimento come da rivendicazione 8, in cui il gas contenente nella sua molecola carbonio e idrogeno è il metano.
10. Procedimento come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i sistemi di separazione dagli off-gas dei composti volatili di indio, germanio, zinco, argento, piombo ed eventualmente altri metalli sono scelti dal gruppo

comprendente sistemi meccanici, sistemi elettrostatici, sistemi a setto filtrante e sistemi di separazione ad umido.

11. Procedimento come da rivendicazione 10 in cui i sistemi meccanici sono cicloni e/o camere di calma, i sistemi elettrostatici sono filtri elettrostatici, i sistemi a setto filtrante sono filtri fisici porosi ed i sistemi ad umido sono wet scrubber.

12. Procedimento come da una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la separazione della lega di ferro liquida, con composizione chimica da ghisa ad acciaio legato, e della scoria inerte liquida viene eseguita in un reattore secondario.

13. Procedimento come da rivendicazioni da 1 a 12, in cui l'ulteriore riscaldamento fino a 1350°C in forno chiuso viene realizzato in continuo, in "semi-batch" o in "batch".

14. Concentrato di polveri arricchite in indio, germanio, zinco, argento e piombo in forma di ossidi, solfuri o miscela di ossidi e solfuri, sostanzialmente privo di ferro, caratterizzato dal fatto di essere ottenibile con il procedimento delle rivendicazioni da 1 a 12.

15. Lega di ferro con composizione chimica da ghisa ad acciaio legato, caratterizzata dal fatto di essere ottenibile con il procedimento delle rivendicazioni da 1 a 12.

16. Prodotto inerte a base di alluminosilicati,

con struttura da amorfa vetrificata a ceramica cristallizzata, caratterizzato dal fatto di essere ottenibile con il procedimento delle rivendicazioni da 1 a 12.

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.

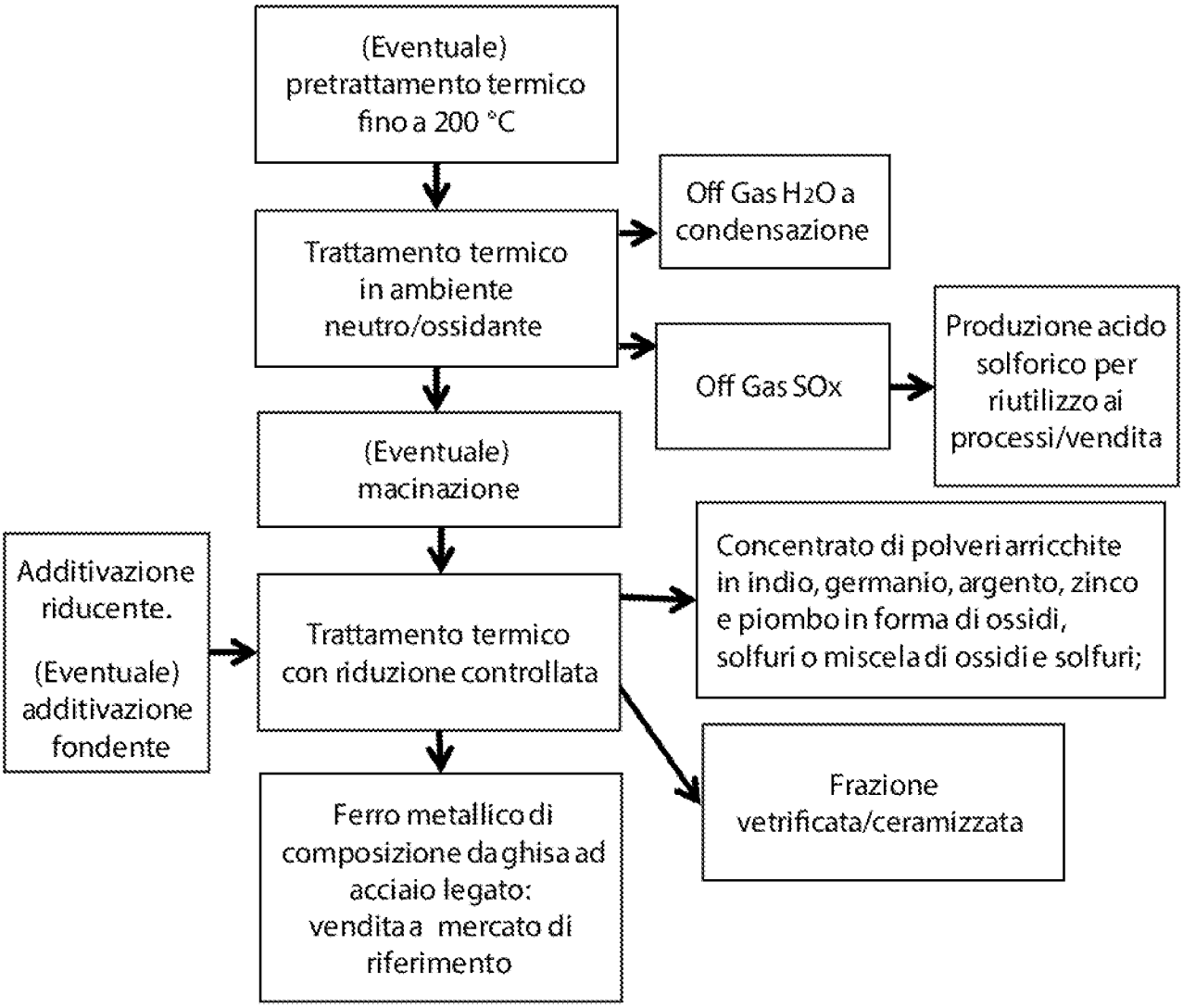
(Eventuale) pretrattamento termico fino a 200 °C
Off Gas H2O a condensazione
Trattamento termico in ambiente neutro/ossidante
Off Gas SOx
Produzione acido solforico per riutilizzo ai processi/vendita
(Eventuale) macinazione
Additivazione riducente.
(Eventuale) additivazione fondente
Trattamento termico con riduzione controllata
Concentrato di polveri arricchite in indio, germanio, argento, zinco e piombo in forma di ossidi, solfuri o miscela di ossidi e solfuri;
Frazione vetrificata/ceramizzata
Ferro metallico di composizione da ghisa ad acciaio legato: vendita a mercato di riferimento

Fig. 1

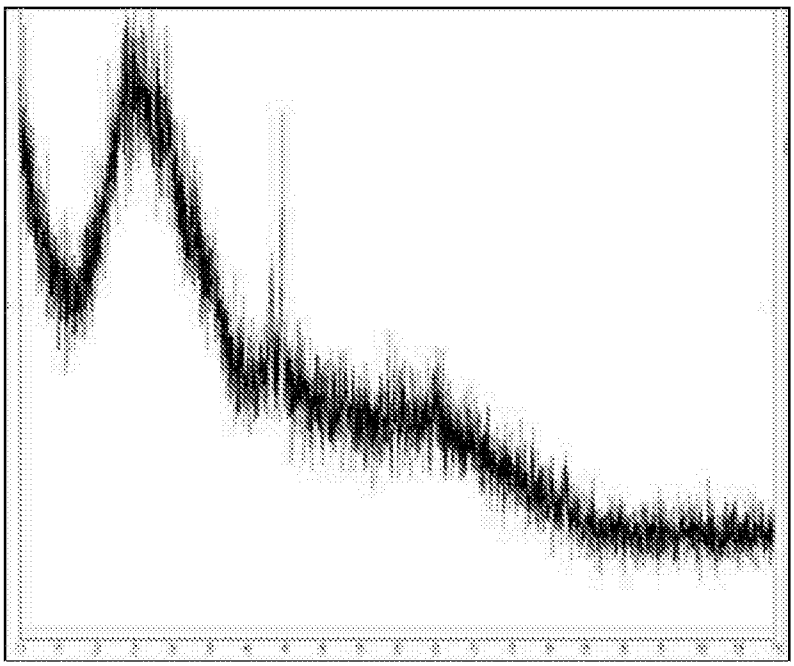

Fig. 2