



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

RECUPERO DI ZINCO E FERRO DA POLVERI DI EAF MEDIANTE  
PROCESSI IDROMETALLURGICI CON L'AUSILIO DI ULTRASUONI

Relatore: Chr.mo Prof. MANUELE DABALÀ

Correlatore: Ing. KATYA BRUNELLI

Laureando: ALBERTO FRANZO

Matr. n.: 626686

Anno Accademico 2011/2012







*ai miei genitori*



# INDICE

Sommario	1
CAPITOLO 1: Impianto abbattimento fumi forno elettrico ad arco (EAF)	3
1.1 Linee di aspirazione	6
1.2 Sistema di raffreddamento fumi	7
1.3 Polveri	8
1.4 Stabilimento in esame	11
Bibliografia	12
CAPITOLO 2: Metodi di caratterizzazione	13
2.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	14
2.2 Difrattometria ai raggi X (XRD)	17
2.3 Fluorescenza ai raggi X (XRF)	20
2.4 Spettroscopia di emissione atomica	22
Bibliografia	25
CAPITOLO 3: Sonochimica	27
3.1 Ultrasuoni	27
3.2 Cavitazione	29
3.3 Estrazione idrometallurgica coadiuvata da ultrasuoni	33
Bibliografia	36
CAPITOLO 4: Parte sperimentale	37
4.1 Caratterizzazione polveri EAF	
4.1.1 Fluorescenza ai raggi X	37
4.1.2 Difrattometria ai raggi X	37
4.1.3 Analisi al SEM	38
4.2 Apparato sperimentale	40
4.3 Prove di leaching	42
4.3.1 Prove preliminari	43
4.3.2 Lisciviazione con acido 1.0 M	47
4.3.3 Lisciviazione con acido 2.0 M	53
4.3.4 Lisciviazione con acido 0.5 M	59
4.3.5 Lisciviazione con acido 0.2 M	61
4.4 Report prove eseguite	63
Bibliografia	64
Conclusioni	65



## Sommario

Oggigiorno la produzione di acciaio avviene principalmente attraverso il forno elettrico ad arco (EAF). In Italia, nel 2010 sono state prodotte 25.75 milioni di tonnellate di acciaio, di questi 17.163 (67%) derivano da forno elettrico mentre i restanti 8.587 (33%) sono stati prodotti con ciclo integrale.

La produzione di acciaio attraverso forni elettrici utilizza rottame ed è notevolmente cresciuta rispetto al ciclo integrale in quanto presenta dei vantaggi sia dal punto di vista economico che sotto il profilo della versatilità; è infatti possibile produrre una vasta gamma di acciai con lo stesso impianto ed in tempi estremamente competitivi.

Il forno elettrico produce una notevole quantità di effluenti solidi: polveri e scoria. Le polveri da forno da arco elettrico (electric arc furnace dust, EAFD) non possono essere immesse in atmosfera quindi vengono opportunamente catturate da un impianto di filtraggio. La produzione annua di EAFD a livello globale è stimata in 3.7 milioni di tonnellate. I fumi (EAFD) contengono una elevata percentuale di zinco e ferro, oltre ad altri metalli quali piombo, cadmio e mercurio. I processi di trattamento dei fumi sono: stabilizzazione/ vetrificazione (discarica), riciclo nel forno elettrico, pirometallurgia, piro-idrometallurgia e idrometallurgia.

In Italia, attualmente, circa il 50% della produzione di fumi EAF è inviata in discarica con notevoli costi di smaltimento mentre la restante quota viene trattata attraverso il processo Waelz. Con questo processo pirometallurgico viene recuperato solo lo zinco derivante dal suo ossido ZnO, mentre tutto il ferro viene perso nella scoria e finisce in discarica.

I processi pirometallurgici presentano il problema dell'alto consumo di energia e quello dei residui a fine processo. I processi idrometallurgici invece rappresentano ancora solo una promessa per il futuro, nonostante le numerose ricerche effettuate in questo ambito. Quest'ultimi potrebbero essere un'interessante alternativa per il recupero dello zinco qualora si riuscisse a controllare la dissoluzione del ferro e rompere la struttura della zinco-ferrite, che risulta problematica da lisciviare.

L'utilizzo degli ultrasuoni nei processi di lisciviazione è stato studiato in questi anni, però tale tecnica non è mai stata applicata nei processi per il trattamento di fumi di acciaieria.

Gli effetti degli ultrasuoni su un liquido riguardano la formazione della cosiddetta "corrente acustica" e delle bolle di cavitazione.

Vari studi permettono di affermare che la formazione e l'implosione delle bolle di cavitazione comportano la realizzazione di condizioni estreme di temperatura e pressione. Inoltre il collasso di tali bolle può dare origine a micro-getti in grado di urtare una superficie presente nelle vicinanze generando un fenomeno di abrasione meccanica.

I vantaggi che gli ultrasuoni possono apportare all'idrometallurgia sono: una riduzione dei tempi di reazione, un minor consumo di reagenti e un incremento della resa. Inoltre gli ultrasuoni forniscono elevatissime energia alle particelle in sospensione permettendo l'accelerazione dei processi di leaching delle fasi più resistenti.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è il recupero di ferro e zinco da EAFD attraverso processi idrometallurgici. In questo lavoro sono state effettuate prove di lisciviazione di polvere EAF in soluzioni contenenti varie concentrazioni di acido solforico, con temperature di esercizio comprese tra 25°C e i 80°C con e senza l'ausilio degli ultrasuoni.

# 1. Impianto abbattimento fumi provenienti da forno elettrico ad arco (EAF)

A causa delle temperature raggiunte durante la fusione del rottame si crea una corrente ascensionale di aria calda, che raggiunge una temperatura di circa 1600°C. Nel momento in cui il forno viene scoperto si alza letteralmente una nuvola di polvere. Generalmente si fa una distinzione tra i fumi catturati con la volta del forno in posizione e i fumi catturati a forno aperto, le prime sono dette emissioni primarie mentre le emissioni a forno aperto sono chiamate emissioni secondarie; la frazione di fumi che non viene abbattuta dal sistema di trattamento polveri e viene rilasciata in atmosfera viene comunemente detta emissione diffusa.

Queste polveri oltre ai composti che si formano normalmente nel processo produttivo dell'acciaio, cioè ossidi dei metalli presenti nel fuso, contengono degli altri inquinanti la cui presenza è causata dai rifiuti che entrano assieme al rottame.

Il rottame è composto principalmente dal "post-consumo", cioè da scarti di lavorazioni industriali, dal riciclo di rottame ferroso e da riciclo interno all'acciaieria. I diversi tipi di rottame vengono classificati in base alla pezzatura ed alla presenza di inquinanti, tra questi ci possono essere ossidi metallici oppure inquinanti organici; per inquinanti organici ci si riferisce principalmente a lubrificanti derivanti dalle lavorazioni e a rivestimenti plastici appartenenti al rottame, vernici oppure isolanti elettrici.

Nella zona dell'arco elettrico si raggiungono temperature prossime ai 10000 °C e in quelle condizioni può avvenire la sintesi di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), questi fortunatamente sono stabili solo a basse temperature quindi se ne forma una quantità tale da permettere di rimanere entro i limiti imposti dalle normative.

I fumi sono quindi composti da aria calda, polvere, prodotti da combustione e monossido di carbonio. La polvere è caratterizzata da una grana fine e un colore tendente al rosso dovuto alla presenza di ossido di ferro. Serve un ciclo di aspirazione e abbattimento fumi in modo da soddisfare i limiti imposti dalle normative ambientali.

La volta del forno elettrico prevede quattro fori, tre sono utilizzati dagli elettrodi mentre il quarto foro viene impiegato come condotto di aspirazione. In figura 1.1 si indica la volta di un EAF con i quattro fori in evidenza, il quarto foro si vede a destra rispetto agli elettrodi.



**Fig. 1.1** Volta di un EAF vista dall'interno

Il condotto di aspirazione è composto da due parti il tronchetto ed il brandeggiabile. Il primo è fissato alla volta e si muove con essa mentre il secondo ha un lato fissato al ventilatore mentre l'altra estremità è libera di seguire i movimenti del tronchetto. In figura 1.2 viene mostrato il forno EAF durante la fase di fusione.



**Fig. 1.2** Foto dell' EAF installato nello stabilimento padovano di Acciaierie Venete in esercizio

In figura 1.3 vengono messi in evidenza tronchetto e brandeggiabile che combaciando permettono l'aspirazione dei fumi.



**Fig. 1.3** EAF di Acciaierie Venete, a sinistra si nota il brandeggiabile e sopra la volta il tronchetto

Il ventilatore deve mantenere continuamente il forno in depressione e per garantire ciò serve una notevole portata di aspirazione, si parla di qualche centinaia di metri cubi l'ora come ordine di grandezza; la depressione serve a vincere la pressione dei gas caldi, altrimenti questi scapperebbero attraverso gli interstizi. Il momento più critico da questo punto di vista è la fase di ossidazione, di conseguenza è su questa fase che si dimensiona la portata di aspirazione.

Nella fase di ossidazione vengono prodotti principalmente ossido di ferro e zinco e monossido di carbonio; quest'ultimo è un combustibile quindi sarebbe pericoloso portarselo avanti ulteriormente nell'impianto perciò si preferisce bruciarlo subito ottenendo anidride carbonica, la combustione avviene tra il tronchetto ed il brandeggiabile infatti tra i due tubi viene lasciata passare una certa portata d'aria tale da consentirne la combustione; I gas aspirati passano poi nella Post Combustion Chamber, qui avviene una prima separazione delle particelle più pesanti, lo scopo è quello di evitarne il deposito lungo le tubazioni successive.

I gas a questo punto entrano in un condotto raffreddato (Water Cooled Duct) che ha lo scopo di portare i fumi da circa 800 °C a 500 °C l'intervallo di temperatura varia con la lunghezza del condotto.

A questo punto i gas devono essere ulteriormente raffreddati fino a circa 200 °C, le alternative sono due: utilizzare uno scambiatore di calore, a convezione naturale o forzata, oppure utilizzare una torre di raffreddamento rapido (Quenching Tower).

Il limite inferiore di temperatura è in realtà compreso tra i 200 °C e i 300 °C, più basso è questo limite più costoso è l'impianto. A questo punto viene posta una serranda di controllo dell'aspirazione (DEC Damper) essa regola la portata di gas estratta dall'EAF in modo da non asportare troppo calore nelle fasi in cui non si stanno generando emissioni. Dopo la valvola di controllo vengono miscelati i gas primari caldi e i gas secondari i quali sono in un intervallo di temperatura compreso tra i 50 °C e i 70 °C raggiungendo così una temperatura sopportabile per il filtri.

I filtri sono composti da maniche di nylon oppure di Goretex®, i fumi ci passando attraverso rilasciando nei pori le polveri. Per un filtraggio ottimale serve una ridotta velocità dei fumi e una temperatura massima di 130 °C altrimenti i fumi rovinano i filtri stessi. Il flusso dei fumi viene rallentato realizzando una struttura di alloggiamento dei filtri sufficientemente larga.

Periodicamente viene inviata una soffiata controcorrente così da far cadere le polveri in una tramoggia posta nel fondo del filtro. I filtri a pioggia funzionano bene però presentano l'inconveniente dei fanghi, i fanghi con metalli pesanti rappresentano un costo aggiuntivo nello smaltimento.

L'impianto termina con un camino attraverso il quale vengono espulsi i fumi dopo esser stati trattati.

## **1.1 Linee di aspirazione**

Possono essere presenti due linee di aspirazione, una principale collegata al quarto foro, che si occupa delle emissioni primarie e una secondaria. L'efficienza della linea primaria è legata alla depressione mantenuta all'interno del forno grazie all'aspirazione, tuttavia a seguito di improvvisi aumenti di pressione l'efficienza della linea primaria inevitabilmente cala quindi è opportuno che la linea di aspirazione secondaria rimanga in funzione anche quando il forno è in marcia. La linea secondaria raccoglie le aspirazioni provenienti da cappe poste sopra il forno, le quali possono avere un singolo punto di aspirazione oppure avere una configurazione con diversi punti di aspirazione all'interno di un'unica cappa.

Questa configurazione garantisce una più omogenea aspirazione; come ordine di grandezza si parla di una portata che va dai 6000 ai 12000 Nm<sup>3</sup>/h per tonnellata di capacità del forno.

L'efficienza di questa aspirazione è fortemente legata al layout del capannone che ospita il forno, infatti movimenti d'aria orizzontali e sorgenti di aria calda la limitano notevolmente. Si può aumentare l'efficacia dell'aspirazione in due modi, isolando il capannone che ospita l'EAF (Elephant-house) oppure realizzando un alloggiamento isolato per il forno (Dog-house).

Realizzare un sistema elephant house non è una operazione banale per due motivi, il primo è che andrebbero tenute chiuse tutte le aperture durante le fasi di funzionamento del forno, il secondo motivo è che si dovrebbe dimensionare la portata della cappa in modo da assicurare il sufficiente ricambio d'aria all'interno del capannone per ovvie ragioni di vivibilità.

L'alternativa di incapsulare il forno offre il vantaggio di avere un minor volume da controllare quindi sicuramente la linea secondaria di aspirazione è più efficiente tuttavia perde la capacità di segregare i fumi al suo interno durante le fasi di carica e rifacimento del refrattario.

## **1.2 Sistema di raffreddamento fumi**

Come accennato nella descrizione dell'impianto di aspirazione delle polveri sono necessari tre step di raffreddamento prima del filtraggio [1]; la seconda fase di raffreddamento merita un approfondimento. Le alternative sono due, scambiatore di calore (FDC) o torre di quenching (QT); la scelta più idonea è quella che permette di abbattere il contenuto di diossine e furani. Tali composti vengono totalmente crackizzati a temperature superiori a 850 °C quindi dentro al forno elettrico le condizioni ci sono, tuttavia se i fumi permangono per un tempo sufficiente nell'intervallo di temperature 600-300 °C si riformano, si ha cioè una sintesi De-novo che presenta un massimo di produttività tra i 500 °C e i 300 °C. Altra fonte di diossina può essere il forno di pre-riscaldamento rottame, tuttavia la concentrazione di diossina nelle emissioni primarie è maggiore di almeno un ordine di grandezza rispetto alle emissioni secondarie. Lo scopo della QT è di portare il più in fretta possibile i gas al di sotto della temperatura di 280 °C; rispetto ad un normale scambiatore di calore in cui il raffreddamento avviene per convezione gas/gas nella QT si ha un sistema gas/liquido quindi la velocità di raffreddamento è almeno dieci volte superiore.

La QT è costituita da un cilindro di acciaio di diametro che varia da 2 m a 6 m e di altezza compresa tra 10 m e 15 m. Il flusso di gas caldi entra dalla parte inferiore e nel suo percorso ascensionale viene stabilizzato e reso costante; il gas viene raffreddato da acqua nebulizzata ottenuta tramite lance poste nella parte inferiore della QT alimentate da aria compressa e acqua.

Non è detto che il contenuto di diossine[2] sia sufficientemente basso da rientrare nei valori di soglia stabiliti dalle normative, inoltre in futuro è prevedibile che questo limite venga abbassato a  $0.1 \text{ ng/Nm}^3$ , di conseguenza l'abbattimento nella torre di quenching può non bastare. Una soluzione al problema è rappresentata dall'iniezione a monte del filtro di un assorbente che permetta alla diossina di aggregarsi a particelle di polvere più grosse in modo da poter venir filtrata assieme alle polveri. Come assorbente si utilizza di solito coke di lignite poroso e macinato in modo da avere un elevato rapporto superficie/volume.

Più si riesce a diminuire la temperatura dei gas che viene mandata al filtro minore è il contenuto di diossina, se non si usa nessun assorbente bisogna spingersi fino a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  come temperatura di ingresso filtro.

La QT oltre ad abbattere efficacemente il contenuto di diossina nelle emissioni permette di avere costi di gestione minori, infatti la caduta di pressione sulla linea primaria di aspirazione è minore se si confronta una QT con un FDC, o meglio a parità di impianto, si ha una migliore capacità di aspirazione usando una QT. Un ulteriore risparmio si ottiene se si valutano le temperature di esercizio, una QT può essere alimentata da gas a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  mentre un FDC va alimentata con gas alla temperatura massima di  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  quindi la QT permette un condotto di raffreddamento primario più corto quindi meno costoso. Altro aspetto di economicità è la manutenzione, una QT da questo punto di vista richiede solo il controllo e la pulizia degli ugelli delle lance mentre nel caso del FDC si deve prestare attenzione ai problemi di intasamento.

### **1.3 Polveri**

La composizione delle polveri prodotte dal forno elettrico ad arco (EAFD) dipende dalla qualità del rottame utilizzato e dal tipo di acciaio prodotto, per semplicità si individuano due macrocategorie, acciaio comune ed acciaio legato.

Una ricerca recentemente effettuata sul profilo di rischio nell'acciaieria elettrica[3] confronta le produzioni di EAFD tra due forni di media taglia con diverso layout.

Uno forno parzialmente segregato (elephant-house) ed uno totalmente segregato (dog-house). Le caratteristiche principali dei due impianti esaminati sono riassunte in tabella 1.1.

Sono state quantificate emissioni primarie, secondarie e diffuse; il confronto è stato effettuato attraverso dei rilievi a monte e a valle del sistema di abbattimento nelle diverse fasi produttive, i risultati sono stati riportati in tabella 1.2.

	Forno parzialmente segregato	Forno totalmente segregato
CARICA		
Numero di ceste Composizione	3 lamierino ossidato (20 kg polvere / t acciaio)	2-3 lamierino (15 kg polvere / t acciaio)
FORNO		
Capacità Produttività	80 t 72-98 t/h	70 t 62-70 t/h
STRUTTURA		
Superficie interessata Volume controllato Sezione trasversale aperta: con portelloni chiusi con portelloni aperti	60 m x 22 m 15500 m <sup>3</sup> 20% 50%	42 m x 17,5 m 22000 m <sup>3</sup> 0% 10%
SISTEMA CAPTAZIONE		
Portata quarto foro Portata cappa	94000-144000 Nm <sup>3</sup> /h 218000-442000 Nm <sup>3</sup> /h	121000 Nm <sup>3</sup> /h 202000-44100 Nm <sup>3</sup> /h
FUNZIONAMENTO		
Periodo a volta aperta Periodo a volta chiusa	21% 79%	16% 84%

**Tab.1.1** Caratteristiche impianti soggetti allo studio

La quantità delle EAFD prodotte durante il processo di lavorazione dipendono dalla qualità del rottame utilizzato, ma anche dalla configurazione impiantistica e dalle procedure di lavorazione adottate. Le polveri prodotte possono essere comprese fra 10 e 25 kg/ t di acciaio liquido.

	Forno parzialmente segregato	Forno totalmente segregato
Polveri prodotte	1700 kg/h	1000 kg/h
Obiettivo di emissione IPPC (2% delle polveri prodotte)	0.34 kg polveri/ t acciaio	0.20 kg polveri/ t acciaio
Emissione totale	1.03 kg polveri/ t acciaio	0.22 kg polveri/ t acciaio
- di cui canalizzate	0.03 kg/ t	0.02 kg/ t
- di cui diffuse	1.00 kg/ t	0.20 kg/ t

**Tab. 1.2** Polveri prodotte e fatti di emissione

Componenti	Acciai al carbonio		Acciai legati	
	Intervallo	Valore tipico	Intervallo	Valore tipico
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-50	30		
MnO	1-7	4		
NiO	0.02-0.05	0.2	2-10	6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02-1	0.5	10-25	19
Cu <sub>2</sub> O			0.2-1	0.3
ZnO	10-45	30		
PbO	0.5-8	3		
CdO	0.02-0.1	0.05		
CaO	5-50	30		
MgO	0.5-3	1		
SiO <sub>2</sub>	1-5	2		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-2	1		

**Tab. 1.3** Composizioni di polveri abbattute in forno elettrico ad arco (% in peso)

Con carica composta principalmente da rottame frantumato, derivante da raccolta di post-consumo e con impiego di scarti di tornitura le emissioni risultano quantitativamente più elevate a causa della presenza in misura consistente di metalli basso fondenti (principalmente zinco e piombo) che si liberano per distillazione dalla carica e di prodotti di combustione degli oli e di altri composti organici.

La granulometria delle polveri prodotte comprende frazioni grossolane, dove la misura significativa è costituita dai millimetri, e frazioni fini, con massima frequenza delle classi fra 2 e 5 micron.

La composizione, individuata con analisi durante la lavorazione di acciai di base e di qualità, con tenori delle aggiunte di lega contenuti, e per acciai legati è riportata in tabella 1.3. Durante la carica si riscontra un arricchimento delle polveri in zinco, piombo e cadmio; i tenori di calcio aumentano in corrispondenza alle aggiunte effettuate al termine della fusione; ferro e manganese arricchiscono i fumi in particolare durante la fusione e l'affinazione.

#### **1.4 Stabilimento in esame**

Le polveri, trattate in questo lavoro, sono state prelevate dall'impianto abbattimento fumi dello stabilimento di Padova delle Acciaierie Venete s.p.a. [4] In questo impianto vengono prodotti acciai da costruzione ed acciai speciali (da cementazione, da bonifica, microlegati, a lavorabilità migliorata, al boro, per bulloneria e acciai per molle) mentre non viene prodotto acciaio INOX. L'impianto di aspirazione fumi del forno fusorio è tra i più avanzati al mondo e garantisce una portata volumetrica superiore al milione di metri cubi l'ora.

Nello stabilimento sono presenti tre distinti cicli produttivi, l'acciaieria, il laminatoio ed il reparto finitura. Il primo reparto produce le billette, il secondo le trasforma in laminati i quali vengono mandati alla fase di finitura. Il ciclo produttivo esaminato in questo lavoro è quello iniziale, ovvero dove avviene la fusione del rottame.

## **Bibliografia**

- [1] G. Pansera, N. Griffini, “Sviluppi tecnologici negli impianti di abbattimento fumi per forni elettrici”, La Metallurgia Italiana.
- [2] J. Lehner, W. Gebert, W. Fingerhut, “Solutions for Dioxin Removal form EAF Offgas”.
- [3] A. Borroni, “I profili di rischio nei comparti produttivi dell’artigianato, delle piccole e medie industrie e pubblici esercizi: Acciaierie ad arco” “
- [4] Monografia Acciaierie Venete, <http://www acciaierievenete.com>

## **2. Metodi di caratterizzazione**

Le tecniche di indagine adottate nel corso del progetto sono state principalmente quattro; Analisi di diffrazione ai raggi X, di fluorescenza ai raggi X e analisi al SEM sono state effettuate per la caratterizzazione delle componenti solide mentre il liquido di leaching è stato caratterizzato tramite misure di assorbimento. Di seguito viene riportata una breve introduzione sul funzionamento e sui principali componenti degli strumenti impiegati.

### **2.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)**

Il microscopio elettronico a scansione, in seguito abbreviato in SEM[1], si avvale di un fascio di elettroni ad alta energia concentrati sulla superficie da analizzare. Dall'interazione elettroni-superficie vengono generati molteplici segnali e attraverso la loro analisi si può dedurre la morfologia della superficie piuttosto che la sua composizione chimica o la sua struttura cristallina. Il fascio di elettroni esegue una scansione di una sezione precedentemente stabilita e come output fornisce l'intensità dei vari segnali nelle diverse posizioni della sezione analizzata attraverso un'immagine bidimensionale. Le sezioni esaminate hanno dimensioni tra 1 cm e circa 5  $\mu\text{m}$ .

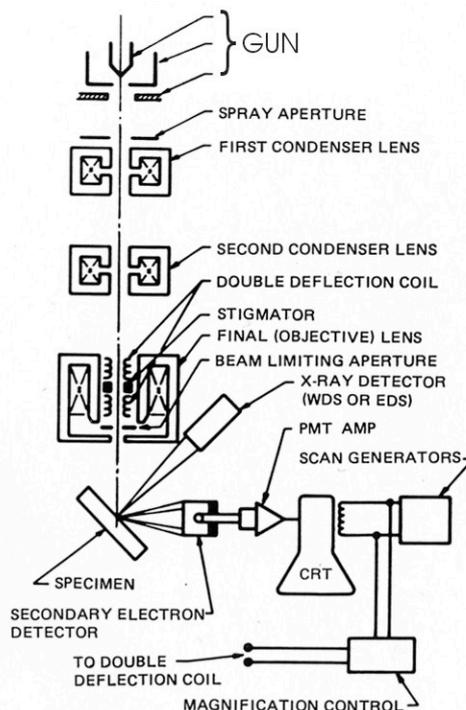
Oltre a lavorare su sezioni il SEM permette anche analisi puntuali, particolarmente utile quando si fanno analisi di composizione chimica qualitativa e quantitativa, attraverso il sistema EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy), questa sonda in realtà non riesce a distinguere bene elementi di peso atomico minore di 11, pertanto se vi è la necessità di individuare elementi leggeri si può utilizzare il sistema WDS (wavelength dispersive spectrometer).

Informazioni su struttura cristallina e orientazione dei cristalli vengono ottenute tramite gli elettroni retrodiffusi, EBSD (electron backscatter diffraction). Uno dei principali vantaggi del SEM è che permette di operare su campioni senza la necessità di complicate preparazioni, soprattutto su campioni massivi; inoltre confrontato con il classico microscopio ottico il SEM permette risoluzioni sensibilmente maggiori, infatti viene superato il limite fisico dell'occhio umano che non riesce a risolvere distanze inferiori a 0.2 mm, inoltre grazie ad una buona profondità di campo fornisce immagini tridimensionali.

Gli elettroni vengono generati per effetto termoionico da un filamento di tungsteno oppure di boruro di lantanio, inoltre esistono SEM in cui il fascio viene generato per effetto tunnel.

Essi vengono successivamente accelerati dal campo elettrico presente tra il filamento la superficie da analizzare, che fa quindi da catodo. La distanza tra sorgente e superficie viene usata per focalizzare e accelerare il fascio di elettroni, questa fase avviene in una colonna portata in vuoto, si parla di circa  $10^{-5}$  torr. La focalizzazione avviene tramite delle lenti elettromagnetiche, almeno due lenti condensatrici e una lente obiettivo; queste servono anche a regolare il grado di ingrandimento e la dimensione dello spot, il movimento del fascio viene effettuato attraverso le due bobine di deflessione, il movimento avviene secondo due righe parallele e successive. Il portacampioni inoltre è provvisto di un meccanismo di movimentazione, questo consente spostamenti laterali ed anche variazioni di inclinazione.

L'informazione viene raccolta attraverso un opportuno detector, in realtà più di uno in quanto le interazioni elettrone-campione possono dare diversi tipi di elettroni. L'intensità misurata dal rivelatore viene quindi impiegata per modulare la luminosità di uno schermo a tubo catodico, la posizione del fascio sul campione e dello spot sullo schermo sono sincronizzate quindi si ottiene una mappa puntuale dell'intensità di emissione dai diversi punti del campione. Il campione deve fungere da catodo, quindi deve essere un buon conduttore, nel caso venga analizzato un materiale isolante si deve provvedere a renderlo conduttore depositando per evaporazione un sottile strato di oro oppure di carbonio. In figura 2.1 viene riportato lo schema principale di un SEM.



**Fig. 2.1** Componenti essenziali SEM

Il fascio che colpisce il campione è costituito da elettroni a elevata energia cinetica, alcune decine di keV, questa energia viene dissipata sotto forma di calore e di una molteplicità di segnali. La natura dei segnali dipende dal tipo di interazione che è avvenuta tra elettrone e materia, e sono principalmente tre, urto elastico, urto anelastico e trasmissione senza urto, ai fini dell'indagine sono utili solo i primi due tipi di interazione. Per ogni tipo di emissione è necessario un diverso tipo di detector.

Gli elettroni che subiscono urti anelastici sono la maggior parte, la parte di loro che fuoriesce dalla superficie prende il nome di elettroni secondari, a causa dell'urto perdono molta energia cinetica pertanto quella residua è di circa 50 eV, di conseguenza anche la profondità di provenienza è di pochi nm. Questi vengono rivelati attraverso una gabbia di Faraday polarizzata positivamente che attira gli elettroni stessi, vengono accelerati verso un cristallo scintillatore, mantenuto a + 10 kV, con questa energia gli elettroni sono in grado di produrre fotoni ottici i quali attraverso un foto-moltiplicatore vengono convertiti in segnale elettrico e modulandone l'intensità viene prodotta un'immagine nel senso comune del termine, cioè un'immagine analoga a quella che si vedrebbe al microscopio ottico.

Ciò è possibile in quanto l'emissione di elettroni secondari è legata alla morfologia esterna della superficie o meglio la variazione di efficienza di emissione dipende essenzialmente dall'angolo di impatto del fascio con la superficie; infatti la distanza percorsa dai secondari in uscita dal materiale resta costante mentre a variare è il cammino degli elettroni primari. Minore è questo cammino e tanto più intenso sarà l'impatto e di conseguenza l'intensità di emissione, ne consegue che le creste e gli spigoli della superficie del campione risultano molto più luminosi del resto, mentre ciò che è più distante dal fascio risulta ombreggiato ottenendo così una buona tridimensionalità. Con questo tipo di segnale si raggiunge anche la massima risoluzione dello strumento, questo parametro è legato alla sezione del fascio e alla superficie in esame. Il minimo diametro del fascio ottenibile è legato all'ottica elettronica dello strumento e alla velocità con cui si vuole lavorare. Il minimo diametro è inferiormente limitato da un parametro detto "disco di confusione" il quale è il risultato della sovrapposizione delle aberrazioni introdotte dallo strumento cioè sferica, cromatica, scattering e rapporto segnale/rumore, esso viene limitato lavorando sulla distanza fascio-campione e sulla corrente impiegata. Più bassa è la corrente impiegata tanto minore sarà il diametro di confusione, però la corrente deve essere sufficiente da garantire un adeguato rapporto segnale/rumore.

Bisogna anche considerare che lavorando basse correnti l'analisi viene fatta lentamente serve quindi una soluzione di compromesso.

Per quanto riguarda la superficie in esame tanto più liscia è minore sarà il contrasto di conseguenza una peggiore risoluzione. Una volta nota la risoluzione si può calcolare l'ingrandimento, definito come il rapporto tra la risoluzione dell'occhio umano (0.2 mm) e la risoluzione dello strumento (e. g. 10 nm).

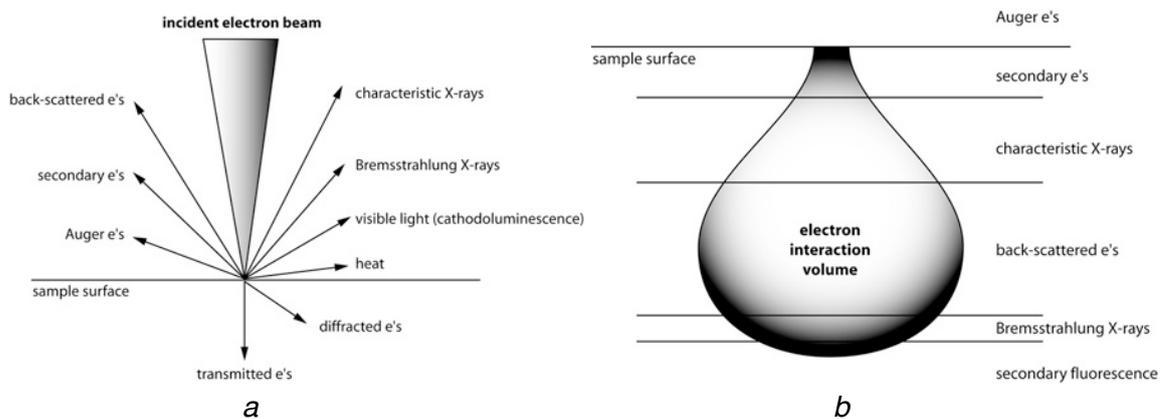
Gli elettroni retrodiffusi (backscattered) fuoriescono dalla superficie a seguito di una deflessione a grande angolo dovuta a urti elastici col campo coulombiano degli atomi del campione, la perdita di energia è minima quindi come ordine di grandezza la loro energia è paragonabile a quella dei componenti del fascio incidente. La profondità da cui provengono è di qualche micron. Il rendimento di produzione di questo tipo di segnale dipende anche dal numero atomico dell'elemento colpito dall'elettrone primario, ed è direttamente proporzionale, di conseguenza con questo tipo di segnale il contrasto è funzione della morfologia superficiale e del materiale in analisi.

Per la rilevazione si potrebbe utilizzare lo scintillatore senza alimentazione e la gabbia di Faraday che ha davanti, in questo modo lo scintillatore diventerebbe insensibile agli elettroni secondari i quali hanno energia troppo bassa per eccitarlo, tuttavia a differenza dei secondari dove il contrasto dipende dall'efficienza di produzione con questi è importante anche l'efficienza di raccolta in quanto hanno traiettorie rettilinee di conseguenza è necessario un collegamento ottico con il rilevatore e ciò si traduce in ombre molto nette nelle zone non vedute dallo scintillatore. Si corre il rischio di rivelare solo le rugosità superficiali, quindi è consigliabile utilizzare due scintillatori posti sopra il campione posti simmetricamente rispetto all'asse della sonda, in questo modo è possibile distinguere i due contributi, essi avranno ampiezza uguale e fase opposta quindi quando si vogliono risaltare differenze di composizione si sommano i due contributi eliminando di fatto il contributo al contrasto topografico e viceversa sottraendo i due segnali. Operando con questo tipo di segnale la risoluzione massima è inferiore rispetto ai secondari in quanto c'è la necessità di operare con elevate correnti.

Nel caso in cui gli elettroni del fascio incidente riescano a ionizzare livelli energetici più interni degli atomi del campione si ha l'emissione di un fotone, l'emissione è dovuta al fatto che gli atomi ionizzati tornano allo stato fondamentale. Il fenomeno complementare all'emissione del fotone è l'emissione di elettroni Auger.

Le immagini a elettroni assorbiti vengono realizzate misurando la corrente in maniera puntuale tra il campione e la massa, un aumento del numero di elettroni assorbito provoca una diminuzione nella corrente assorbita, ci sono inoltre casi particolari in cui un materiale con strano comportamento ottico, una volta colpito dal fascio di elettroni emette luce, si ha cioè il fenomeno di catodoluminescenza.

In figura 2.2 sono indicati i vari tipi di emissione dovute all'interazione elettrone campione mentre in figura 2.3 vengono mostrate le provenienze dei vari tipi di emissione, provengono da zone diverse e da volumi diversi.



**Fig. 2.2** (a) Segnali prodotti dall'interazione elettrone-campione, (b) provenienza emissioni

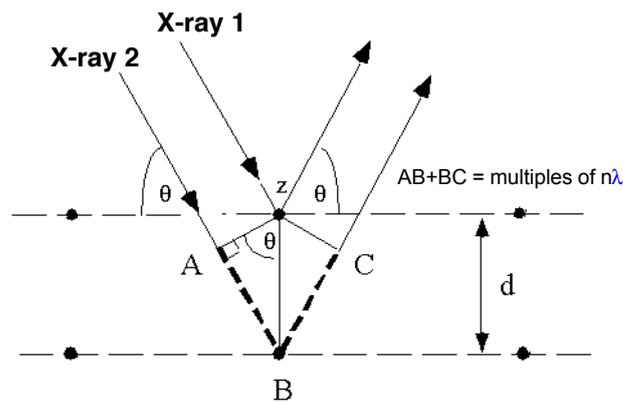
I vantaggi di questo strumento sono la notevole versatilità, nonché la praticità nella preparazione dei campioni, infatti fatta eccezione per i campioni di materiale isolante, la preparazione è rapida. I limiti invece sono dovuti alle dimensioni del campione, il quale deve per forza essere alloggiato nel porta campione deve stare sotto ai 10 cm di lunghezza e circa 4 cm di altezza; inoltre il campione deve resistere ad un vuoto elevato, pertanto servono campioni secchi.

## 2.2 Difrattometria ai raggi X (XRD)

La principale applicazione sperimentale per i raggi X consiste nello studio della struttura cristallina dei materiali. Infatti usando un cristallo come reticolo di diffrazione di raggi X [4,5] è possibile stabilire la forma e le dimensioni della cella elementare del cristallo stesso oltre a individuare di che materiale si tratta.

Inoltre si riesce a definire come gli atomi stessi sono disposti all'interno del cristallo e si possono anche avere informazioni su eventuali tensioni residue all'interno del cristallo.

Dato un reticolo cristallino, costituito dai vari atomi disposti ordinatamente secondo dei ben precisi piani reticolari, questi piani reticolari saranno caratterizzati da una distanza interplanare, comunemente indicata con la lettera "d". Si supponga di far collidere il fascio di raggi X col reticolo cristallino, il fascio di raggi X lo si può pensare come un insieme di raggi paralleli e monocromatici. Esso sarà caratterizzato da una propria lunghezza d'onda,  $\lambda$ , e un angolo di incidenza col reticolo cristallino, detto  $\vartheta$ .



**Fig 2.3 Legge di Bragg**

Dall'analisi dei pattern di diffrazione si può notare che il cristallo riflette il fascio di raggi X a dei ben determinati angoli di incidenza  $\vartheta$  ed ai relativi multipli interi. La spiegazione a tale fenomeno venne data dai Bragg, i quali ipotizzarono l'insorgenza di una interferenza costruttiva tra i raggi costituenti il fascio di raggi X. La condizione per avere interferenza costruttiva è che la differenza di cammino ottico, cioè il segmento  $AB+BC$  sia multiplo di  $\lambda$ . Tuttavia  $AB$  è uguale a  $BC$ , pertanto si può scrivere la seguente equazione:

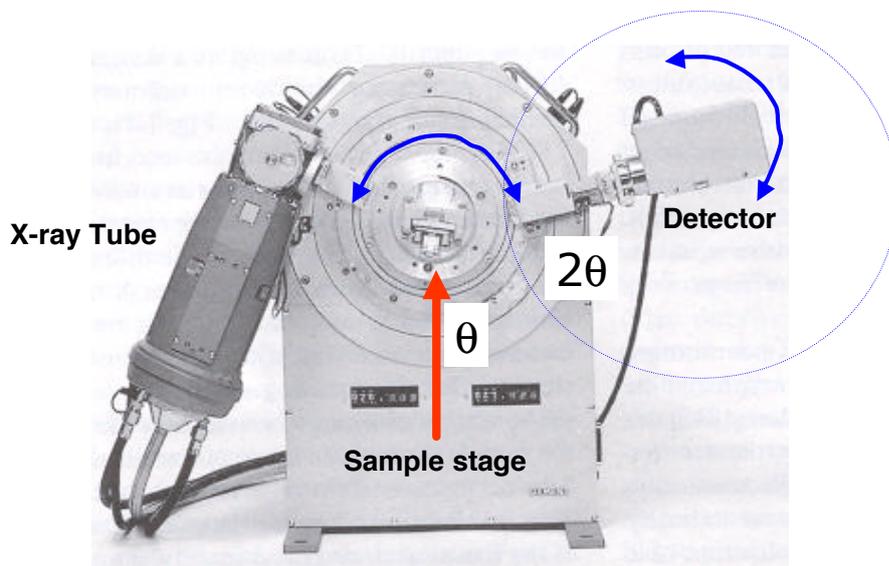
$$n\lambda = 2AB \quad (2.1)$$

Dalla figura 2.3 si nota come il segmento  $AB$  sia pari a  $d \cdot \sin\vartheta$ , pertanto si può esprimere la legge dei Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} \quad (2.2)$$

La lunghezza d'onda della radiazione incidente è nota mentre l'angolo di incidenza viene fatto variare. Individuando a che angoli si ha interferenza costruttiva si riesce a rilevare la distanza tra due piani adiacenti di atomi.

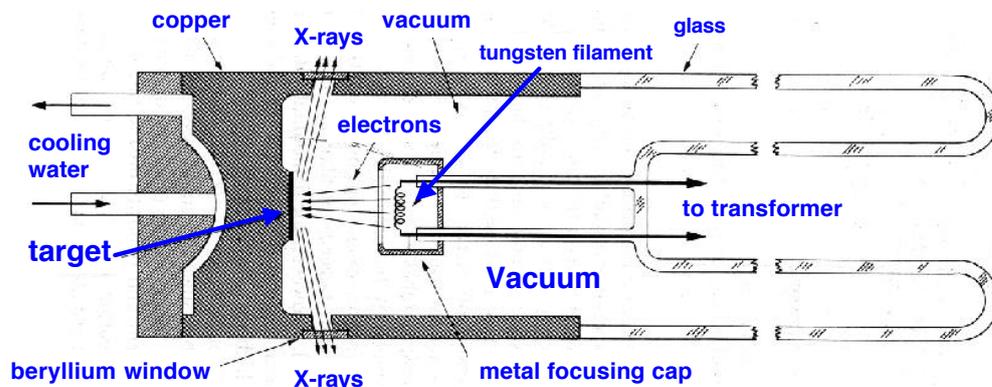
Sulla legge di Bragg si basa il funzionamento del diffrattometro. Una foto di un moderno diffrattometro è stata riportata in figura 2.4. Il fascio di raggi X viene generato dal tubo radiogeno. Il fascio monocromatico e di lunghezza d'onda nota collide col campione, posto al centro del diffrattometro, il portacampione è in rotazione rispetto al fascio, pertanto attraverso tale movimento varia l'inclinazione quindi l'angolo di incidenza. L'acquisizione del segnale rifratto avviene attraverso il detector, in figura in alto a destra, anch'esso segue il portacampione nella rotazione.



**Fig 2.4** Diffrattometro con geometria Bragg-Brentano

Il detector successivamente trasforma in impulsi elettrici le radiazioni diffratte, tali segnali vengono amplificati ed inviati ad un interfaccia che ne permette l'elaborazione per mezzo di un computer.

Il raggi X vengono prodotti attraverso degli elettroni ad alta velocità che collidono contro un target metallico. La sorgente di elettroni è costituita da un filamento di tungsteno portato a incandescenza per mezzo di corrente elettrica. La sorgente si trova all'interno di un'ampolla di vetro sotto vuoto, inoltre tra la sorgente ed il target c'è una differenza di potenziale pertanto gli elettroni sono costretti a colpirlo. Il target è l'anodo, esso è inoltre provvisto di un sistema di raffreddamento ad acqua. La lunghezza d'onda del fascio è funzione del materiale costituente il target, generalmente è rame, oppure cromo o nichel.



**Fig. 2.4** Schema di un tubo radiogeno

Attraverso la diffrattometria si possono analizzare velocemente delle polveri, infatti benché queste abbiano un orientamento casuale dei singoli grani ci sarà sempre una frazione in grado di diffrangere secondo l'equazione di Bragg e questo per una ragione puramente statistica. Il metodo inoltre richiede pochi grammi di polvere, non richiede eccessive preparazioni e lascia inalterate le polveri dopo la prova.

Il risultato di questo tipo di prova è un diffrattogramma e da esso si possono trarre diverse informazioni. Indicizzando la posizione dei picchi si ottiene una valutazione qualitativa delle fasi presenti, inoltre attraverso opportuni software di analisi dati si possono trarre informazioni sui parametri del reticolo cristallino. Dalle intensità dei picchi si possono ottenere anche informazioni di tipo quantitativo, informazioni utili nel caso di sistemi multifase. Infine dalla forma dei picchi si possono conoscere le dimensioni medie dei cristalli, attraverso l'applicazione dell'equazione di Sherrer, espressa dall'equazione 2.3.

$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.3)$$

Dove  $d$  indica il diametro medio dei cristalli,  $\lambda$  la lunghezza d'onda impiegata che dipende dal tubo radiogeno,  $\theta$  indica la posizione del picco mentre  $\beta$  sta ad indicare la larghezza del picco a metà altezza espressa in radianti di  $2\theta$ .

### 2.3 Fluorescenza ai raggi X (XRF)

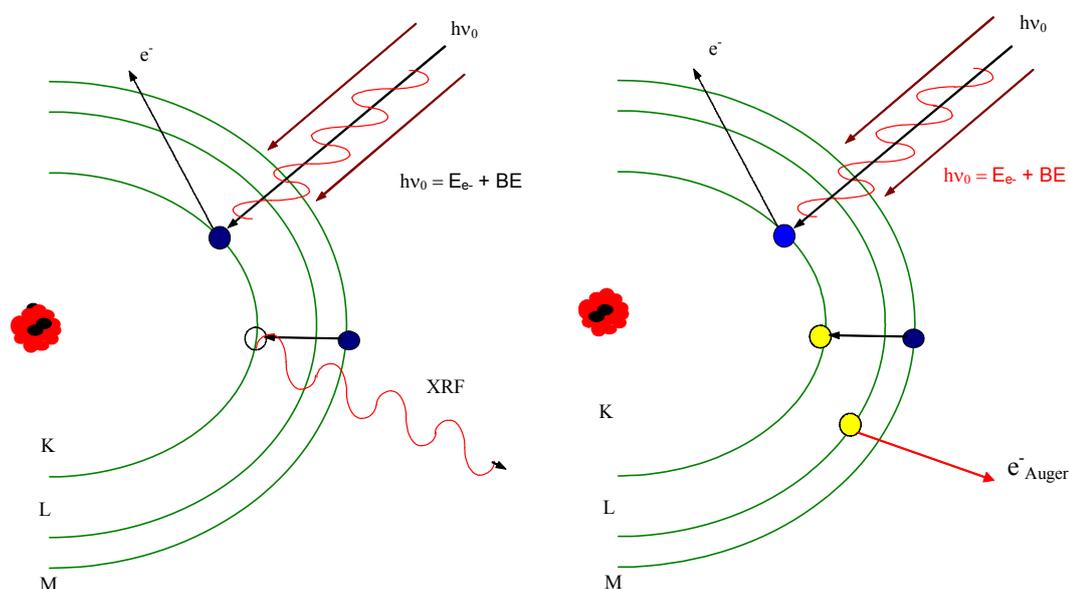
L'analisi XRF[6] è una tecnica di spettroscopia in emissione di raggi X che permette l'identificazione degli elementi presenti nel campione in esame. Tale tecnica permette sia di stabilire la presenza di un determinato elemento sia la relativa concentrazione.

Il principio utilizzato è il seguente: impiegando una radiazione X di energia ed intensità

appropriate è possibile creare, per effetto fotoelettrico, una vacanza in un guscio interno dell'atomo di un elemento. Tale posizione viene successivamente rioccupata da un elettrone appartenente ad uno dei gusci più esterni, il quale nella diseccitazione produce un fotone caratterizzato da un'energia pari alla differenza tra le energie dell'elettrone nelle due posizioni, iniziale e finale.

Un sottile fascio di raggi x penetrando nel materiale e attraversando la porzione di superficie su cui incide, diminuisce progressivamente di intensità con una legge esponenziale in quanto la probabilità di interazione del singolo quanto di energia non cambia; ma progressivamente il numero dei singoli quanti, cioè i fotoni, diminuisce. In alcune interazioni viene prodotta una radiazione secondaria che può essere utilizzata sia per individuare il tipo di meccanismo di interazione occorso sia per riconoscere l'atomo.

Nel caso di radiazione molto energetica, come è quella X, l'interazione avviene direttamente sul singolo elettrone. Questo è il caso utile per la produzione della radiazione di fluorescenza dei raggi x, radiazione che origina dal successivo processo di diseccitazione in cui vengono prodotti fotoni con energie che caratterizzano il singolo elemento. È opportuno sottolineare come il fenomeno della fluorescenza, cioè della emissione di fotoni di energia conosciuta, non dipenda dalla modalità di eccitazione per cui i fotoni emessi da un atomo di rame hanno eguale energia se esso è stato bombardato con fotoni, con elettroni o con una qualsiasi altra radiazione che sia in grado di creare una vacanza nel guscio più interno dell'atomo. In figura 2.5 si mostrano i due possibili meccanismi di diseccitazione.



**Fig. 2.5** Radiazione emessa dalla diseccitazione, a sinistra la radiazione primaria a destra quella secondaria.

Il processo di diseccitazione in realtà può far sì che vi sia la produzione di un elettrone, detto elettrone Auger, o, in alternativa di un fotone. Dalla vacanza di un elettrone nel guscio più interno (detto K) vengono prodotti fotoni di due energie diverse. Ovviamente la probabilità che avvenga ciascuno di questi distinti processi è ben definita e conosciuta. Se la vacanza avviene sul guscio successivo (quello L) il numero di possibili processi aumenta con la conseguente maggiore difficoltà di interpretazione dei risultati (linee L).

## 2.4 Spettroscopia di emissione atomica

La spettroscopia atomica [2,3] è una tecnica di indagine qualitativa e quantitativa, in cui una sostanza viene decomposta negli atomi che la costituiscono tramite una fiamma, un fornello oppure un plasma. La quantità di ogni elemento presente nel gas viene ottenuta dalla misura di assorbimento, o di emissione, di radiazione ultravioletta o visibile da parte degli atomi allo stato gassoso.

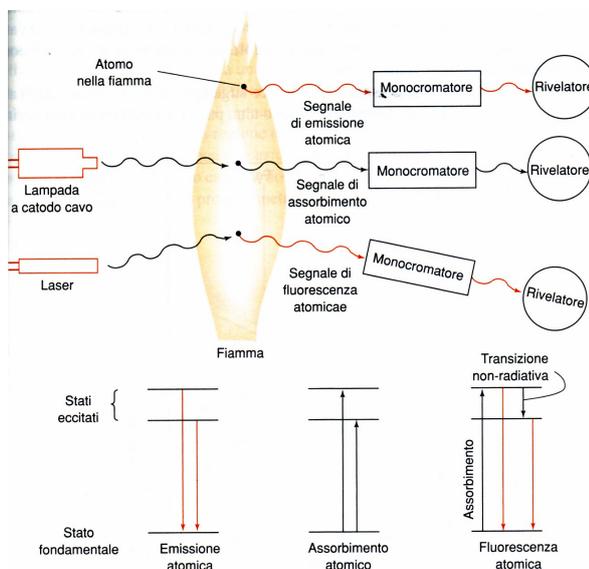
Quando un atomo viene posto nelle condizioni di acquistare energia elettromagnetica, di intensità adeguata, uno o più elettroni esterni possono infatti abbandonare gli orbitali in cui abitualmente si trovano, per venire promossi ad orbitali più ricchi di energia. Di conseguenza l'atomo, che si trovava nel suo stato energetico fondamentale raggiunge un livello energetico più ricco di energia e quindi meno stabile. Da questo stato eccitato l'atomo decade rapidamente, tornando allo stato fondamentale e restituendo all'ambiente l'energia appena acquistata.

Questo processo di decadimento energetico avviene prevalentemente per via termica, nel senso che l'energia accumulata viene dispersa mediante urti con particelle che si trovano nelle vicinanze degli elettroni eccitati: questo è dunque un meccanismo di rilassamento non radiante. Dato che ogni atomo dispone di un proprio numero di elettroni, situati su determinati orbitali, è possibile ottenere spettri di assorbimento atomico caratteristici. Essi sono costituiti da una serie di righe, dette righe di risonanza, la cui intensità è proporzionale alla probabilità della transizione elettronica corrispondente.

Le analisi spettroscopiche si possono dividere principalmente in tre categorie, in figura 2.6 vengono indicati i principi di funzionamento delle diverse tecniche:

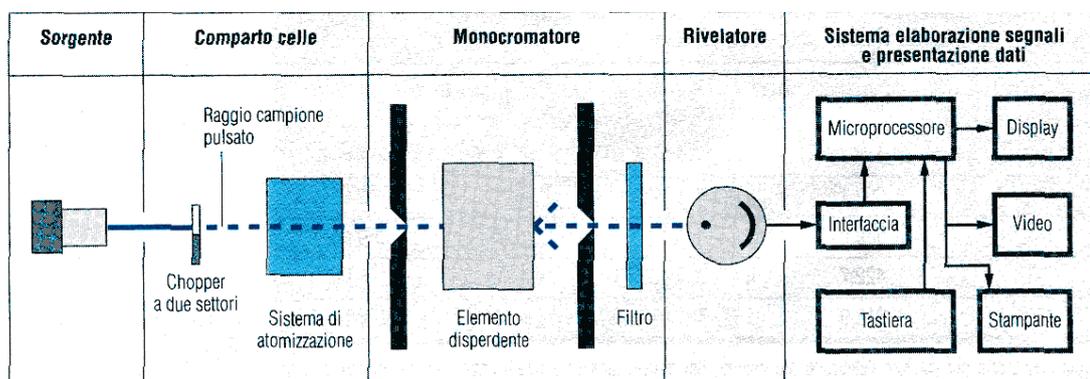
- **Spettroscopia di assorbimento atomico (AAS)**, ovvero gli atomi assorbono parte della luce proveniente dalla sorgente mentre la radiazione rimanente raggiunge il rivelatore;

- **Spettroscopia di emissione atomica (AES)** ovvero gli atomi nel passare dallo stato eccitato allo proprio stato fondamentale emettono una radiazione a frequenza discreta;
- **Spettroscopia di fluorescenza atomica (AFS)** ovvero gli atomi eccitati mediante una lampada oppure un laser si rilassano emettendo una radiazione a lunghezza d'onda maggiore.



**Fig. 2.6** Tecniche di spettroscopia

In linea del tutto generale i componenti di uno spettroscopio sono la sorgente della radiazione elettromagnetica, il sistema di atomizzazione, il monochromatore, il rivelatore ed il sistema di acquisizione del segnale, in figura 2.7 è riportato lo schema.



**Fig. 2.7.** Componenti principali spettroscopio

Delle tre tipologie verrà solamente la spettroscopia di emissione atomica in quanto è quella utilizzata nel corso della ricerca; questo tipo di spettroscopio, attraverso la misura della lunghezza d'onda delle radiazioni emesse, riesce a individuare gli atomi che le hanno generate e la loro concentrazione.

L'analisi quantitativa si ottiene attraverso l'intensità della radiazione emessa, infatti essa è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie emettente, invece l'analisi qualitativa si ottiene individuando le lunghezze d'onda corrispondenti ai picchi di intensità di emissione nello spettro.

Per questa categoria di spettroscopi esistono molteplici sistemi per l'atomizzazione, caratterizzati da diverse temperature, e quindi energie, di esercizio della sorgente:

- emissione a fiamma;
- emissione tramite plasma ad accoppiamento induttivo (ICP);
- emissione tramite plasma a corrente continua (DCP);
- emissione tramite arco elettrico;
- emissione tramite scintilla elettrica.

La tipologia utilizzata è uno spettroscopio ICP, l'atomizzazione viene ottenuti per mezzo dei un dispositivo, detto torcia. Il plasma viene ottenuto facendo fluire dell'argon nella torcia, questa è costituita da tre tubi concentrici di quarzo. All'estremità superiore della torcia è posta una bobina a induzione magnetica alimentata da corrente alternata ad alta frequenza. Attraverso un scarica elettrica vengono prodotti ioni argon ( $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{e}^-$ ), a questo punto gli ioni e gli elettroni producono il plasma per mezzo del campo magnetico oscillante. Quando il plasma è stabile viene iniettato l'aerosol contenente la soluzione da esaminare. Nella zona del plasma si raggiungono temperature intorno ai 6000-8000 K.

## Bibliografia

- [1] G. Principi, “Caratterizzazione dei Materiali”
- [2] <http://www.uniroma2.it/didattica/MA2/deposito/spettroscopiAA.pdf>
- [3] [http://www.unirc.it/documentazione/materiale\\_didattico/598\\_2008\\_75\\_2407.pdf](http://www.unirc.it/documentazione/materiale_didattico/598_2008_75_2407.pdf)
- [4] <http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>
- [5] [http://studium.unict.it/dokeos/2012/courses/1003109C1/document/XRD\\_new.pdf](http://studium.unict.it/dokeos/2012/courses/1003109C1/document/XRD_new.pdf)
- [6] G. E. Gigante e S. Ridolfi , “La tecnica della Fluorescenza a raggi X”



## 3. Sonochimica

Gli ultrasuoni[1] sono una categoria di onda acustica, si considerano tali, le onde meccaniche con frequenza compresa tra 16 kHz e 500 MHz; in realtà il limite superiore di frequenza cambia a seconda dello stato di aggregazione del mezzo in cui si propaga l'onda infatti se essa viaggia in un liquido oppure in un solido il limite è 500 MHz mentre se si propaga in un gas questo scende a 5 MHz. Nel momento in cui le perturbazioni vengono generate e si propagano in un mezzo entrano in gioco interazioni di tipo elastico col mezzo stesso. Il moto vibrazionale della sorgente viene trasmesso ai costituenti del mezzo. Le molecole o gli atomi dei questo a loro volta ritrasmettono la perturbazione ai loro omologhi adiacenti. A questo punto sorge una distinzione in base allo stato di aggregazione del mezzo ospitante, infatti se esso è un liquido oppure un gas l'oscillazione segue la direzione di propagazione dell'onda acustica, producendo quindi onde longitudinali mentre passando allo stato solido le onde acustiche generano oscillazioni trasversali.

### 3.1 Ultrasuoni

Dal punto di vista della singola molecola o atomo la perturbazione può essere vista come una oscillazione attorno alla posizione di equilibrio della molecola stessa pertanto si può modellizzare lo spostamento attraverso un moto armonico descritto dall'equazione 3.1:

$$x(t) = x_0 \sin(2\pi ft) \quad (3.1)$$

$f$  indica la frequenza dell'onda e  $x_0$  l'oscillazione massima.

Derivando rispetto al tempo si riesce a descrivere la velocità con cui avviene l'oscillazione, come indicato dall'equazione 3.2 mentre derivando la velocità si ottiene l'accelerazione, come indicato dalla 3.3.

$$\dot{x} = v(t) = v_0 \cos(2\pi ft) \quad (3.2)$$

$$\dot{v} = a(t) = -a_0 \sin(2\pi ft) \quad (3.3)$$

Le costanti  $v_0$  ed  $a_0$  indicano rispettivamente la massima velocità e la massima accelerazione.

Nel caso in cui l'onda si propaghi attraverso un mezzo gassoso è intuitivo che la vibrazione comporti una variazione locale della pressione.

La variazione locale di pressione pertanto può essere modellizzata in maniera analoga allo spostamento. Uno dei parametri dell'onda è l'intensità, questa fornisce una misura dell'energia trasportata dall'onda acustica, o meglio essa definisce l'energia passante attraverso un'unità di area per unità di tempo, pertanto si misura in  $W/m^2$ . Si supponga di applicare la perturbazione acustica in un mezzo liquido, ciò si può ottenere in due modi: usando un bagno ultrasonico oppure immergendo nel bagno uno o più sonicatori. In entrambi i casi si ha l'applicazione di una tensione elettrica alternata ad un opportuno trasduttore il quale genererà una vibrazione di frequenza pari alla frequenza della tensione applicata. Analogamente alle molecole di aria quelle del liquido vibreranno attorno alla loro posizione di equilibrio generando una variazione di pressione ( $P_a$ , pressione applicata). Questa andrà a modificare la pressione normalmente presente nel liquido cioè la pressione idrostatica ( $P_h$ ). Pertanto la pressione locale sarà il risultato dei due contributi, come mostrato dalla equazione 3.4:

$$P = P_a + P_h \quad (3.4)$$

Detto questo si può dedurre quale sia l'energia, quindi anche l'intensità associata all'onda acustica, infatti se si considera lo spostamento di uno strato di liquido di sezione  $A$  e spessore  $dx$ , attraverso l'equazione 3.5 si può quantificarne l'energia cinetica.

$$KE = \frac{1}{2}(\rho A dx)v^2 \quad (3-5)$$

Integrando su tutto il volume la 3.5 si può ottenere l'energia totale associata all'onda e il risultato è espresso dall'equazione 3.6. L'equazione 3.7 esprime invece l'energia totale per unità di volume.

$$E_t = \frac{1}{2}(\rho A x)v^2 \quad (3.6)$$

$$E = \frac{1}{2}\rho v^2 \quad (3.7)$$

Come per tutti i fenomeni ondulatori la velocità di propagazione dell'onda nel mezzo,  $c$ , mette in relazione frequenza e lunghezza d'onda, secondo una relazione inversamente proporzionale indicata dall'equazione 3.8.

$$c = \lambda f \quad (3.8)$$

Se l'energia attraversa una sezione unitaria ( $A=1$ ) con velocità  $c$  allora il volume attraversato dall'onda in una unità di tempo sarà pari a  $c$  pertanto il flusso di energia nell'unità di tempo è proprio individuato dal prodotto tra  $E$  e  $c$ , come indicato dalla 3.9:

$$I = E \cdot c = \frac{1}{2} \rho c v^2 \quad (3.9)$$

Per un'onda piana la velocità della particella può essere messa in relazione con la pressione acustica attraverso l'equazione 3.10, che se calcolata usando la velocità massima dell'oscillazione  $v_0$ , permette di ottenere l'ampiezza di oscillazione della pressione,  $P_A$ .

$$\frac{P_a}{v} = \rho c \quad (3.10a)$$

$$\frac{P_A}{v_0} = \rho c \Leftrightarrow v_0 = \frac{P_A}{\rho c} \quad (3.10b)$$

Pertanto utilizzando la 3.10b si può esprimere l'intensità dell'onda acustica in funzione della pressione, come indicato dall'equazione 3.11.

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (3.11)$$

Si ipotizzi di sollecitare con un onda acustica di intensità pari a  $1 \text{ W cm}^{-2}$  e frequenza 20 kHz dell'acqua a temperatura ambiente, quindi con densità pari a  $1000 \text{ kg m}^{-3}$ . La velocità dell'onda in acqua è di  $1500 \text{ m s}^{-1}$ . L'ampiezza di oscillazione della pressione è pari a  $1.73 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . cioè questa varia tra  $+1.7 \text{ atm}$  e  $-1.7 \text{ atm}$  20000 volte al secondo. A questo punto conoscendo  $P_A$  si possono calcolare: scostamento massimo ( $x_0$ ), velocità massima ( $v_0$ ) e accelerazione massima ( $a_0$ ) delle particelle di liquido.

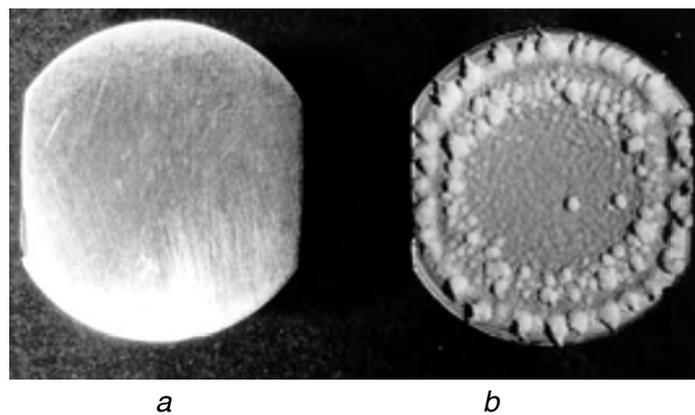
Ricordando che  $v_0 = 2 \pi f x_0$  e  $a_0 = 4 \pi^2 f^2 x_0$ . Calcolando  $a_0$  si deduce che la massima accelerazione subita vale  $1.45 \cdot 10^4 \text{ m s}^{-2}$  cioè circa 1600 volte l'accelerazione di gravità.

### 3.2 Cavitazione

Il modello scelto per descrivere i cambiamenti indotti dalla perturbazione acustica permette di mostrare come insorge una variazione locale della pressione. La variazione fa discostare dal valor medio di pressione, cioè la pressione idrostatica. Durante la fase di compressione le molecole si avvicinano mentre in quella di decompressione avviene il contrario.

Se la pressione negativa durante la decompressione genera una rarefazione sufficiente da far allontanare le molecole di una distanza pari a quella necessaria a tenere il liquido intatto si generano delle cavità, si ha cioè la cavitazione.

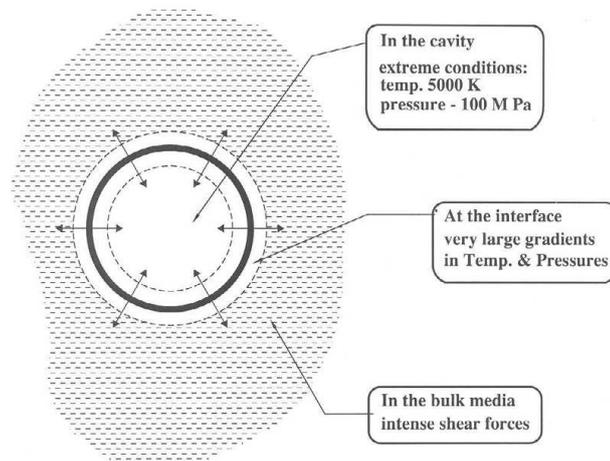
Il processo di cavitazione[2] passa attraverso tre step e sono: creazione del vuota, crescita e collasso della stessa. Una volta nata la bolla di cavitazione questa crescerà fintanto che non si annulla la differenza tra pressione locale e pressione idrostatica. L'implosione della bolla concentra tutta l'energia in gioco su un volume infinitesimo quindi genera condizioni estreme di temperatura e pressione. In figura 3.1 viene mostrato l'effetto erosivo dovuto al collasso delle bolle di cavitazione sulla superficie di un soncatore con punta in lega di titanio.



**Fig. 3.1** Effetto erosivo della cavitazione; (a) superficie non erosa, (b) superficie erosa, 20 h, 20 W cm<sup>-2</sup> in benzene

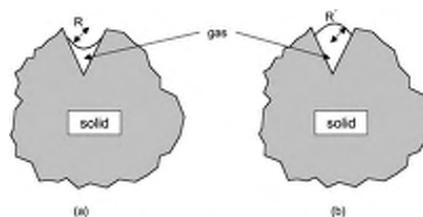
La vita media di queste bolle dura pochi cicli, in un tempo brevissimo una bolla riesce a crescere di volume arrivando anche a cinque volte il volume iniziale. Localmente si raggiungono per periodi di tempo estremamente brevi, come ordine di grandezza intorno al milli secondo, condizioni estreme; questi hot spots che sorgono hanno una temperatura che si aggira intorno ai 5000 K e pressioni di 100 MPa. Inoltre data la brevissima durata di queste condizioni si trovano velocità di riscaldamento e raffreddamento letteralmente irraggiungibili in altri modi, si sta nell'ordine di  $10^{10}$  K s<sup>-1</sup>. Di conseguenza sull'interfaccia si creano enormi gradienti termici mentre nel bulk della soluzione nascono intensi sforzi di taglio.

In figura 3.2 viene schematizzato il collasso di una bolla di cavitazione



**Fig. 3.2** Descrizione del collasso di una bolla in prossimità di una interfaccia solido-liquido

La pressione necessaria a rendere stabile una bolla di vapore, oppure un vuoto, in acqua è stimabile in 1500 atm, in realtà si può osservare il fenomeno già con depressioni minori di 20 atm e ciò è dovuto alla presenza di “punti deboli” del liquido. Esistono cioè zone che presentano una tensione di vapore minore rispetto al resto del liquido. Un aumento della pressione idrostatica del mezzo in cui viaggia l’onda acustica causerà un aumento della pressione necessaria a indurre la rarefazione, in accordo con l’equazione 3.4. Ciò significa che serve una maggiore  $P_A$  quindi un’onda acustica di maggiore intensità, come suggerito dalla 3.11. La presenza di particolato disperso nel mezzo aiuta la cavitazione, in particolare il processo viene favorito dalla presenza di gas nelle cervici oppure nelle rientranze delle particelle. Le fessure quindi fanno da siti di nucleazione per le bolle e di fatto abbassano la soglia di cavitazione. Si può portare come esempio ciò che accade in una cervice durante la fase di rarefazione; con la diminuzione della pressione l’interfaccia liquido-gas cambia di convessità. L’angolo di contatto cambia con la diminuzione della pressione, quando questa è sufficientemente bassa avviene una rottura dell’interfaccia ed a questo punto si ottiene una bolla stabile. In figura 3.3 vengono mostrate le fasi del processo di rottura dell’interfaccia solido-gas da parte della bolla di gas intrappolata in una cervice.



**Fig. 3.3** (a) Concavità all’interno della cervice con pressione esterna positiva; (b) con pressione esterna negativa

In tabella 3.1 sono riportati i principali parametri di leaching con le relative prescrizioni.

<b>Categoria</b>	<b>Parametro</b>	<b>Ruolo</b>
Condizioni liscivianti	Tensione di vapore	Per alte tensioni di vapore l'è meno violento il collasso della bolla. La cavitazione è più difficoltosa per solventi con bassa tensione di vapore.
	Viscosità	La cavitazione è facilitata per solventi a bassa viscosità.
	Presenza di particolato	Aiuta la cavitazione poiché fa da sorgente di cavitazione grazie al gas intrappolato tra le cavità.
	Gas dentro alle bolle	
	Solubilità	Il gas disciolto nel solvente agisce da nucleo di cavitazione. La cavitazione è più frequente. Maggiore è la quantità di gas minore è l'intensità dell'onda d'urto.
	Calore specifico	$\gamma$ è il rapporto tra $c_p/c_v$ , $\gamma$ lo si vuole elevato in quanto è proporzionale alla temperatura al momento del collasso.
	Conducibilità termica (k)	Minore è k tanto maggiore è il riscaldamento durante il collasso.
Condizioni di reazione	Temperatura esterna	Un innalzamento della temperatura aumenta la tensione di vapore quindi il collasso della bolla è meno violento. Sono necessarie minori intensità di sonicazione per indurre la cavitazione. Una temperatura vicina al punto di ebollizione del solvente aumenta il numero di bolle che possono fare un effetto barriera.
	Pressione esterna	Un innalzamento della pressione aumenta la tensione di vapore quindi il collasso della bolla è meno violento. È necessaria una maggiore intensità di sonicazione per indurre la cavitazione. Aumenta l'efficienza nel trasferimento energetico.
Parametri di sonicazione	Intensità	Col crescere dell'intensità aumenta la probabilità di avere cavitazione. Se si lavora ad alte frequenze è necessaria una intensità molto elevata per mantenere il grado di leaching ottenuto a basse frequenze. La cavitazione non cresce indefinitamente con l'intensità infatti si raggiunge una sorta di saturazione dovuta all'effetto barriera delle bolle.
	Frequenza	
	Bassa	È più indicata per ottenere la cavitazione una bassa frequenza, infatti ad alte frequenze i cicli sono troppo corti, è necessaria una grande ampiezza e la rarefazione è sempre insufficiente a dare bolle stabili, inoltre ad alte frequenze l'attenuazione è notevole.
	Tempo di irradiazione	Se aumenta il tempo di reazione cresce la resa ed anche il calore ceduto al sistema.

**Tab. 3.1** I parametri del leaching.

### 3.3 Estrazione idrometallurgica coadiuvata da ultrasuoni

L'uso di ultrasuoni può dare benefici durante la fase di lisciviazione, infatti può portare sia un aumento del tasso di scioglimento del minerale sia una crescita nella resa di metallo prodotto. In letteratura si trovano numerosi lavori che stabiliscono come le vibrazioni ultrasoniche possano causare un assottigliamento dello strato diffusivo, attorno alle particelle solide disperse portando quindi alla crescita del tasso di leaching.

Le tecniche ultrasoniche possono trovare applicazione per molti ambiti di ricerca, ad esempio l'asportazione di metalli da terreni piuttosto che il trattamento di rifiuti pericolosi.

Un altro aspetto che sta richiamando una crescente attenzione nell'uso degli ultrasuoni in idrometallurgia è quello energetico, infatti si riescono a ottenere buone potenze a basso costo e inoltre sono disponibili sorgenti di ultrasuoni per un uso continuativo.

La fase di lisciviazione consiste nella separazione del metallo dal relativo minerale attraverso uno scioglimento per via chimica e questa fase costituisce la base della maggior parte dei trattamenti idrometallurgici. L'obiettivo principale del leaching quindi consiste nel liberare selettivamente la maggior quantità possibile di metallo.

Si distinguono classi di ultrasuoni, a bassa potenza ed alta frequenza i quali vengono impiegati per scopi diagnostici (ecografie e controlli non distruttivi) e ultrasuoni ad alta potenza e bassa frequenza usati appunto in sonochimica. I primi sono caratterizzati da un range di frequenze 1-10 MHz mentre gli ultrasuoni di potenza lavorano in un range tra i 20 e i 100 kHz.

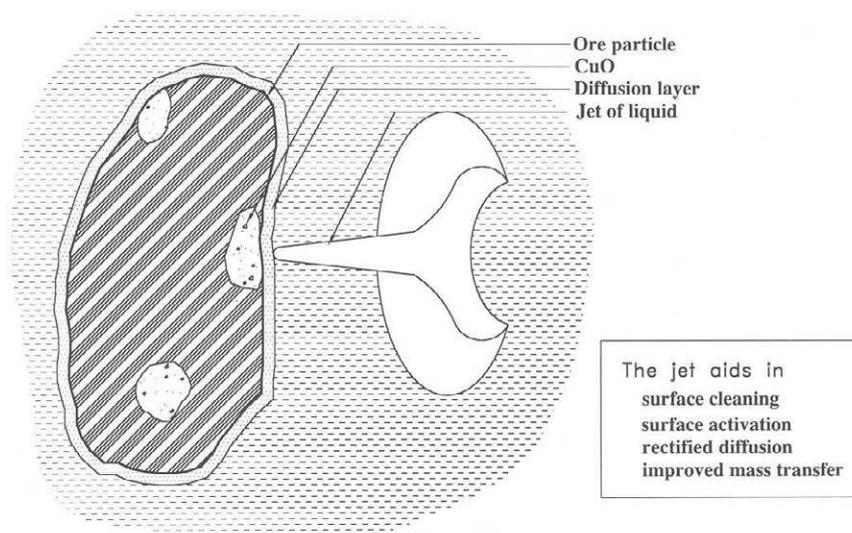
La lisciviazione può essere positivamente influenzata dalla cavitazione indotta dall'uso di ultrasuoni di potenza. Questo è dovuto all'enorme concentrazione di energia in un volume infinitesimo, si parla di un'amplificazione di 11 ordini di grandezza.

Per realizzare un modello di ciò che avviene nei pressi di una estesa interfaccia solido liquido a causa della cavitazione sono stati proposti due meccanismi: l'impatto di micro getti sulla superficie solida e un danneggiamento da onda d'urto.

Il primo meccanismo ipotizza che quando una bolla di cavitazione viene prodotta vicino ad un'interfaccia l'asimmetria del moto del liquido nell'istante del collasso induca una notevole deformazione della bolla stessa.

L'energia potenziale della bolla, posseduta negli istanti precedenti al collasso, viene convertita in energia cinetica, con la relativa formazione di un getto di liquido che si protrae verso l'interno della bolla fino a romperla nel fronte opposto. La maggior parte dell'energia disponibile viene utilizzata nella fase di nascita del getto di conseguenza questo riesce a raggiungere velocità nell'ordine del centinaio di metri al secondo. L'asimmetria indotta da questo fenomeno permette al getto stesso di depositare una enorme quantità di densità energetica all'interfaccia solido liquido, quantità tale da permettere il danneggiamento del sito di impatto. In figura 3.4 viene mostrato una possibile conformazione di un getto nella fase di collisione contro la superficie di una particella di minerale.

Il secondo meccanismo prevede un danneggiamento prodotto dalle onde d'urto sorte in seguito all'implosione delle bolle di cavitazione.



**Fig. 3.4** Implosione di una bolla di cavitazione contro una superficie

I benefici degli ultrasuoni nella lisciviazione si manifestano principalmente attraverso i meccanismi prodotti alla cavitazione tuttavia esistono sono ulteriori vantaggi portati dalla sonicazione e sono principalmente tre: evitare l'agglomerazione, limitare lo strato diffusivo, ottenere una micro-macinazione.

L'energia vibrazionale ceduta al mezzo di leaching permette di mantenere la parte solida in sospensione, in altre parole gli ultrasuoni col loro effetto meccanico permettono di evitare l'agglomerazione delle particelle di minerale.

Lo strato di diffusione che si viene a creare attorno alle particelle risulta affinato per effetto della vigorosa agitazione applicata.

Gli ultrasuoni a bassa frequenza riescono a realizzare una micro-macinazione per mezzo delle collisioni che si verificano tra particelle, la diretta conseguenza è l'aumento dell'area superficiale. Ciò porta a una maggiore disponibilità di superficie per la reazione di lisciviazione che, unito ai gradienti termici e di pressione che si instaurano, permette una crescita della quantità di metallo estratto a parità di tempo rispetto ai metodi convenzionali.

## **Bibliografia**

- [1] T. J. Mason, J. P. Lorimer, "Applied sonochemistry
- [2] T. J. Mason, A. Tiehm, "Advances in sonochemistry"

## 4. PARTE SPERIMENTALE

### 4.1 Caratterizzazione polveri EAF

La polvere EAF è stata fornita dalle acciaierie Venete, prelevate dallo stabilimento di Padova. La polvere EAF è stata analizzata mediante XRF, XRD, e SEM al fine di valutare la composizione della polvere, le fasi presenti e le dimensioni delle particelle.

#### 4.1.1 Fluorescenza ai raggi X

Le polveri sono state caratterizzate attraverso fluorescenza ai raggi x (XRF) al fine di ottenere un'analisi elementare, l'analisi XRF è stata fatta in acciaieria dal reparto di controllo qualità. Il risultato di quest'ultima analisi viene riportato in tabella 4.1.

<b>Elemento</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	CaO	MnO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Cl	PbO	SO <sub>3</sub>	F
<b>% peso</b>	35.92	31.34	13.32	3.95	3.89	2.52	2.06	1.72	1.07	0.971
<b>Elemento</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CdO	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	NiO
<b>% peso</b>	0.855	0.771	0.459	0.261	0.231	0.177	0.097	0.076	0.049	0.045

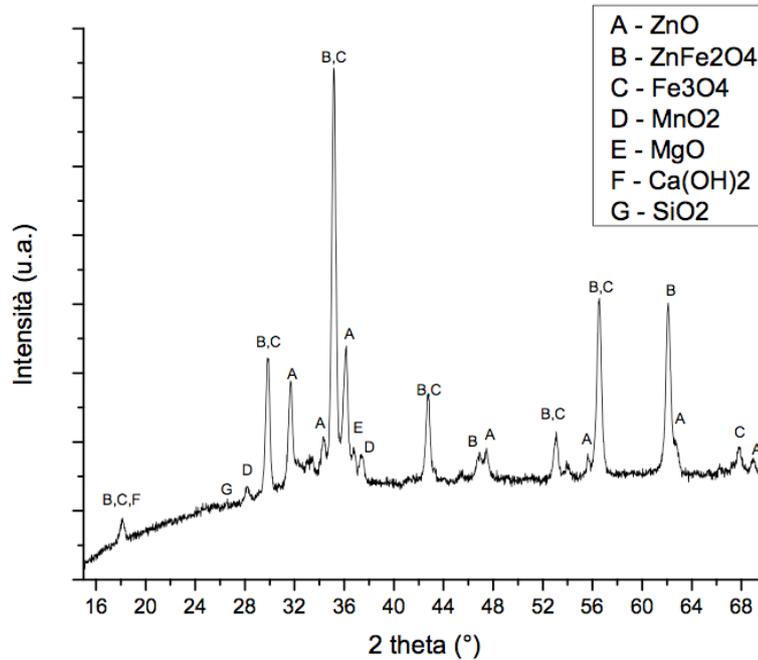
**Tab.4.1** Analisi XRF polveri EAFD

#### 4.1.2 Difrattometria ai raggi X

Attraverso una analisi di diffrazione a raggi x (XRD) realizzata per mezzo del diffrattometro (Siemens D500 XRD con lampada al rame,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) sono state individuate le fasi principali che compongono la polvere EAFD. In figura 4.1 viene riportato lo spettro di diffrazione della polvere e da tale spettro si possono dedurre le principali fasi che costituiscono il residuo.

Lo zinco si trova in due fasi, l'ossido di zinco (ZnO) e la zinco-ferrite o franklinite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), mentre il ferro si trova anche come magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Da tale spettro risulta che sono presenti anche ossido di magnesio, di manganese, di silicio e idrossido di calcio.



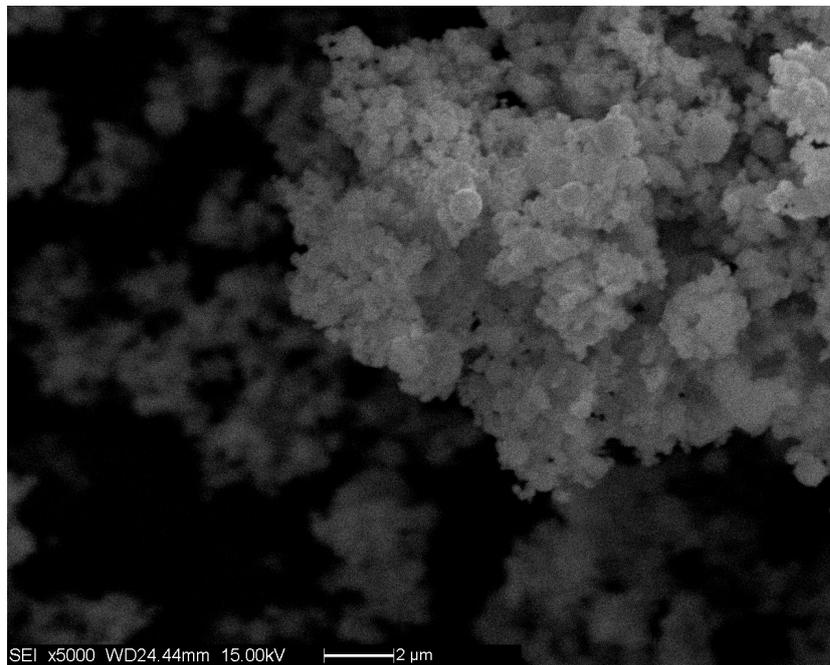
**Fig. 4.1** Pattern XRD della polvere EAFD di raccolta dall'impianto abbattimento fumi

#### 4.1.3 Analisi al SEM

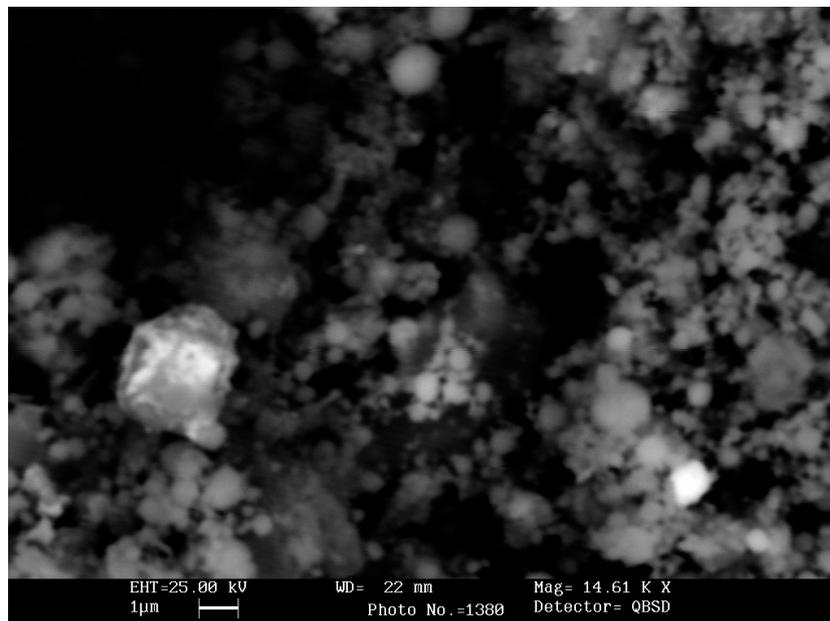
Attraverso il microscopio elettronico a scansione (Stereoscan 440 SEM, Cambridge, equipaggiato con sonda EDAX Philips PV980) è stata effettuata un'analisi qualitativa sulla granulometria. mentre per mezzo della sonda EDS è stata effettuata l'analisi chimica della polvere e di alcune singole particelle.

Nelle figure 4.2a e 4.2b vengono riportate due immagini al SEM della polvere EAFD; le dimensioni di queste polveri sono eterogenee, e variano tra 0.1  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ .

Tuttavia le particelle tendono a formare aggregati di dimensioni ben maggiori Si può stimare che le particelle con dimensioni inferiori a 0.5  $\mu\text{m}$  sono circa il 70 % del totale..



**Fig. 4.2a** Immagine SEM-BSE della polvere EAFD prima del trattamento idrometallurgico a 5000 ingrandimenti.



**Fig. 4.2b** Immagine SEM-BSE della polvere EAFD prima del trattamento idrometallurgico a 14600 ingrandimenti.

## 4.2 Apparato sperimentale

I processi idrometallurgici sono composti da due fasi principali: la lisciviazione del minerale (leaching), processo in cui il metallo viene portato in soluzione, e l'estrazione del metallo dalla soluzione di leaching, ad esempio attraverso elettrodeposizione.

L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di i) estrarre lo zinco e il ferro dalle polveri EAF mediante lisciviazione, cercando di ottimizzare i parametri che regolano il processo e ii) valutare l'efficacia dell'utilizzo degli ultrasuoni.

I parametri del processo da studiare sono i seguenti:

- *concentrazione e tipo di lisciviante*: la lisciviazione si può ottenere con diversi agenti, in letteratura si trovano esempi di attacco sia acido che basico; i principali liscivianti acidi sono acido solforico e acido cloridrico [1] mentre quelli basici sono la soda caustica [2], l'ammoniaca [3], il cloruro di ammonio [4] ed il cloruro ferrico [5]. In questo studio è stato utilizzato acido solforico, con concentrazioni comprese tra 0.1 M e 2.0 M;
- *temperatura*: le prove sono state effettuate a diverse temperature (da 20°C fino a 80°C).
- *agitazione*: l'agitazione è stata impiegata soltanto per le prove sprovviste di ultrasuoni infatti dato il limitato volume di soluzione impiegato l'azione mescolatrice dell'onda ultrasonica risulta notevole. ;
- *pulp density*: questo parametro è definito come il rapporto tra la massa di EAFD (g) e il volume di acido usato (mL).
- *utilizzo ultrasuoni*: questi vengono irradiati nella soluzione attraverso un generatore di ultrasuoni, il cui principio di funzionamento consiste nello sfruttare la piezoelettricità di due elementi ceramici interposti a una contro-massa e ad un asta in lega di titanio (Ti6Al4V). Il sonicatore utilizzato è un Bandelin modello Sonoplus HD3200, il quale lavora ad una frequenza di 20 kHz e genera ultrasuoni di intensità pari a 75 W cm<sup>-2</sup>. Questo strumento permette di controllare due parametri, la durata dell'impulso e l'ampiezza dell'onda.
- *tempo*: sono state eseguite prove di diverse durate, partendo da un minimo di 1 ora ad un massimo di 10 ore.

Le prove di leaching effettuate sono composte fondamentalmente da quattro stadi:

- 1) preparazione della miscela EAFD - acido
- 2) leaching
- 3) filtrazione
- 4) caratterizzazione del filtrato e del residuo solido.

Il primo passo quindi consiste nel miscelare la polvere EAFD e l'acido scelto per la lisciviazione secondo la pulp density scelta; tutte le prove sono state realizzate con rapporto peso volume del 10% ovvero 20 g di EAFD sciolti su 200 cc di lisciviante (la soluzione di acido solforico si considera di densità pari a 1000 g/l).

Una volta realizzata la miscela questa viene posta in un becker all'interno del bagno termostato. Il becker durante la reazione è dotato di un coperchio al fine di evitare l'evaporazione del lisciviante; il tappo presenta 3 fori che servono per il sonicatore e il termometro. Il terzo foro viene usato per gli eventuali spillamenti.

Il secondo stadio consiste nel realizzare la lisciviazione secondo le condizioni scelte. Se la prova è di durata superiore all'ora si eseguono degli spillamenti a intervalli regolari, al fine di valutare il potere estrattivo in funzione del tempo. Lo spillamento consiste nel prelevare 10 ml di polvere e soluzione.

Terminata la fase di lisciviazione si procede con la filtrazione per separare il residuo solido dalla soluzione di leaching. Il residuo solido viene successivamente essiccato in forno a 40°C e pesato mentre la soluzione di leaching viene analizzata attraverso misure di assorbimento atomico.

La filtrazione viene fatta utilizzando una beuta, la cui bocca viene tappata con un apposito porta-filtro di ceramica dotato di guarnizione in gomma. La beuta per la filtrazione inoltre è dotata di un foro per l'aspirazione dell'aria, a cui viene collegata una pompa a membrane che ha il compito di portare la beuta in basso vuoto; sul porta-filtro vengono collocati i fogli di carta da filtro. Esiste una scala di porosità per questi filtri che vengono scelti in funzione della dimensione delle particelle disperse nel fango. Il processo di filtrazione è pertanto composto da più passaggi, in ogni step si scende come dimensione dei pori del filtro.

In figura 4.3 sono state inserite due fotografie riguardanti il sonicatore (a) e la fase di filtrazione (b).



**Fig. 4.3** (a) Sonicator Bandelin HD3200 completo di sonotrodo in lega Ti-Al-V, (b) filtrazione con pompa a membrana e beuta

La filtrazione è stata realizzata con due tipologie di carta da filtro: i filtri per polveri grossolane ed i filtri Millipore®. La prima categoria viene utilizzata negli stadi preliminari di filtrazione per trattenere il residuo con dimensioni maggiori mentre i filtri Millipore® vengono impiegati per particelle più piccole. I filtri Millipore® usati in questo caso possiedono dei pori di dimensioni sub-micrometriche (0.8  $\mu\text{m}$ , 0.22  $\mu\text{m}$  e 0.05  $\mu\text{m}$ ).

## 4.3 Prove di leaching

### 4.3.1 Prove preliminari

I primi esperimenti sono stati utili per determinare le condizioni operative più adatte per realizzare il leaching e caratterizzare i residui. In questo stadio sono state realizzate 11 prove dalla durata di un'ora ciascuna.

Le concentrazioni del lisciviante utilizzate sono state le seguenti:

- 6 prove con acido 1.0 M (rispettivamente 3 a 80°C e 3 a 60°C);
- 2 prove con acido 0.5 M (entrambe a 60°C);
- 3 prove con acido 0.1 M (tutti e 3 gli attacchi realizzati a temperatura ambiente).

Questi attacchi sono stati tutti portati avanti con pulp density del 10% (4 g di EAFD in 40 cc di soluzione).

In questa fase sono state provate diverse configurazioni del generatore di ultrasuoni, in particolare due tipi di puntale, ovvero uno a testa piana (VS 70) ed uno a testa conica (MS 70) con due diverse ampiezze di ultrasuoni rispettivamente (25% e 80% dell'ampiezza massima

prodotta dal sonicatore), variando quindi la potenza degli ultrasuoni.

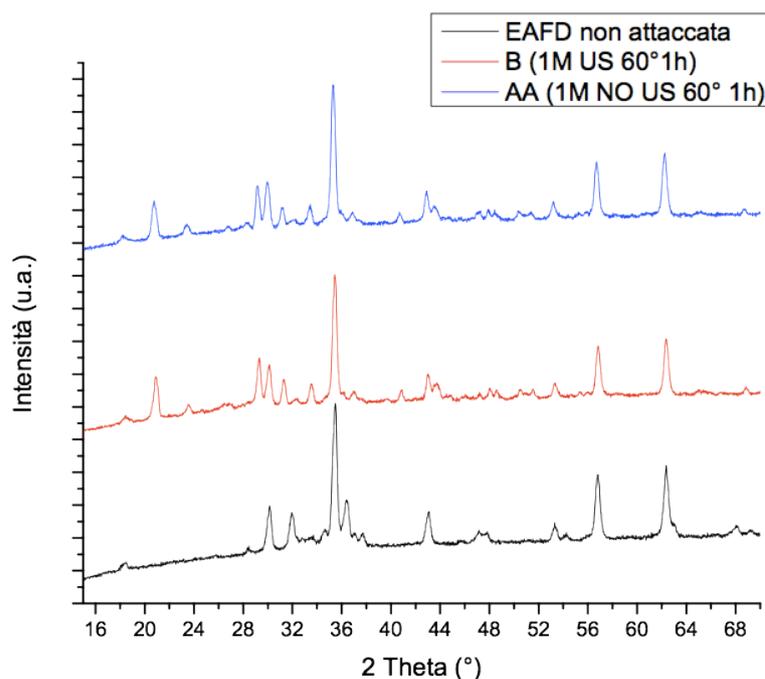
I risultati migliori sono stati ottenuti con il puntale a testa piana e utilizzando l'80% di ampiezza disponibile.

I residui delle sei prove eseguite con concentrazione 1.0 M sono stati caratterizzati attraverso analisi XRD e SEM. Le sei prove sono indicate in tabella 4.2, di esse viene riportato il codice relativo e le condizioni di processo.

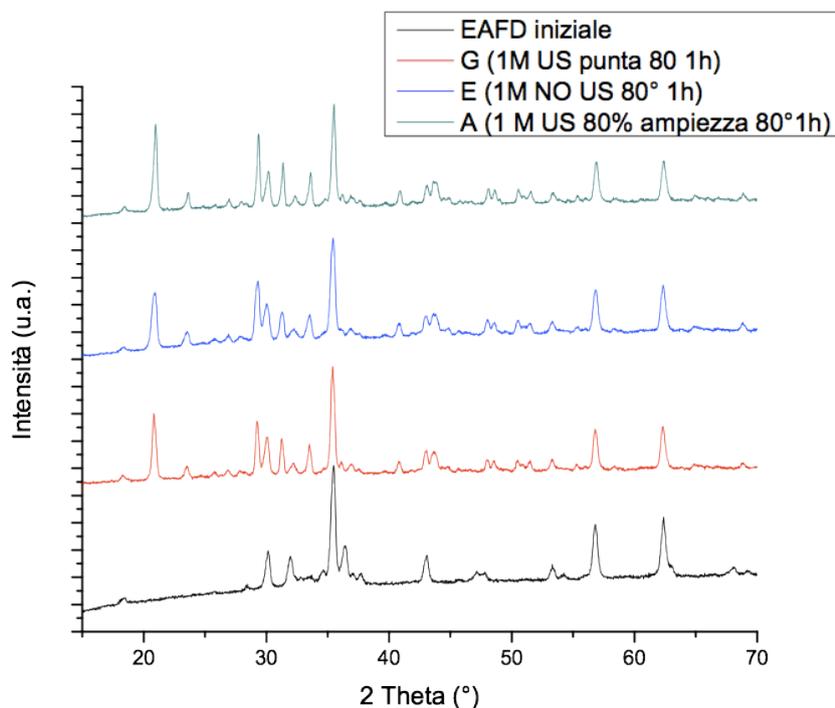
Nome Prova	Temperatura (°C)	Ultrasuoni	Caratterizzazione
AA	60	nessuna sonicazione	XRD, SEM
B	60	puntale testa conica, 25% di ampiezza	XRD, SEM
M	60	puntale testa piana, 80% di ampiezza	
E	80	nessuna sonicazione	XRD, SEM
G	80	puntale testa conica, 25% di ampiezza	XRD
A	80	puntale testa piana, 80% di ampiezza	XRD, SEM

**Tab. 4.2** Prove di leaching condotte con acido solforico a 1.0M della durata di 1 ora.

In figura 4.4 viene indicato il confronto tra i pattern XRD tra le prove AA, B, e la polvere EAFD di partenza, mentre in figura 4.5 lo stesso confronto viene fatto tra i pattern delle prove A, E, G e la polvere di partenza.



**Fig. 4.4** Pattern XRD prove AA (60°C e no ultrasuoni), B (60°C e ultrasuoni) e EAFD non trattata.



**Fig. 4.5** Pattern XRD prove A (80°C e ultrasuoni a 80% ampiezza), G (80°C e ultrasuoni a 25% ampiezza), E (80°C e no ultrasuoni) e EAFD non trattata.

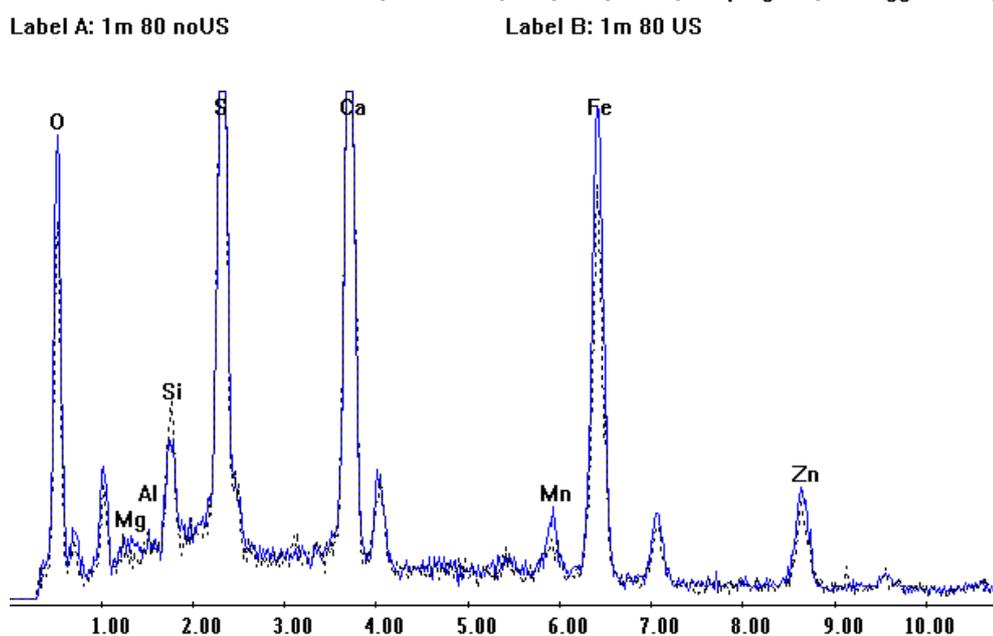
Il confronto tra i diagrammi XRD dei residui del leaching con il diagramma della polvere iniziale permette di capire quali sono le fasi che vengono liscivate e quali invece non vengono attaccate. I primi confronti mostrano come i picchi relativi all'ossido di zinco spariscono, mentre permangono anche dopo l'attacco i picchi della zinco-ferrite. In tutti i diagrammi dei residui solidi ottenuti per lisciviazione con acido solforico compaiono dei picchi nuovi rispetto alla polvere iniziale, che sono stati attribuiti alla presenza di solfati. In particolare è stata rilevata la presenza di solfato di piombo ( $\text{PbSO}_4$ ) e di solfato di calcio ( $\text{CaSO}_4$ ).

In tabella 4.3 vengono riportati i risultati dell'analisi EDS eseguita rispettivamente sui campioni di polvere EAFD non trattata e sui residui di lisciviazione delle prove AA e B opportunamente essiccati e macinati. Da questi dati si può notare come effettivamente la lisciviazione B, cioè quella con ultrasuoni, presenti dei residui con una minor tenore di ferro e zinco, pertanto il tasso di estrazione per questi elementi risulta maggiore rispetto alla prova AA.

Elemento (% in peso)	EAFD riferimento	AA	B
Si	2.62	2.59	3.50
S	1.64	2.18	24.79
Ca	8.92	12.17	18.20
Mn	4.40	4.59	3.33
Fe	39.01	37.23	29.20
Zn	43.41	37.96	20.98

**Tab. 4.3** Analisi EDS sui residui di leaching delle prove: AA (60 °C e nessuna sonicazione), B (60 °C e sonicazione blanda) e polvere EAFD non trattata.

L'analisi EDS è stata fatta anche sui residui delle prove A ed E, cioè gli attacchi fatti a 80°C. Il risultato non è stato riportato in forma numerica, come per le AA e B ma attraverso il confronto dei due spettri (Fig 4.6). Anche in questo caso si nota come il residuo del trattamento senza ultrasuoni presenti un maggior tenore di ferro e zinco, pertanto in queste condizioni il vantaggio della sonicazione è confermato.



**Fig. 4.6** Confronto tra spettri EDS prova E (linea blu) e prova A (linea tratteggiata) a 1 h.

I residui dei due attacchi realizzati con acido solforico 0.5 M a 60 °C sono anch'essi stati essiccati ed analizzati attraverso la sonda EDS del SEM. Le prove sono state denominate prova D e F. La prima è stata effettuata senza sonicazione mentre la seconda è stata realizzata con l'ausilio di una blanda sonicazione. Entrambe le prove hanno avuto l'analoga durata di un'ora. In tabella 4.4 sono riportati i risultati dell'analisi dei residui tramite sonda EDS. Tutti i residui di lisciviazione una volta essiccati sono risultati di colore marrone.

Elemento (% in peso)	EAFD riferimento	D	F
Si	2.74	4.22	3.49
S	1.58	6.96	9.26
Ca	9.84	10.56	14.70
Mn	5.04	4.69	4.93
Fe	40.12	40.39	36.71
Zn	40.68	33.18	30.91

**Tab. 4.4** Analisi EDS sui residui di leaching relativi alle prove D (60 °C e nessuna sonicazione) e F (60 °C e blanda sonicazione)

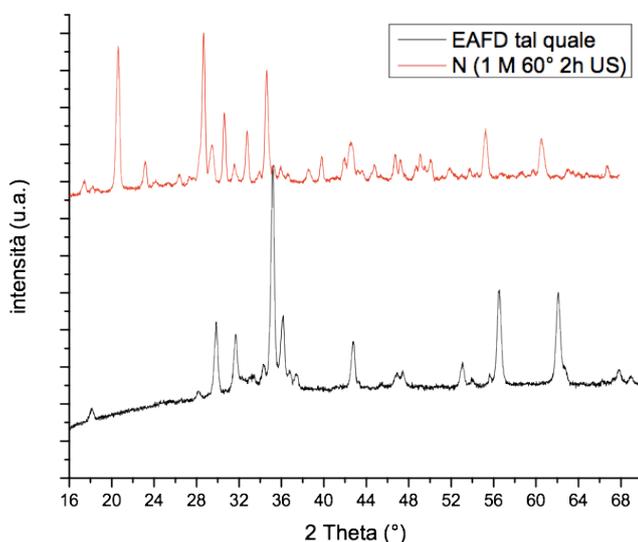
Attraverso le 11 prove preliminari eseguite è stato possibile notare che il colore della soluzione di leaching cambia in funzione dell'aggressività dell'attacco stesso. Si passa quindi da soluzioni trasparenti per gli attacchi più blandi a soluzioni di un giallo che diventa più intenso quando la concentrazione del lisciviante cresce.

#### 4.3.2 Lisciviazione con acido 1.0 M

L'obiettivo della seconda fase di sperimentazione è stato quello di massimizzare l'estrazione di zinco, in particolare cercando di estrarre zinco dalla franklinite residua, che è la fase contenente zinco che permane anche dopo l'attacco. Pertanto sono state effettuate prove di leaching di durata maggiore usando sempre come lisciviante una soluzione di acido solforico 1.0 M.

L'attacco denominato prova "N" è stato eseguito alla temperatura di 60°C ed ha avuto una durata di due ore con l'ausilio degli ultrasuoni. In realtà la durata della prove è stata di due ore e 15 minuti poiché si è preferito evitare un uso continuativo del sonicatore per un tempo superiore all'ora per evitare surriscaldamenti.

I residui una volta essiccati sono risultati di colore marrone e sono stati caratterizzati attraverso XRD. In figura 4.7 viene riportato il relativo pattern di diffrazione. Si può notare come questa prova abbia avuto un effetto anche sulla fase di franklinite, infatti a differenza di quanto visto in figura 4.5 il picco di franklinite ha intensità minore rispetto allo stesso picco presente nella polvere iniziale.

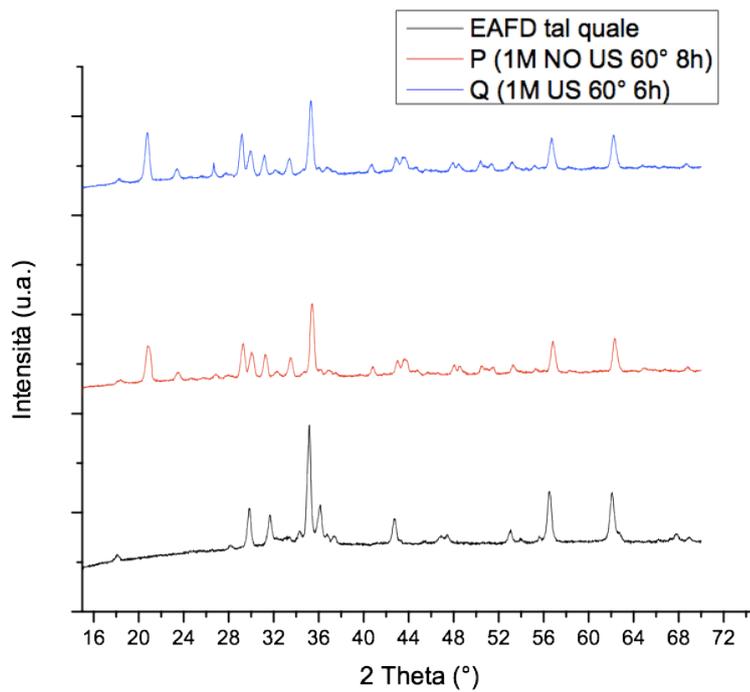


**Fig. 4.7** Pattern XRD prova N (60°C, ultrasuoni a 80% ampiezza, 2 ore), e EAFD non trattata.

Il colore della soluzione anche in questo caso è giallo intenso, mentre quello del residuo secco è marrone.

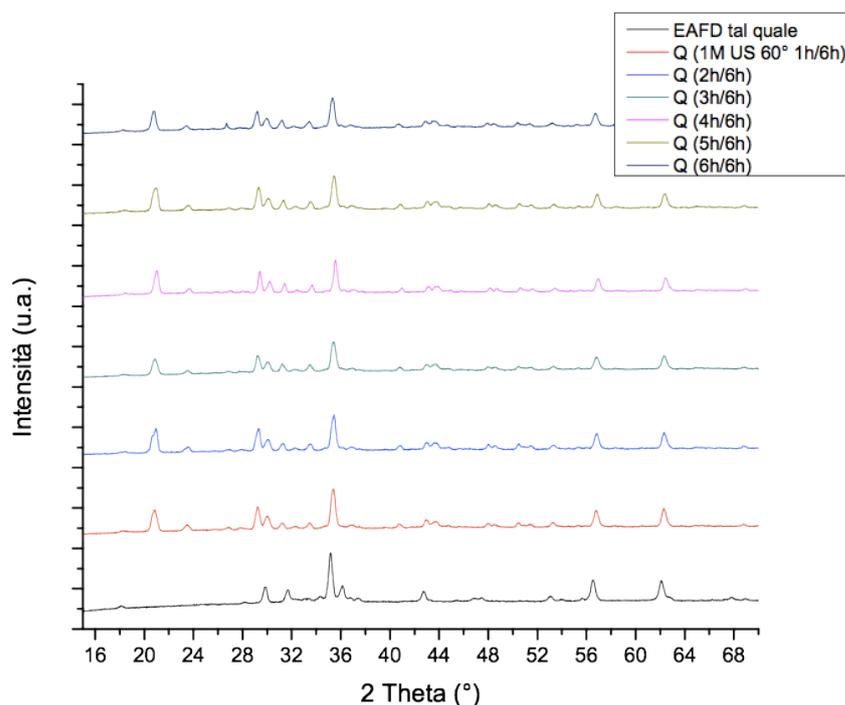
Successivamente sono stati realizzati due attacchi di durata maggiore, denominati “P” e “Q”, utilizzando come lisciviante acido solforico 1.0 M alla temperatura di 60°C. La prova P è stata fatta senza sonicazione ed ha avuto la durata di 8 ore, mentre la prova Q ha avuto durata di 6 ore con sonicazione. La discrepanza tra le due durate è stata introdotta volontariamente in modo da far coincidere la durata totale dei due attacchi, infatti nella durata della prova Q va tenuto conto di circa 20 minuti per il raffreddamento del sonicatore ogni ora di sonicazione. Il residuo finale della prova P filtrato ed essiccato è stato caratterizzato attraverso XRD e in figura 4.8 viene riportato il pattern di diffrazione.

Per quanto riguarda la prova Q invece ne è stata monitorata l'intera evoluzione ora dopo ora, infatti ad ogni ora è stato prelevato un campione di soluzione e di fango, circa 10 cc in tutto. I sei campioni sono stati filtrati ed essiccati e passati alla caratterizzazione.



**Fig. 4.8** Pattern XRD prove P (60°C, no ultrasuoni, 8 ore), Q (60°C, ultrasuoni a 80% ampiezza e 6 ore), e EAFD non trattata.

In figura 4.9 viene riportato il pattern XRD del residuo dopo 6 ore di sonicazione della prova Q, confrontato con quello della prova P, durata 8 ore. Mentre in figura 4.8 viene indicata l'evoluzione dei pattern di diffrazione della prova Q, confrontati con il pattern della polvere di origine.



**Fig. 4.9** Pattern XRD prove Q (60°C, ultrasuoni a 80% ampiezza e 6 ore), e EAFD non trattata.

Si nota come a queste condizioni di attacco il leaching prolungato nel tempo non porti alcun vantaggio per quanto riguarda il leaching della zinco-ferrite.

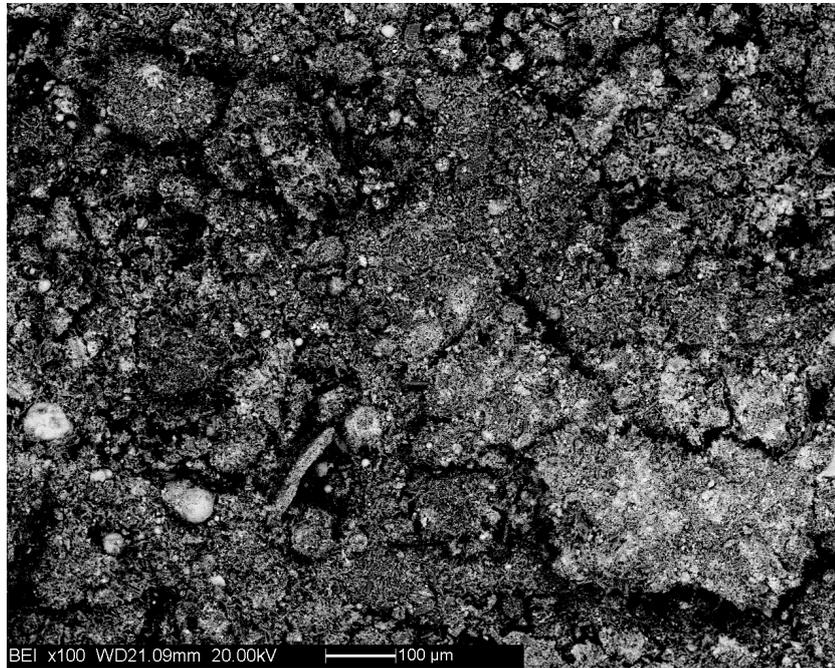
I residui di queste due prove sono stati caratterizzati attraverso prove al SEM. È stata fatta un'analisi elementare attraverso la sonda EDS al fine di valutare quale delle due prove presentasse un maggior tasso di estrazione. In tabella 4.5 vengono indicati i risultati dell'analisi fatta con la sonda EDS.

Elemento (% in peso)	EAFD riferimento	P	Q
Si	2.74	6.69	7.22
S	1.58	27.08	28.57
Ca	9.84	29.33	29.38
Mn	5.04	0.00	2.24
Fe	40.12	26.28	22.67
Zn	40.68	4.70	3.92

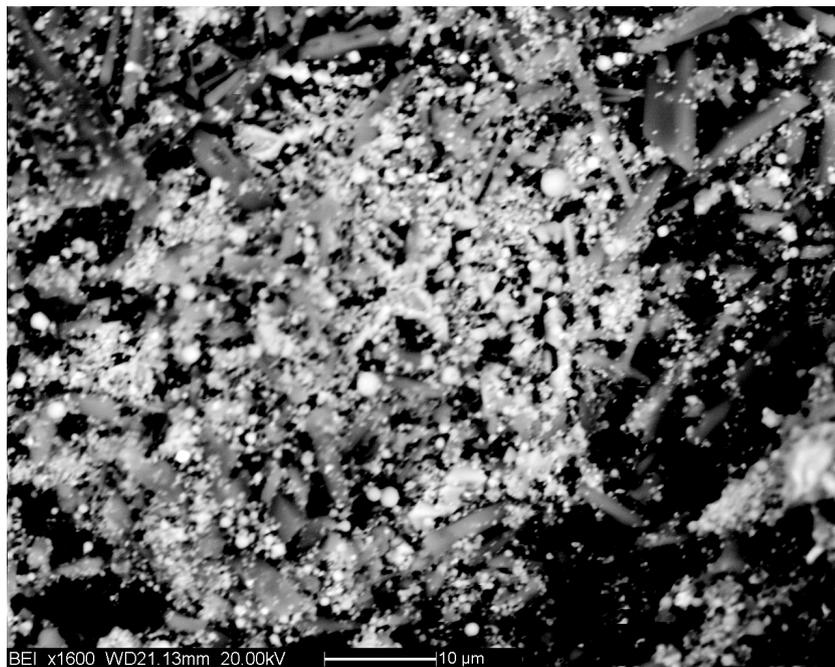
**Tab. 4.5** Analisi EDS relativa ai residui di leaching delle prove P (senza sonicazione) e Q (con sonicazione).

Anche per questo tipo di attacchi risulta confermato il maggiore tasso di estrazione da parte del leaching realizzato con gli ultrasuoni, infatti si nota come la prova Q presenti un residuo con minor tenore di ferro e zinco rispetto alla prova P.

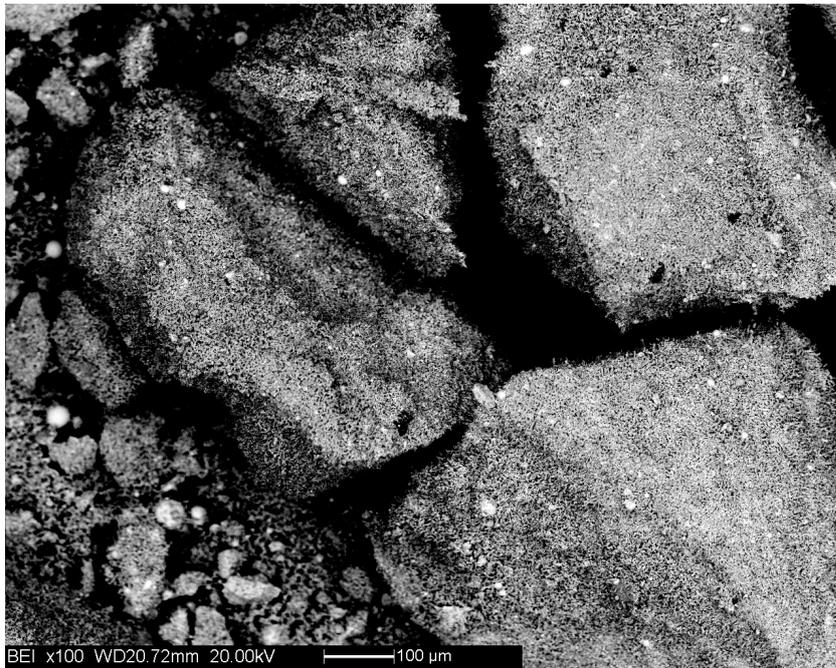
I residui solidi della lisciviazione sono state caratterizzati mediante SEM a diversi ingrandimenti, (fig. 4.10, fig. 4.11, fig. 4.12 e fig. 4.13).



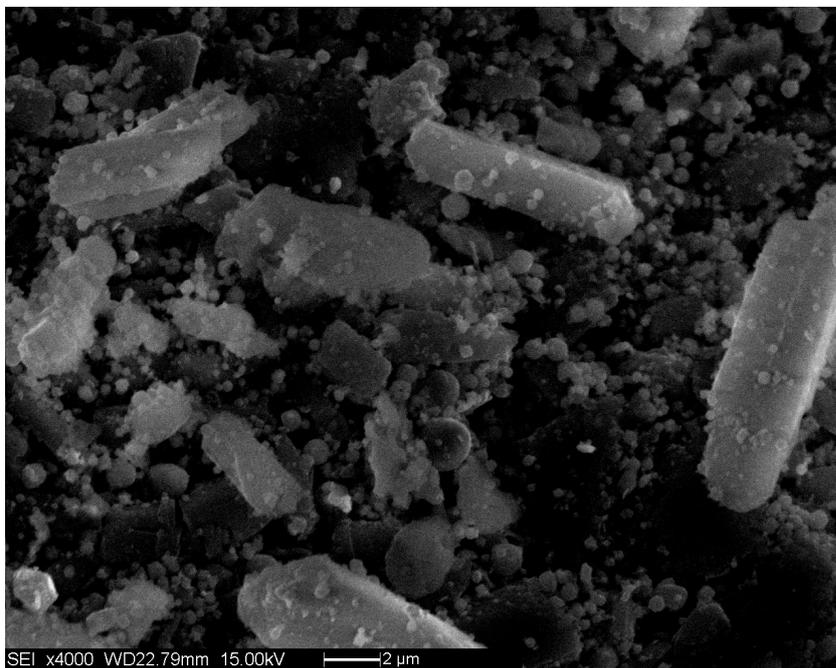
**Fig. 4.10** Residuo di leaching dopo attacco in acido solforico 1.0 M a 60 °C senza sonicazione



**Fig. 4.11** Immagine a 1600 ingrandimenti del residuo di leaching dopo attacco in acido solforico 1.0 M durato 8 ore a 60 °C senza sonicazione.



**Fig. 4.12** Immagine a 100 ingrandimenti del residuo di leaching dopo attacco di 6 ore in acido solforico 1.0 M a 60 °C con sonicazione.



**Fig. 4.13** Immagine a 4000 ingrandimenti del residuo di leaching dopo attacco di 6 ore in acido solforico 1.0 M a 60 °C con sonicazione.

I residui provenienti dalle prove di lisciviazione condotte con l'ausilio degli ultrasuoni sono caratterizzate da particelle con dimensioni inferiori. Evidentemente l'effetto abrasivo dei micro-getti dovuti al collasso delle bolle di cavitazione porta alla formazione di particelle di dimensioni inferiori, rendendo più lenta la filtrazione.

Le soluzioni ottenute dalla filtrazione del liquido di leaching delle prove P e Q sono state oggetto di analisi elementare attraverso una misura di emissione tramite plasma ad accoppiamento induttivo (ICP). Per entrambe le prove è stato analizzato il liquido ottenuto dopo 8 ore di lisciviazione.

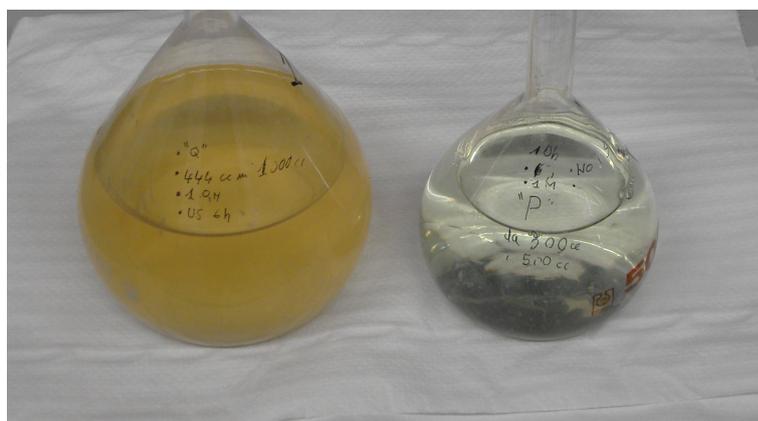
Per poter analizzare i liquidi di leaching è stato necessario diluirli in acqua deionizzata. Essi sono stati diluiti 500 volte, ovvero le soluzioni di leaching sono 500 volte più concentrate delle soluzioni analizzate tramite ICP.

Dai risultati dell'analisi riportati in tabella 4.6, risulta evidente che la soluzione ottenuta tramite la prova Q, quindi con l'ausilio di ultrasuoni, è caratterizzata da una concentrazione di ferro e zinco superiore alla soluzione proveniente dalla prova P. Questi risultati evidenziano come gli ultrasuoni risultano efficaci nell'estrarre lo zinco e il ferro.

Prova	Zn (ppm)	Fe (ppm)
P (1M NO US 60°C 8h)	23.73	10.19
Q (1M US 60°C 6h)	32.39	22.03
R (2M US 80°C 6h)	40.39	45.85
S (2M NO US 80°C 8h)	29.99	36.94

**Tab.4.6** Concentrazione di Fe e Zn nelle soluzioni di leaching relative alle prove P, Q, R ed

Nella foto (figura 4.14) si può notare la differenza nel colore tra le soluzioni P e Q.



**Fig. 4.14** Soluzioni di leaching prove Q (matraccio a sinistra) e P (matraccio a destra)

### *4.3.3 Lisciviazione con acido 2.0 M*

Sempre perseguendo l'obiettivo di riuscire a portare in soluzione tutto lo zinco, in particolar modo quello presente nella Franklinite, si è provveduto alla realizzazione di processi di lisciviazione più aggressivi, usando perciò come lisciviante una soluzione di acido solforico 2.0 M.

Pertanto sono stati realizzati due diversi processi, denominati "R" ed "S", entrambi alla temperatura di 80°C ed entrambi di lunga durata. La prova R ha avuto la durata di 6 ore ed è stata realizzata con l'ausilio degli ultrasuoni, alla massima ampiezza consentita dal sonicatore (80%).

52

La prova S, della durata totale di 8 ore, è stata condotta senza ultrasuoni e si è provveduto al solo mescolamento meccanico. Adottando la stessa tecnica quindi della prova Q si è provveduto a prelevare 10 cc di soluzione e polvere ad intervalli regolari di 1 h, per poter valutare l'evoluzione delle due prove su scala temporale.

I residui solidi dei prelievi e delle prove finali, ottenuti dopo filtrazione, sono stati caratterizzati mediante analisi XRD e analisi SEM con sonda EDS. Inoltre le soluzioni finali di leaching sono state analizzate mediante ICP, analogamente a quanto fatto per le prove P e Q.

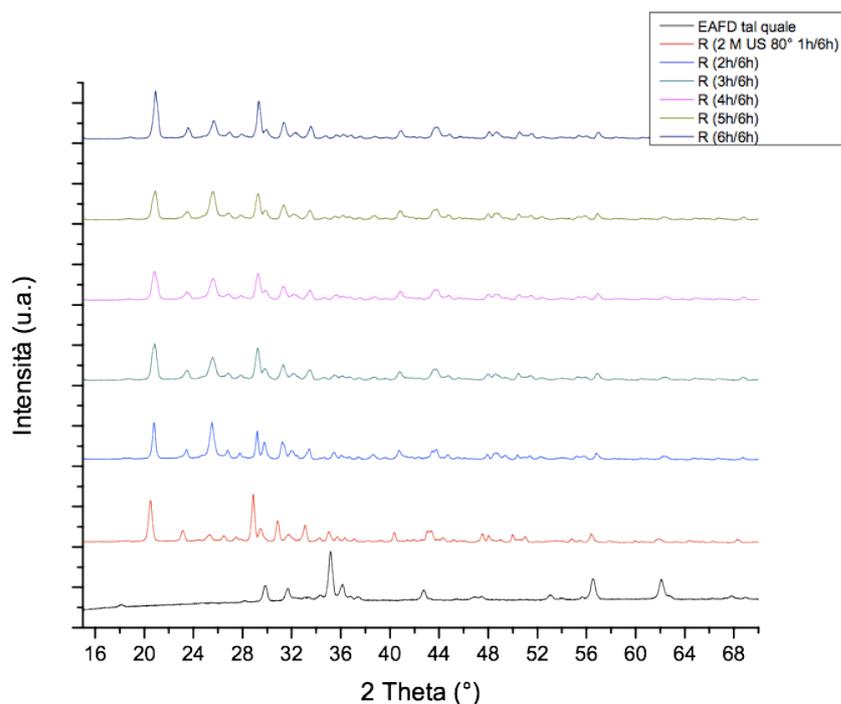
I risultati dell'analisi ICP effettuate sulle soluzioni dopo trattamento di 6 e 8 h sono indicati nella tabella 4.6. Per queste due prove la filtrazione è risultata assai problematica, soprattutto per il campione trattato con gli ultrasuoni, a causa del particolato di dimensioni molto piccole che si è formato. Utilizzando condizioni di lisciviazione così aggressive (alta temperatura e alta concentrazione di acido) si evidenzia solo una minima differenza tra i due processi nella concentrazione dello zinco, mentre i dati riguardanti la quantità di Fe risulta maggiore nella soluzione derivante dal processo senza ultrasuoni. Questo valore inferiore di Fe, può essere attribuito alla precipitazione di particelle di Fe, che sono state osservate nelle soluzioni provenienti dal processo trattato con gli ultrasuoni.

I risultati delle analisi EDS dei residui solidi provenienti dalle prove finali Re S, sono riassunti in tabella 4.7. Si nota come la prova R, a parità di concentrazione di Ca e S, presenti un minor tenore di ferro e zinco rispetto alla prova S, confermando i risultati ottenuti dalle analisi delle soluzioni effettuate mediante ICP. Tuttavia la differenza in queste condizioni di processo così aggressive, sono minime.

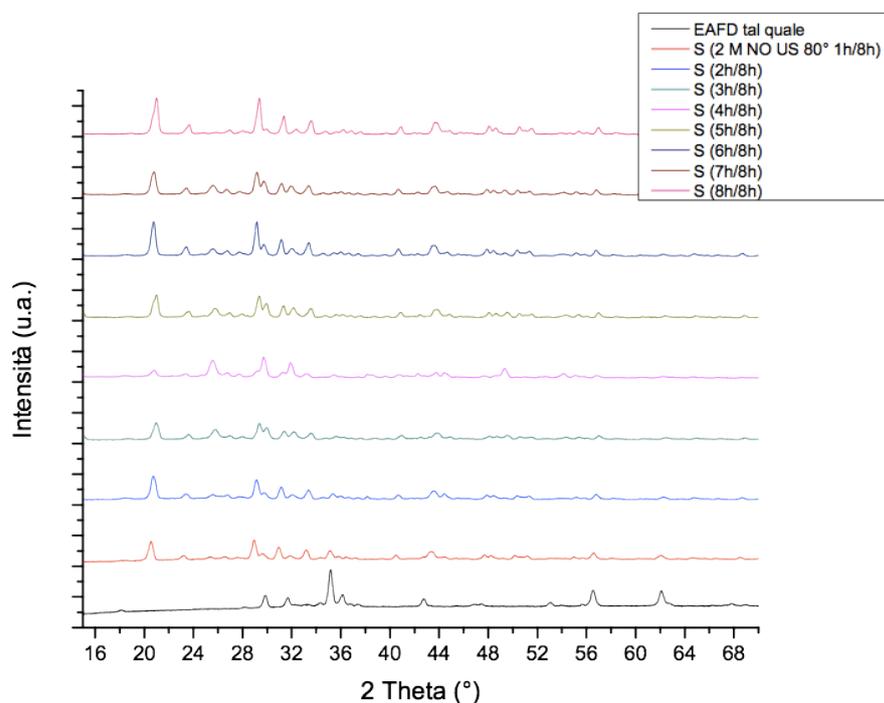
Elemento (% in peso)	EAFD riferimento	R	S
<b>Si</b>	2.74	10.14	9.88
<b>S</b>	1.58	42.88	42.52
<b>Ca</b>	9.84	38.74	38.12
<b>Mn</b>	5.04	0.00	0.00
<b>Fe</b>	40.12	3.70	6.24
<b>Zn</b>	40.68	0.76	1.36

**Tab. 4.7** Analisi EDS relativa ai residui di leaching delle prove R (con sonicazione) ed S (senza sonicazione).

In figura 4.15 sono riportati dei pattern di diffrazione relativi ai fanghi prelevati durante la prova R; mentre in figura 4.16 viene indicato lo stesso tipo di grafico ma è relativo alla prova S, cioè la prova effettuata senza ultrasuoni.



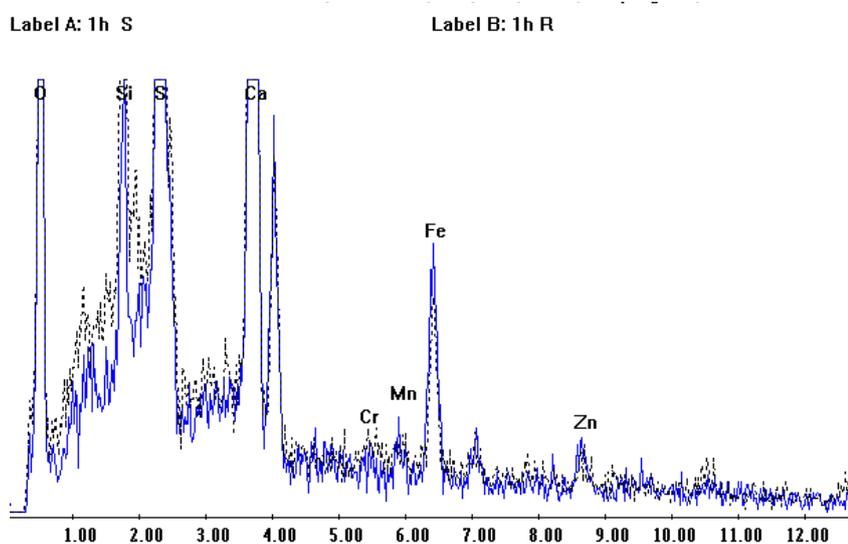
**Fig. 4.15** Pattern XRD prova R (80°C, ultrasuoni a 80% ampiezza e 6) e EAFD non trattata.



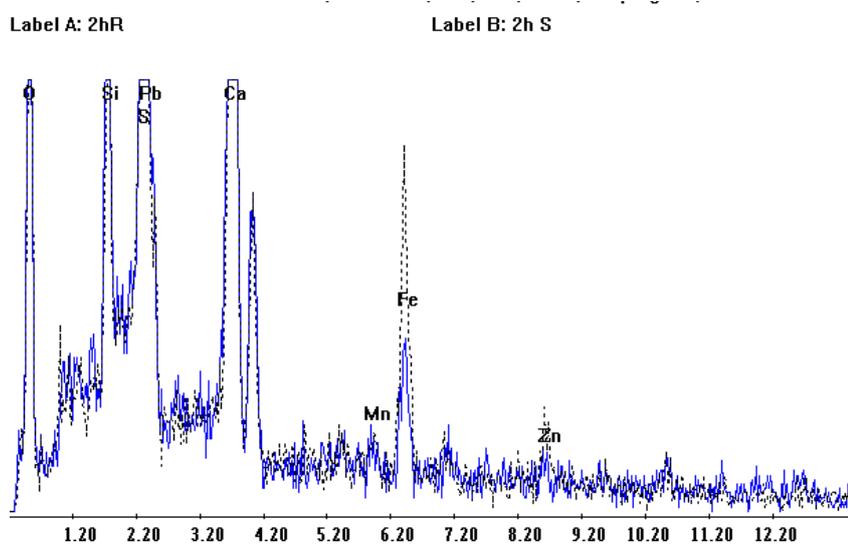
**Fig. 4.16** Pattern XRD prove S (80°C, no ultrasuoni, 8 ore) e EAFD non trattata.

Analizzando questi grafici risulta che dopo i processi di lisciviazione condotti a ad elevata temperatura e alta concentrazione di acido solforico, non è più presente il picchi corrispondenti alla presenza della fase zinco ferrite. Inoltre è anche evidente che tale fase viene completamente disciolta già dopo le prime ore di trattamento.

I fanghi prelevati ad ogni ora, durante il leaching, oltre ad essere analizzati per mezzo di diffrazione ai raggi X sono stati anche sottoposti ad analisi elementare tramite SEM, quindi è stato possibile confrontare nelle prime ore il tasso di estrazione tra le due prove, R ed S. In figura 4.17 viene riportato il confronto tra gli spettri dell'analisi quantitativa EDS delle prove R ed S dopo un'ora di leaching, ed in figure 4.18 dopo due ore di leaching.

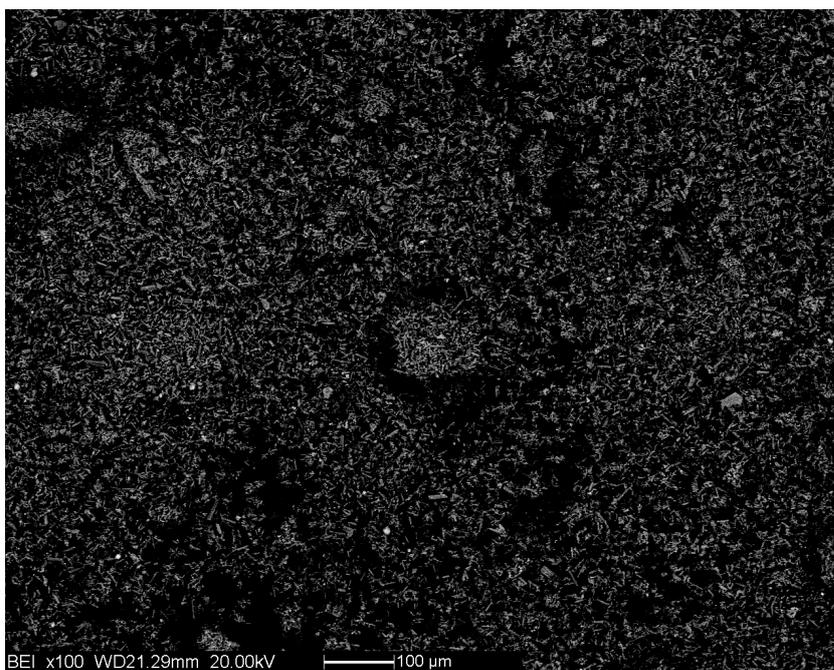


**Fig. 4.17** Confronto tra spettri EDS prova R (linea tratteggiata) e prova S (linea blu) a 1 h.

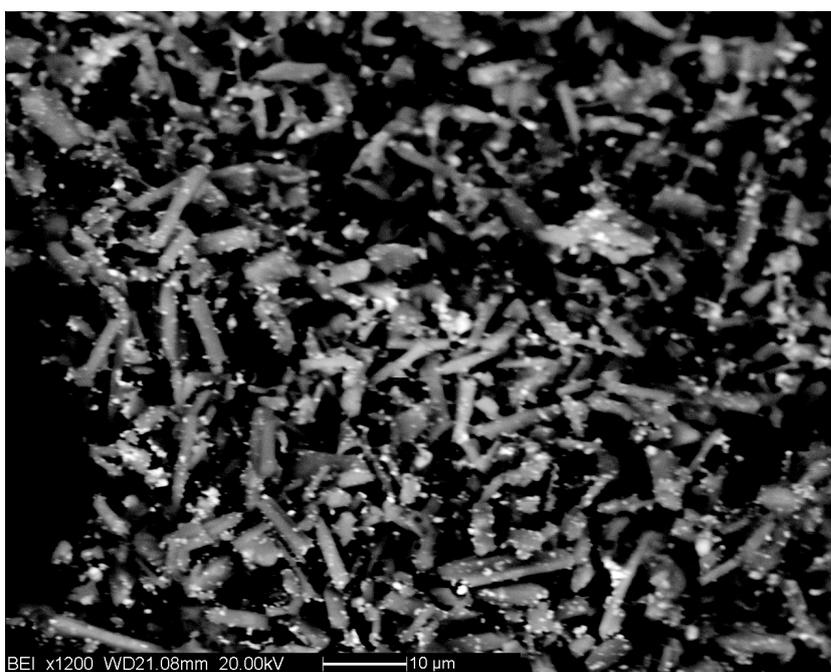


**Fig. 4.18** Confronto tra spettri EDS prova R (linea blu) e prova S (linea tratteggiata) a 2 h.

Anche per queste due prove sono state realizzate delle immagini al microscopio elettronico, nelle figure 4.19 e 4.20 si trovano le immagini della prova R rispettivamente a 100 e 1200 ingrandimenti.

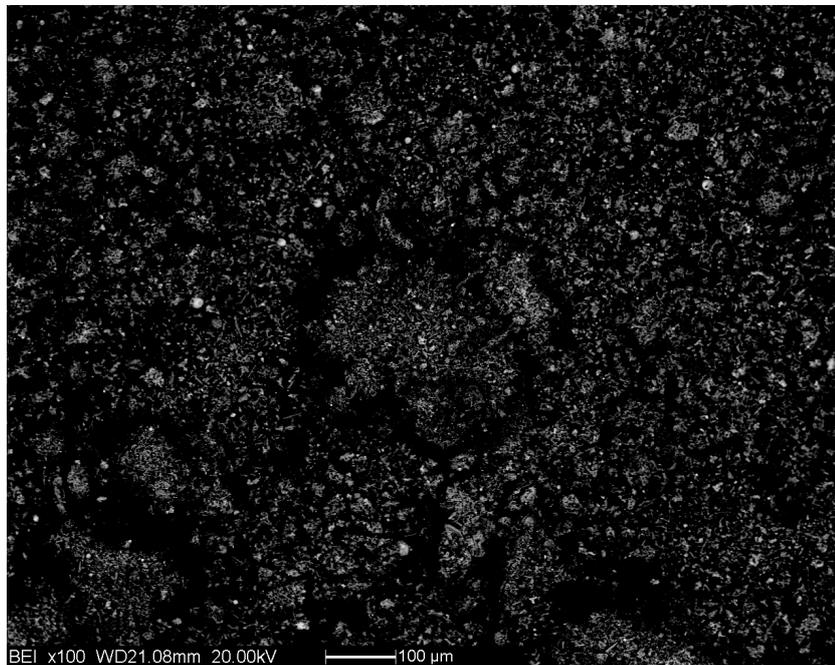


**Fig. 4.19** Immagine a 100 ingrandimenti del residuo di leaching dopo attacco di 6 ore in acido solforico 2.0 M a 80 °C con sonicazione.

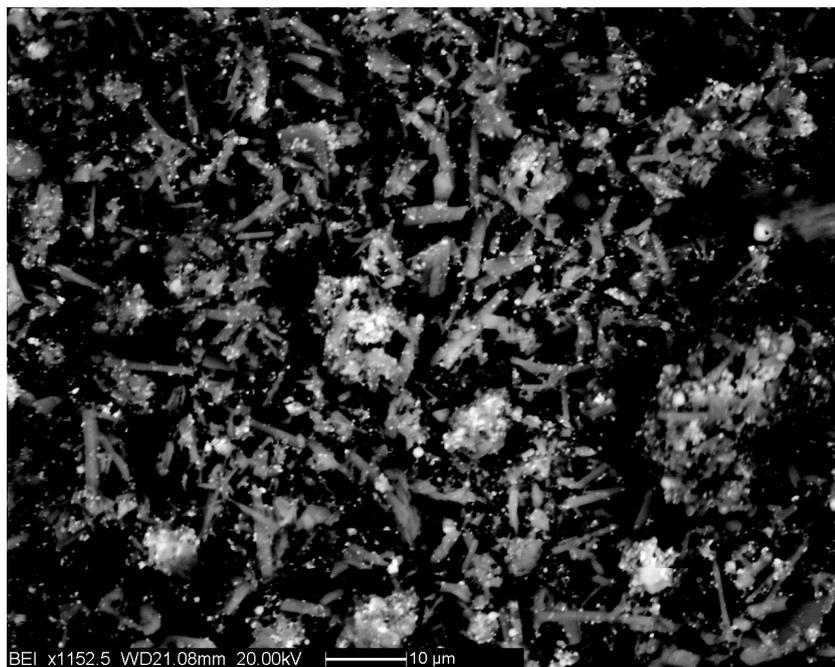


**Fig. 4.20** Immagine a 1200 ingrandimenti del residuo di leaching dopo attacco di 6 ore in acido solforico 2.0 M a 80 °C con sonicazione.

Mentre nelle figure 4.21 e 4.22 sono indicate le immagini al SEM dei residui di sonicazione della prova S, cioè quella eseguita senza sonicazione; la prima foto, analogamente alla prova R è stata fatta a 100 ingrandimenti mentre la foto in figura 4.22 a 1150 ingrandimenti.



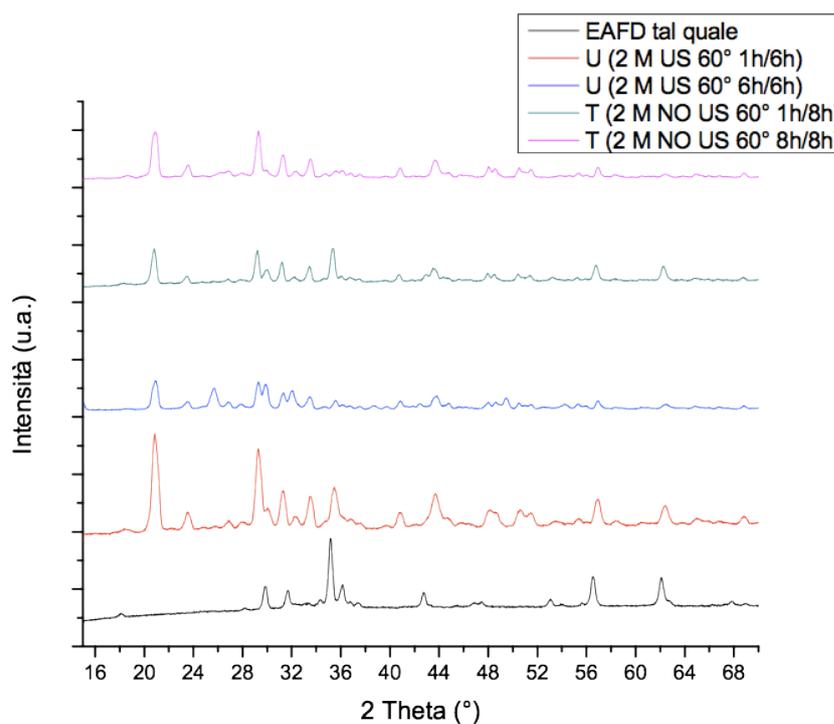
**Fig. 4.21** Immagine a 100 ingrandimenti del residuo di leaching dopo attacco di 8 ore in acido solforico 2.0 M a 80 °C senza sonicazione.



**Fig. 4.22** Immagine a 1150 ingrandimenti del residuo di leaching dopo attacco di 8 ore in acido solforico 2.0 M a 80 °C senza sonicazione.

Considerando il risultato di estrazione ottenuto con la prova in assoluto più aggressiva si è deciso di realizzare un attacco leggermente più blando e di valutare le differenze. Pertanto le due prove successive sono state condotte sempre con acido solforico 2.0 M come lisciviante ma ad una temperatura inferiore (60 °C). Queste sono state denominate prova “T” e prova “U”: il primo attacco è stato senza sonicazione ed ha avuto durata di 8 ore mentre il secondo, con sonicazione, ha avuto la durata di 6 ore.

I residui di questi due attacchi sono stati caratterizzati attraverso la sola diffrazione ai raggi X. In figura 4.23 viene indicato il confronto tra i pattern di diffrazione.



**Fig. 4.23** Pattern XRD prova T (60°C, no ultrasuoni, dopo 1 ora e dopo 8 ore), prova U (60°C, con ultrasuoni, dopo 1 ora e dopo 6 ore) e EAFD non trattata.

Il confronto tra i pattern di diffrazione dei residui delle prove T e U, dopo un’ora di lisciviazione, evidenzia come il trattamento effettuato con gli ultrasuoni sia più efficace nel rimuovere la fase della franklinite. I pattern di diffrazione dei residui finali invece sono assai simili.

#### 4.3.4 Lisciviazione con acido 0.5 M

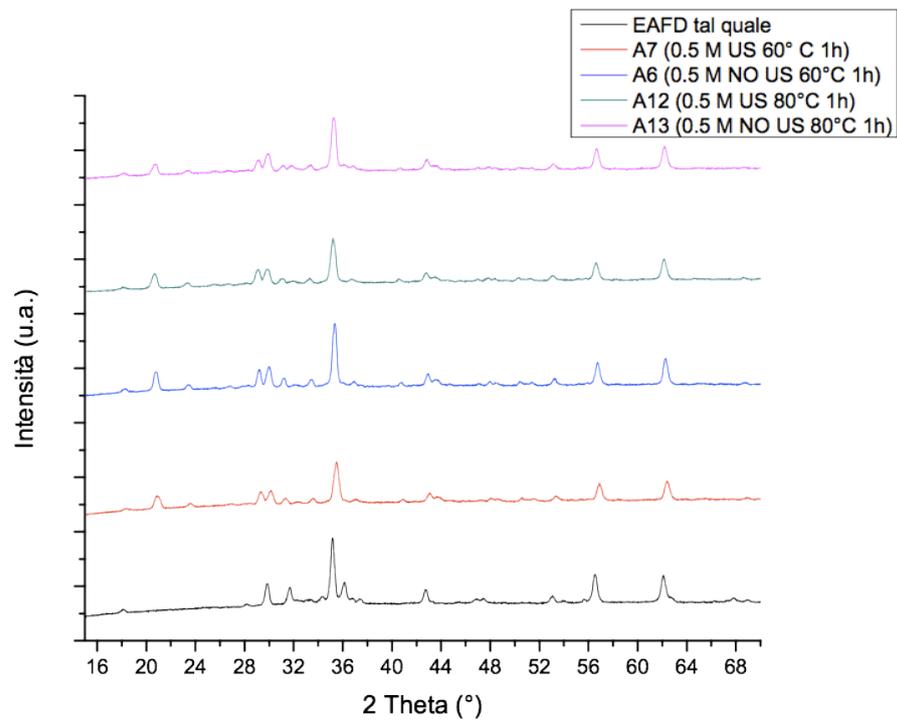
Le prove condotte con lisciviante una soluzione di acido solforico 0.5 M unite a quelle condotte con acido solforico 0.2 M costituiscono la fase finale di questa sperimentazione; infatti in questo frangente sono stati realizzati attacchi sempre più blandi, con l'obiettivo di valutare il grado di estrazione, le fasi che permangono anche dopo l'attacco e se anche in questo caso si conferma il vantaggio nell'uso degli ultrasuoni.

In questo paragrafo si riportano i risultati di quattro prove, tutte svolte con soluzione di acido solforico 0.5 M. Gli attacchi in questione sono stati denominati "A6", "A7", "A12" ed "A13"; le prime due sono state fatte avvenire alla temperatura di 60 °C mentre le ultime due a 80°C, tutte e quattro hanno avuto la durata di un'ora. In tabella 4.7 sono riportati i dettagli delle prove e le relative caratterizzazioni.

Nome Prova	Temperatura (°C)	Ultrasuoni	Concentrazione acido solforico (mol L <sup>-1</sup> )	Caratterizzazione
A6	60	no ultrasuoni	0.5	XRD, EDS
A7	60	ultrasuoni	0.5	XRD, EDS
A12	80	ultrasuoni	0.5	XRD, EDS
A13	80	no ultrasuoni	0.5	XRD, EDS
A8	60	no ultrasuoni	0.2	XRD, EDS
A9	60	ultrasuoni	0.2	XRD, EDS
A10	80	ultrasuoni	0.2	XRD, EDS
A11	80	no ultrasuoni	0.2	XRD, EDS

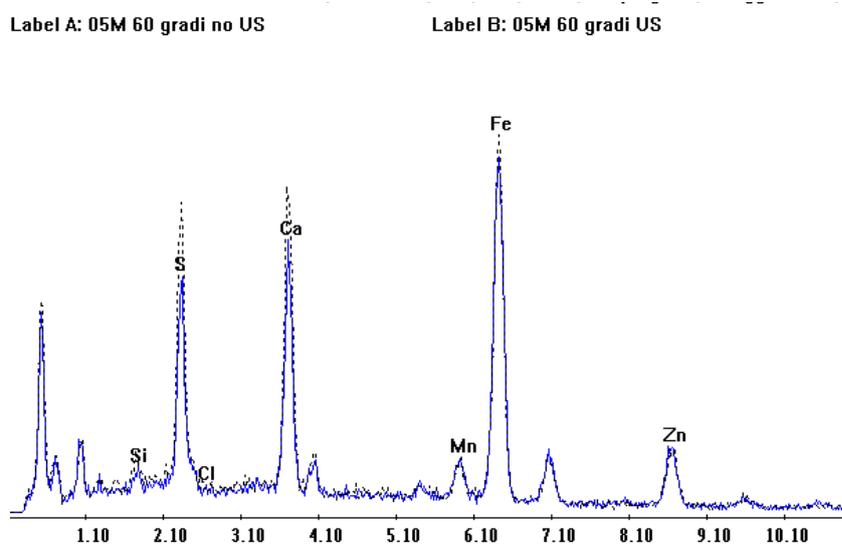
**Tab. 4.7** Prove di leaching condotte con acido solforico a 0.5 M e 0.2 M della durata di 1 ora.

I pattern di diffrazione relativi ai residui essiccati sono stati indicati in figura 4.24, nello stesso grafico sono posizionati tutti gli spettri, così da rendere più facile il confronto. Anche per queste prove valutando l'altezza relativa dei picchi della zinco-ferrite rispetto ai picchi dei solfati si può affermare che l'attacco con ultrasuoni garantisce un maggior tasso di recupero rispetto all'attacco senza ultrasuoni.



**Fig. 4.24** Pattern XRD prova A6 (60°C, no ultrasuoni, dopo 1 ora), prova A7 (60°C, con ultrasuoni, dopo 1 ora), A12 (80°C, con ultrasuoni, dopo 1 ora), A13 (80°C, no ultrasuoni, dopo 1 ora) e EAFD non trattata.

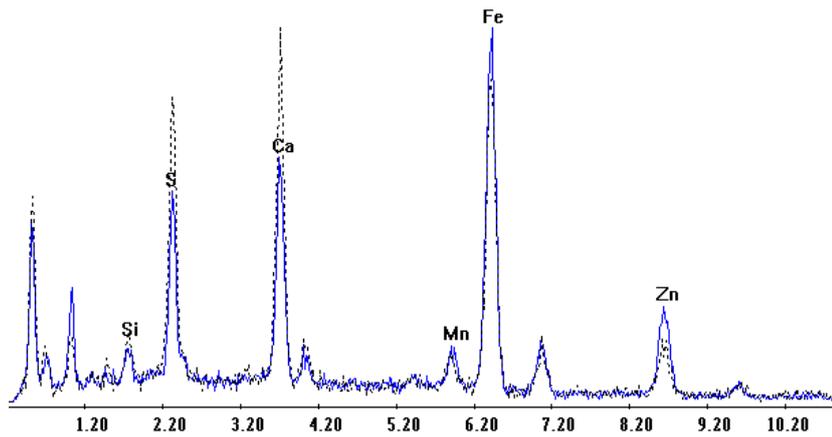
Sui residui del leaching, a seguito dell'essiccazione, sono state realizzate delle analisi elementari attraverso la sonda EDS del SEM, in figura 4.25 è indicato il confronto tra gli spettri riguardanti le prove A6 e A7 mentre il figura 4.26 è riportato lo stesso tipo di confronto però fatto tra le prove A12 e A13.



**Fig. 4.25** Confronto tra spettri EDS prova A6 (linea blu) e prova A7 (linea tratteggiata) a 1 h.

Label A: 05M 80 no US

Label B: 05M 80 US



**Fig. 4.26** Confronto tra spettri EDS prova A12 (linea tratteggiata) e prova A13 (linea blu) a 1 h.

#### 4.3.5 Lisciviazione con acido 0.2 M

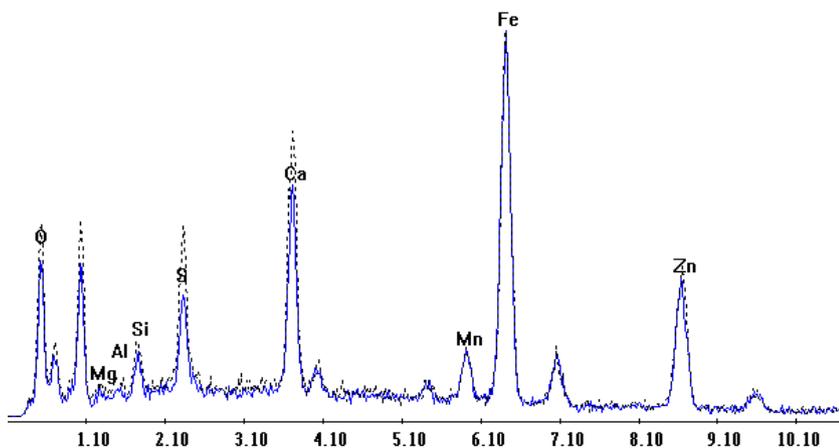
La fase sperimentale è stata ultimata realizzando quattro attacchi con una soluzione di acido solforico 0.2 M ad alta temperatura, rispettivamente la A8 e A9 condotte a 60°C e mentre le prove A10 e A11 a 80°C.

Tutte le prove hanno avuto durata di un'ora, in tabella 4.7 sono state riportati i dettagli di questi attacchi.

Figura 4.27 e 4.28 indicano gli spettri delle analisi EDS sui residui.

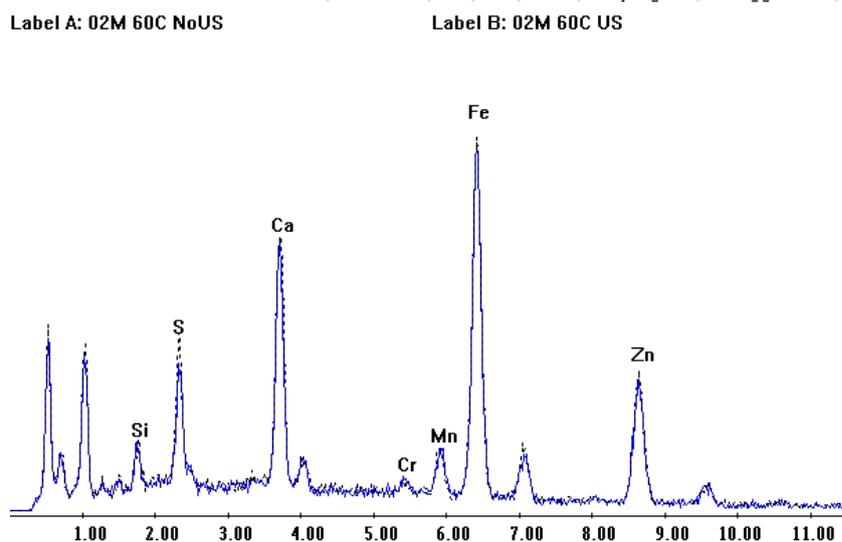
Label A: 02M 80 noUS

Label B: 02M 80 US



**Fig. 4.27** Confronto tra spettri EDS prova A10 (linea tratteggiata) e prova A11 (linea blu) a 1 h.

Entrambi i confronti fanno notare come i profili siano equivalenti, pertanto in questa condizione di leaching non si manifesta nessun vantaggio nell'applicazione degli ultrasuoni.



**Fig. 4.28** Confronto tra spettri EDS prova A8 (linea blu) e prova A9 (linea tratteggiata) a 1 h.

## 4.4 Report prove eseguite

Nella tabella 4.8 viene indicato lo schema di tutte le prove eseguite nella fase sperimentale appena descritta. Per ogni prova sono stati riportati i relativi parametri.

Nome Prova	Lisciviante	Durata (ore)	Temp. (°C)	Potenza US	Volume iniziale soluzione	pulp density	Colore residuo	Caratterizzazione
A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	80	80%	40 cc	10%	marrone	XRD
AA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	60	0	40 cc	10%	marrone	XRD, SEM
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	60	25%	40 cc	10%	marrone	XRD, SEM
C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	20	80%	40 cc	10%	marrone	
D	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	1	60	0	40 cc	10%	marrone	XRD, SEM
E	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	80	0	40 cc	10%	marrone	XRD
F	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	1	60	25%	40 cc	10%	marrone	XRD, SEM
G	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	80	25%	40 cc	10%	marrone	XRD
H	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M	1	20	25%	40 cc	10%	marrone	
I	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M	1	20	0	40 cc	10%	marrone	
L	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M	1	20	25%	40 cc	10%	marrone	
M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	60	80%	40 cc	10%	marrone	
N	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	2	80	80%	100 cc	10%	marrone	XRD
O*	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	8	60	80%	110 cc	10%	grigio	XRD
P	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	8	60	0	100 cc	10%	marrone	XRD, AA, SEM
Q	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	6	60	80%	200 cc	10%	marrone	XRD, AA, SEM
R	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0M	6	80	80%	200 cc	10%	grigio	XRD, AA, SEM
S	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0M	8	80	0	200 cc	10%	grigio	XRD, AA, SEM
T	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0M	8	60	0	200 cc	10%	marrone	XRD
U	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0M	6	60	80%	200 cc	10%	marrone	XRD
V	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0M	1	80	80%	200 cc	10%	marrone	
Z	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0M	1	80	0	200 cc	10%	marrone	
A1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.0M	1	60	0	200 cc	10%	marrone	
A2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	60	80%	200 cc	10%	marrone	
A3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	60	0	200 cc	10%	marrone	
A4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	60	0	200 cc	10%	marrone	
A5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	60	80%	200 cc	10%	marrone	
A6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	1	60	0	200 cc	10%	marrone	XRD
A7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	1	60	80%	200 cc	10%	marrone	XRD
A8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M	1	60	0	200 cc	10%	marrone	XRD
A9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M	1	60	80%	200 cc	10%	marrone	XRD
A10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M	1	80	80%	200 cc	10%	marrone	XRD
A11	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.2M	1	80	0	200 cc	10%	marrone	XRD
A12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	1	80	80%	200 cc	10%	marrone	XRD
A13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	1	80	0	200 cc	10%	marrone	XRD
A14	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	80	80%	200 cc	10%	marrone	
A15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.0M	1	80	0	200 cc	10%	marrone	

**Tab. 4.8** Report tabella prove eseguite

## Bibliografia

- [1] Š. Langová, J. Leško, D. Matýsek, 2009, Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid, Hydrometallurgy.
- [2] A.J.B. Dutra, P.R.P. Paiva, L.M. Tavares, 2005, Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust, Minerals Engineering.
- [3] O. Ruiz, C. Clemente, M. Alonso, F. J. 2006, Alguacil, Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO, Journal of Hazardous Materials.
- [4] F. Baldassare, G. Devincenzis, P. Garzone, G. Chita, 2011, Idrometallurgia delle polveri provenienti dalle acciaierie elettriche, Energia Ambiente e Innovazione.
- [5] N. Leclerc, E. Meux, J. M. Lecuire, 2001, Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitriлотriacetate anion and hexahydrated ferric chloride, Journal of Hazardous Materials.



## Conclusioni

Il processo di produzione dell'acciaio al forno elettrico produce i fumi di acciaieria che contengono oltre a elevate quantità di Fe e Zn, che sono metalli riciclabili, anche metalli pesanti che rendono queste polveri classificabili come rifiuto pericoloso. Queste polveri non possono essere processate direttamente in impianti tradizionali di tipo termico o chimico per la loro particolare composizione e per la presenza della zinco-ferrite .

In questo lavoro preliminare sono state effettuate prove di lisciviazione di polvere proveniente dai fumi di acciaieria elettrica mediante l'ausilio di ultrasuoni per recuperare sia lo Zn che il Fe.

La polvere iniziale è costituita da circa 35% in peso da Fe e 37% in peso da Zn. L'analisi XRD ha evidenziato che le fasi presenti sono ZnO, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (franklinite) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Le prove di lisciviazione sono state effettuate a diverse concentrazioni di acido solforico (0.1M-2M) e a temperature comprese tra 20°C e gli 80°C, con e senza l'ausilio degli ultrasuoni. I residui solidi provenienti delle prove di lisciviazione sono stati analizzati mediante XRD, SEM-EDS mentre le soluzioni sono state analizzate con ICP.

Le analisi condotte sui residui di lisciviazione e sui liquidi di lisciviazione hanno evidenziato che gli ultrasuoni hanno permesso una maggiore dissoluzione degli ossidi di Zn ,di Fe e della zinco ferrite. Aumentando la concentrazione dell'acido solforico e della temperatura, gli effetti degli ultrasuoni diventano meno rilevanti.



# Ringraziamenti

Eccomi finalmente giunto all'ultima pagina, quella dei ringraziamenti, conclusione del mio percorso universitario.

Desidero innanzitutto ringraziare i miei genitori, senza di loro non sarei mai potuto giungere a questo traguardo, sia per il supporto morale che per quello economico, sperando che questa mia soddisfazione sia in qualche modo anche loro.

Un grazie va anche ad Andrea, Fabio, Diego e Tommy, con loro un autunno di 7 anni fa iniziai questo percorso, ora come ora non saprei se definirmi pazzo o incosciente. Chi ricorda il mitico appartamento di Via Montà? Certo l'esame di calcetto e quello di Lan a call of duty l'avremmo passato pure con lode.

Ci tengo anche a ringraziare alcuni colleghi di università, la parola "compagni" lo sapete che non mi è mai piaciuta. Federico e Mattia, con me fin dal primo anno, con voi ho superato gli anni più difficili e noiosi, i vostri consigli però li terrò sempre a mente, anche perché mi avete aiutato a capire cos'è un ingegnere. Pila, Mestri e Manu, grazie alla vostra compagnia anche le lezioni peggiori passavano, tipo quelle di quantistica per intenderci. Manu scusa se ogni tanto ti disturbavamo un po' troppo però era troppo bello vederti incazzato.

Un ringraziamento doveroso ringraziamento va ai colleghi e datori di lavoro i quali si sono rivelati anche dei cari amici, Elisa, Sara, Camilla, Francesco, Edelio e Riccardo. In fondo se sono giunto a questo traguardo è anche grazie a voi.

Grazie anche ad Andrea, quello alto, che mi ha sopportato durante l'ultima parte della mia carriera universitaria, i due anni in nella casa di via Rinaldi sono stati davvero divertenti.

Un ringraziamento va ad Alberto, detto Puddu, i tuoi consigli sono sempre utili, inoltre sei una delle poche persone a cui dia veramente retta, la tua forza di volontà mi serve da esempio.

Infine vorrei dedicare un ringraziamento al mio relatore Prof. Manuele Dabalà, per avermi aiutato e consigliato in questi mesi di lavoro, inoltre desidero ringraziare la correlatrice Ing. Katya Brunelli che è sempre stata disponibile ad aiutarmi durante la fase sperimentale e soprattutto durante il lavoro di tesi. Infine per ultimi ma non ultimi ringrazio tutti i collaboratori del dipartimento per essere sempre stati disponibili nei miei confronti, Luca, Giulia, Marco, Rodrigo Caterina e Max.