

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI
MATERIALI**

Tesi di laurea

***SEPARAZIONE DI ZINCO E FERRO DA UNA SOLUZIONE
OTTENUTA MEDIANTE LISCIVIAZIONE DI EAFD CON
L'AUSILIO DEGLI ULTRASUONI***

Relatore: Chiar.^{mo} Prof. Manuele Dabalà

Correlatore: Ing. Katya Brunelli

Laureando: Marco Grigoletto

ANNO ACCADEMICO 2012 – 2013

INDICE

SOMMARIO	1
INTRODUZIONE	3
CAPITOLO 1: Impianto di captazione ed abbattimento dei fumi da eaf	9
1.1 Introduzione.....	9
1.2 Fasi del processo di abbattimento dei fumi.....	9
1.2.1 Fase di captazione.....	10
1.2.1.1 Captazione dei fumi primari.....	10
1.2.1.2 Captazione dei fumi secondari.....	10
1.2.2 Fase di raffreddamento fumi primari.....	11
1.2.3 Fase di abbattimento.....	12
1.2.4 Fase di emissione.....	13
1.3 Controllo delle emissioni atmosferiche dall'eaf.....	13
1.4 Raffreddamento gas primari.....	15
1.4.1 Scambiatore a convezione forzata.....	15
1.4.2 Torre di quenching.....	16
1.4.3 Torre di quenching e riduzione della diossina.....	16
CAPITOLO 2: Strumentazione	19
2.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM).....	19

2.2	Diffrazione ai raggi X (XRD).....	27
2.3	Fluorescenza ai raggi X (XRF).....	35
2.4	Spettroscopia atomica.....	37
2.4.1	Spettroscopia di emissione atomica (AES).....	39
2.4.2	Spettroscopia con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP).....	41
CAPITOLO 3: Sonochimica.....		48
3.1	Ultrasuoni.....	48
3.2	Cavitazione.....	51
3.3	Leaching.....	54
3.4	Leaching con assistenza degli ultrasuoni.....	54
CAPITOLO 4: Parte sperimentale.....		58
4.1	Introduzione.....	58
4.2	Caratterizzazione polveri eaf.....	59
4.2.1	Analisi XRF.....	59
4.2.2	Analisi XRD.....	59
4.2.3	Analisi SEM.....	60
4.2.4	Analisi diffrazione laser.....	62
4.3	Strumentazione e modalità di lavoro.....	63
4.3.1	Processo di lisciviazione.....	63
4.3.2	Processo di separazione del ferro dallo zinco.....	65
4.4	Prove di leaching.....	68

4.4.1 Prove con Cloruro di ammonio.....	68
4.4.1.1 Conclusioni Prove con Cloruro di Ammonio.....	80
4.4.2 Prove con Acido Cloridrico.....	82
4.4.2.1 Conclusioni Prove con Acido Cloridrico.....	87
4.4.3 Prove con Acido Solforico.....	87
4.4.3.1 Conclusioni Prove con Acido Solforico.....	93
4.5 Prove di precipitazione.....	94
4.5.1 Conclusioni Prove di Precipitazione.....	98
4.6 Prove di elettrodeposizione.....	99
CONCLUSIONI.....	115
BIBLIOGRAFIA.....	117
RINGRAZIAMENTI.....	119

SOMMARIO

I fumi di acciaieria, EAFD, si generano a causa dei processi fusori che avvengono nel forno ad arco elettrico in cui differenti tipologie di rottami sono caricati all'interno del forno per la produzione di nuovo acciaio. Questi rottami contengono vari metalli non ferrosi, come zinco, calcio e magnesio, e diversi non metalli. Durante la fusione, zinco, ferro e altri elementi evaporano, successivamente condensano durante la fase di raffreddamento e sono bloccati dal sistema di filtraggio. Queste polveri, per la presenza di metalli pesanti, sono considerate dei rifiuti pericolosi e sono smaltite in discariche speciali con notevoli costi.

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 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.

La composizione chimica delle EAFD dipende fortemente dalla tipologia di rottame utilizzato e presenta in generale degli elevati contenuti di zinco e di ferro, tipicamente entrambi intorno al 20-30% in peso. Le principali fasi che caratterizzano le EAFD sono rappresentate dagli ossidi di ferro, dall'ossido di zinco, dalla zinco-ferrite e dagli ossidi di altri elementi.

L'obiettivo di questa tesi è recuperare lo zinco e il ferro dai fumi di acciaieria mediante un processo idrometallurgico con l'ausilio degli ultrasuoni e successivamente separare il ferro dallo zinco.

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

Nel seguente lavoro, il processo di lisciviazione è stato realizzato utilizzando tre differenti sostanze liscivianti: il cloruro di ammonio, l'acido cloridrico e l'acido solforico. Sono state realizzate diverse prove, con e senza l'ausilio degli ultrasuoni, variando la concentrazione dell'acido e la temperatura.

Nel processo di estrazione sono state realizzate i) la precipitazione del ferro dalla soluzione di lisciviazione mediante variazione del Ph; ii) la purificazione della soluzione mediante

l'aggiunta di polvere di zinco (cementazione); iii) il recupero dello zinco mediante elettrodeposizione.

INTRODUZIONE

Oggetto della presente tesi è lo studio dell'estrazione e della separazione di ferro e zinco dalle polveri dell'acciaieria ad arco elettrico (EAFD) mediante un processo idrometallurgico analizzando l'influenza dell'azione degli ultrasuoni sul loro recupero.

Questa tipologia di acciaieria utilizza come materia prima il rottame che viene portato a fusione sfruttando il calore trasmesso dall'arco elettrico che si genera tra gli elettrodi sovrastanti la carica ed il rottame. A differenza dell'acciaieria a ciclo integrale, quella ad arco elettrico consente il riciclaggio della quasi totalità degli scarti metallici provenienti dall'industria e dai consumi sociali.

Nel 2011 in Italia sono state prodotte 28,735 milioni di tonnellate di acciaio, pari al 16,2% della produzione europea, delle quali 18,843 milioni di tonnellate (65,6%) provengono dal forno elettrico EAF [1].

Anno	Acciaio in Italia [10⁶ t]	Acciaio da EAF in Italia [10⁶ t]	Acciaio in Europa [10⁶ t]
2009	19,842	14,030	139,359
2010	25,750	17,163	172,632
2011	28,735	18,843	177,239

Tabella 1 Produzione acciaio con EAF

Oltre al prodotto principale di tale lavorazione, ossia l'acciaio, si ottengono altri prodotti come gas, scoria e fumi. Proprio i fumi sono oggetto di un interessante filone di ricerca che si sta sviluppando negli ultimi tempi al fine di elaborare dei metodi per il recupero dello zinco e del ferro contenuti in queste polveri.

L'utilità di ricercare valide metodologie per l'estrazione degli elementi quali Fe e Zn contenuti nelle polveri provenienti dall'attività siderurgica in questione nasce dal fatto che questi metalli continuano a mantenere un certo valore in quanto il ferro può essere reintrodotta all'interno del ciclo produttivo dell'acciaieria stessa, mentre lo zinco può essere impiegato negli impianti di produzione di zinco primario o in altri settori di mercato dello zinco.

Inoltre, poiché i fumi generati dalla produzione dell'acciaio contengono metalli pericolosi, quindi trattasi di rifiuto tossico nocivo, non vi è la possibilità di uno smaltimento diretto senza previo adeguato trattamento.

Lo smaltimento in discarica delle polveri è reso, infatti, problematico dalla presenza di metalli pesanti, come cadmio, cromo VI, rame, mercurio, nichel, etc., mentre la presenza di zinco e ferro e, nel caso di polveri di acciaio inossidabile, anche di cromo e nichel ne rende invece interessante il recupero.

Il processo al Forno Elettrico ad Arco (EAF) produce in totale 10-20 kg di polveri per tonnellata di acciaio e, quindi, la loro produzione raggiunge quantitativi davvero considerevoli. La dispersione dei valori di produzione dipende da vari fattori: differenze nel ciclo di produzione (acciai al carbonio, acciai inossidabili, ecc), qualità del rottame, modalità operative di introduzione dei materiali in forno ed pratiche operative di gestione dell'impianto [2].

Componente	Polveri da acciaio al carbonio o basso legato [% in peso]	Polveri da acciaio alto legato o inossidabile [% in peso]
Fe	25-50	25-40
CaO	4-15	5-17
MgO	1-5	1-5
Al ₂ O ₃	0.3-0.7	1-4
SiO ₂	1.5-5	7-10
P ₂ O ₅	0.2-0.6	0.01-0.1
MnO	2.5-5.5	3-6
Cr ₂ O ₃	0.2-1	10-20
Na ₂ O	1.5-1.9	-
K ₂ O	1.2-1.5	-
Zn	10-35	2-20
Pb	0.8-6	0.5-2
Cd	0.02-0.1	0.01-0.08
Cu	0.15-0.4	0.01-0.3
Ni	0.02-0.04	2-4
V	0.02-0.05	0.1-0.3
Hg	0.0001-0.001	-
Cl	1.5-4	-
F	0.02-0.09	0.01-0.05
S	0.5-1	0.1-0.3
C	0.5-2	0.5-1

Tabella 2 Composizione EAFD

Dalla qualità della carica dipende la presenza nelle polveri e nelle emissioni gassose di metalli, quali zinco, piombo, cadmio e mercurio, che presentano un'alta tensione di vapore alle elevate temperature dell'acciaio liquido. Questi metalli vaporizzano completamente passando nel gas di processo e sono raccolti come polveri all'impianto di depolverazione. Una parte delle polveri deriva dal particolato che si genera nell'introduzione della carica in forno e che viene trascinato fuori dal forno dal gas di processo; in particolare le modalità di introduzione dei fondenti in forno condizionano la presenza di CaO e di MgO nelle polveri.

La composizione chimica delle polveri dipende dalla tipologia di acciaio prodotto: acciaio al carbonio o basso legato ed acciaio alto legato o inossidabile. In tabella 2 sono riportate le generiche composizioni per le varie tipologie di polvere.

Attualmente, in Italia meno del 50% delle polveri è trattata con il processo Waelz per il recupero dello zinco, mentre la maggior parte è inviata in discarica. La gestione delle polveri a livello europeo è riportata in tabella 3.

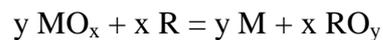
Nazione	Polveri prodotte [t/a]	Polveri processate con tecnologia Waelz [t/a]	Polveri residue
Austria e Svizzera	30000	25000	discarica
Benelux	65000	55000	discarica
Danimarca	12000	12000	-
Francia	90000	30000	discarica
Germania	150000	105000	discarica e/o riempimenti miniere
Italia	180000	80000	discarica e/o trattamento in Umicore ISP Plant
Scandinavia	30000	10000	discarica
Spagna e Portogallo	120000	25000	discarica
Inghilterra	65000	0	discarica
Totale	730000	330000	-

Tabella 3: Gestione delle polveri EAF in Europa

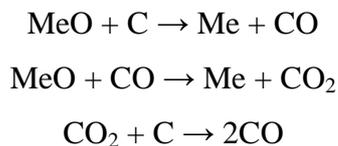
I processi a disposizione per il trattamento dei fumi EAFD [3] rientrano principalmente in quattro tipologie:

- Processo Pirometallurgico
- Processo Idrometallurgico
- Processo Misto o Piro-idrometallurgico (combinazione delle due tipologie di processo precedenti)
- Processo di Inertizzazione

Il processo pirometallurgico consiste nel trattamento termico ad elevate temperature degli scarti in modo da convertirli in una forma raffinabile e nella riduzione chimica degli ossidi formati con un riducente R ad elevate temperature in modo da ricavare il metallo puro secondo l'equazione generale:



Essendo i fumi di acciaieria costituiti essenzialmente da ossidi di ferro ed ossidi di zinco, la riduzione è generalmente operata utilizzando il carbone come agente riducente seguendo lo schema generale:



È di fondamentale importanza conoscere le condizioni termodinamiche che consentono, nei diversi campi di temperatura e di composizione della fase gassosa, di ottenere la riduzione dello zinco o la riduzione del ferro o di entrambi i metalli. Tra i processi pirometallurgici utilizzati per il trattamento delle polveri, uno dei più importanti da ricordare è il processo Waelz adatto però, come tutti i processi pirometallurgici, al recupero soprattutto dei valori ferrosi contenuti nei fumi piuttosto che lo zinco.

Inoltre, i principali svantaggi di questa tecnologia sono:

- la tipologia di residuo che si ottiene (scoria Waelz) che non è né valorizzabile come materiale riciclabile ai processi siderurgici, né presenta caratteristiche tali da poter essere facilmente stoccata in discariche per inerti a causa della presenza al suo interno di metalli pesanti e diossine;

- l'elevato consumo energetico che richiede a causa soprattutto del processo fusorio, anche se l'utilizzo del più recente forno a piano rotante (rotary hearth furnace) sembra aver ridotto il problema;
- a causa del processo fusorio si hanno un'alta perdita di metalli in scoria e in refrattari e una perdita delle polveri e dei prodotti altamente volatili;
- l'elevata emissione di gas come CO₂, CO, provenienti dall'ossidazione del carbone nel caso in cui esso sia utilizzato come agente riducente, SO₂, Cl₂, HCl, NO_x, composti organici volatili, diossine e furani, provenienti dalla combustione in presenza di ossigeno dei componenti plastici e organici, e polveri metalliche;

Il processo idrometallurgico, invece, privilegia il recupero dello zinco e dei metalli non ferrosi. Esso consiste nell'estrazione del metallo dal relativo minerale mediante un attacco chimico lisciviante con un opportuno solvente e, generalmente, il successivo recupero del metallo dalla soluzione ottenuta per via elettrolitica.

A differenza del processo pirometallurgico, quello idrometallurgico richiede:

- un capitale di investimento nettamente inferiore;
- non vi è la fuga di alcun gas e i solventi sono completamente bloccati a temperatura ambiente impedendo la produzione di gas effetto serra e diossine;
- la maggior parte dei componenti del materiale solido che viene trattato (non solo metalli pesanti) possono essere separati e recuperati ed eventualmente riciclati;
- permette un recupero maggiore dovuto alla possibilità di ritrattare i residui di lisciviazione in successivi step, come precipitazione chimica e elettrodeposizione;
- si opera a temperature molto inferiori;
- costo energetico inferiore.

Il principale handicap dei processi idrometallurgici è costituito dal residuo della lisciviazione dei fumi di acciaieria, in quanto:

- La lisciviazione, qualunque sia il mezzo lisciviante (solforico, ammonio cloruro, ecc.) è condotta in modo tale da dissolvere selettivamente lo zinco, lasciando quindi tutto o la maggior parte del ferro nel residuo (con relativa perdita di efficienza di estrazione dello zinco che è in parte legato all'ossido di ferro come ferrite, insolubile in processi di lisciviazione "debole").
- Il residuo di lisciviazione costituisce una parte rilevante del trattato.
- Il residuo, sotto forma di fango, non è né riciclabile nel processo siderurgico, né collocabile in discarica.

Infine, i processi misti o ibridi sono costituiti da processi che comprendono uno stadio pirometallurgici ed uno stadio idrometallurgico accoppiati. In questa tipologia di processo è importante distinguere le combinazioni che hanno come primo step un trattamento idrometallurgico seguito da un trattamento pirometallurgico e viceversa.

È da ricordare, inoltre, l'esistenza anche di un'altra tipologia di trattamenti che interessano le polveri, ma che non è legata al recupero dei metalli. Questo trattamento è l'inertizzazione che si basa sul declassamento del rifiuto da pericoloso a un rifiuto suscettibile di essere stoccato in discariche non dotate di particolari livelli di protezione.

Molti tentativi sono stati effettuati sia a livello di laboratorio che su scala industriale per rendere inerti i fumi di acciaieria.

I processi di inertizzazione possono, a loro volta, essere suddivisi in processi di vetrificazione e di inertizzazione a freddo.

I processi di vetrificazione sono processi termici condotti a temperature pari o superiori alla temperatura di fusione della scoria ottenibile dai fumi EAF, in genere miscelati con materiali inerti che modificano la composizione della carica a base di CaO o di SiO₂ o di Al₂O₃. Poiché il prodotto finale deve superare positivamente i test di cessione EPA o di tipo equivalente è evidente che l'obiettivo base è quello di formare delle matrici stabili di silicati o alluminati che inglobino meccanicamente o chimicamente i composti dei metalli pesanti, in modo tale da impedirne il rilascio una volta messi a dimora in discarica o, se possibile, permetterne l'impiego come sottofondi stradali ecc.

Altrettanto si può dire per i processi d'inertizzazione a freddo, con la differenza che in tal caso la ricerca è orientata alla formazione di composti chimicamente stabili ottenuti con l'aggiunta di opportuni reagenti.

Infine, ricordiamo che diverse tecnologie d'inertizzazione sono state tentate anche per i residui di lisciviazione prodotti dai processi idrometallurgici applicati alle polveri EAF.

Concludendo, i processi idrometallurgici potrebbero essere un'interessante alternativa ai metodi pirometallurgici per il recupero dello zinco, qualora permettessero anche il controllo della dissoluzione del ferro e la rottura della struttura della zinco-ferrite, che risulta problematica da lisciviare.

CAPITOLO 1

IMPIANTO DI CAPTAZIONE ED ABBATTIMENTO DEI FUMI DA EAF

1.1 INTRODUZIONE

I forni elettrici ad arco causano problemi di impatto ambientale e di esposizione ad agenti inquinanti per i lavoratori, il che comporta una richiesta di riduzione delle emissioni inquinanti durante il ciclo di produzione, con particolare interesse alle emissioni atmosferiche. Gli inquinanti atmosferici, prodotti prevalentemente durante la fusione dei rottami metallici al forno elettrico, sono costituiti non solo da polveri, in particolare di ossidi di metalli pesanti, ma anche da composti gassosi come CO, NO_x, VOC e diossine e furani.

Gli impianti di aspirazione fumi da forno elettrico sono normalmente composti da una linea primaria che cattura le emissioni direttamente dal Quarto Foro della volta del forno e da una linea secondaria che è preposta all'aspirazione di tutte le altre emissioni che non sono captabili dalla linea primaria, come durante le fasi di carica e/o colata. In questo modo è possibile raggiungere efficienze totali dell'ordine del 95÷99% in termine di polveri catturate rispetto a quelle prodotte dal forno elettrico nel ciclo completo di colata.

1.2 FASI DEL PROCESSO DI ABBATTIMENTO DEI FUMI

La gestione dei fumi [4] prodotti da un'acciaieria eaf prevede il passaggio attraverso 4 fasi successive:

- Fase di captazione dei fumi primari e secondari
- Fase di raffreddamento dei fumi
- Fase di abbattimento
- Fase di aspirazione ed emissione

1.2.1 Fase di captazione

1.2.1.1 CAPTAZIONE DEI FUMI PRIMARI

La captazione dei fumi primari viene realizzata in corrispondenza della volta del forno attraverso il cosiddetto “Quarto Foro”, un gomito fisso sulla volta stessa realizzato con pareti tubolari raffreddate ad acqua per resistere alla temperatura di circa 1600°C, che consente l’aspirazione della maggior parte delle emissioni dell’EAF durante le operazioni del forno a volta chiusa (fumi che si sviluppano in particolare durante il processo fusorio). Pertanto, l’aspirazione primaria opera solo quando il forno è in posizione orizzontale con la volta in posizione chiusa.

L’aspirazione del Quarto Foro può essere regolata da una valvola che consente di controllare il flusso di aspirazione in relazione alle diverse fasi del ciclo fusorio.

Segue normalmente un condotto di ampia sezione, svincolato per consentire il movimento della volta e realizzato anch’esso in parete tubolare raffreddata ad acqua, sino alla camera di separazione delle parti più grossolane delle polveri, anch’essa in genere raffreddata ad acqua da pannelli a parete tubolare.

L’efficienza dell’aspirazione primaria è strettamente legata al valore della depressione in forno mantenuta dall’impianto di aspirazione stesso. Essa, tuttavia, è limitata a causa degli improvvisi aumenti della pressione nel forno dovuti principalmente a franamenti del rottame, reazioni nel bagno o aggiunta di additivi. Per tale motivo è necessario mantenere attiva una certa aspirazione dalla cappa secondaria del forno stesso anche durante le fasi di lavoro del forno a volta chiusa.

1.2.1.2 CAPTAZIONE DEI FUMI SECONDARI

Oltre ai primari, si generano anche dei fumi secondari durante le fasi di caricamento del forno (con forno a volta aperta), di spillaggio, di fusione (fumi che durante la fusione sfuggono alla depressione del forno per sbuffi di sovrappressione di varia natura, ad esempio in seguito a franamento di rottame). Questi vengono catturati e convogliati da un sistema di cappe sovrastanti il forno stesso. Il dimensionamento corretto di una cappa si basa su considerazioni di carattere geometrico (diametro del tino, distanza fra livello superiore del tino e livello inferiore della cappa stessa ecc.) e di carattere fluido-dinamico (velocità di ingresso fumi in cappa, tempo di permanenza ecc.). L’efficienza della captazione secondaria può essere

notevolmente influenzata dalla presenza di movimenti d'aria orizzontali dovuti alle aperture nel capannone dell'acciaieria, di altre sorgenti di aria calda presenti nello stesso capannone, dalla presenza e dimensione dello stesso carro-ponte di carica ecc. Per tale motivo la verifica del corretto dimensionamento di una cappa secondaria è sempre più affidata a programmi di simulazione fluido-dinamica computerizzata. In ogni caso, sia per le continue variazioni di portata da aspirare durante il ciclo di produzione, sia per migliorare la qualità dell'ambiente circostante la zona del forno, occorre considerare che la cappa da sola non è in grado di garantire una completa raccolta (100%) di tutte le emissioni salvo nel caso di un sovradimensionamento irrazionale ed antieconomico dell'impianto di abbattimento fumi. Il raggiungimento del target sopracitato è possibile solo con l'utilizzo di una elephant-house. L'elephant-house è una chiusura totale che isola il capannone-forno ed evacua le emissioni attraverso la cappa posta sul tetto. La sua portata deve assicurare la captazione dei fumi emessi durante la carica e/o colata e anche il sufficiente ricambio d'aria all'interno del capannone per ragioni termiche e di vivibilità. Questo significa normalmente la progettazione di un impianto con la stessa portata massima di un normale impianto, ma con una portata media sensibilmente più alta.

1.2.2 Fase di raffreddamento fumi primari

I fumi primari provenienti dal Quarto Foro sono convogliati all'interno di condotti con pareti a costruzione tubolare e raffreddate ad acqua in grado di assicurare un rapido ed efficace smaltimento del calore per scambio termico ed abbattimento delle elevate temperature.

In generale, si limita la riduzione di temperatura nei condotti refrigerati al valore di circa 650°C, mentre per il successivo raffreddamento risulta più vantaggioso un raffreddamento con scambiatore a fascio tubiero fumi/aria a circolazione in genere forzata che assicura temperature in uscita di circa 250°- 300°C.

L'ulteriore riduzione delle temperature ai valori previsti per la filtrazione (80°-120°C) è in genere ottenuta per miscelazione con il flusso proveniente dall'aspirazione secondaria, con portata 4-5 volte quella del Quarto Foro.

Di più recente sviluppo è il raffreddamento diretto dei fumi con torre di nebulizzazione ad acqua che consente in genere un più efficace meccanismo di scambio termico e minori perdite di carico del sistema. L'evaporazione rapidissima dell'acqua nebulizzata nei fumi ad elevate temperature assorbe rilevanti quantità di calore riducendo in pochi secondi le stesse di

400/500 °C. Anche in questo caso, l'ulteriore raffreddamento avviene in genere ancora per miscelazione con il flusso di aspirazione secondaria.

Questo meccanismo di raffreddamento evidenzia dei vantaggi quali: perdite di carico più basse rispetto a scambiatori tubieri, elevata efficacia di raffreddamento, facile modularità del sistema che consente agevoli meccanismi di regolazione.

Tuttavia, vi sono degli svantaggi quali: l'elevato ingombro della torre che non sempre consente una corretta collocazione negli impianti esistenti, l'aumento della portata e dell'umidità dei fumi al filtro ed al camino, una maggiore complessità nell'esercizio dell'impianto (es. dosaggio dell'acqua, manutenzione degli ugelli spruzzatori, ecc.).

1.2.3 Fase di abbattimento

L'abbattimento delle polveri avviene per mezzo dei filtri (la tipologia maggiormente impiegata è quella dei "filtri a maniche") che consentono un abbattimento a secco delle polveri provenienti dal sistema di aspirazione. Generalmente, il filtro è frazionato in più comparti in modo da consentire gli interventi ispettivi e manutentivi, come le operazioni cicliche di controlavaggio delle maniche, assicurando contemporaneamente la continuità del processo. La pulizia delle maniche avviene pneumaticamente con impulsi ad aria secondo un ciclo di intervento temporalmente prefissato e ottimizzato. La temperatura di esercizio dei filtri varia circa da 80-130°C a seconda delle condizioni di raffreddamento dei fumi e delle condizioni meteo climatiche.

Molti sono gli aspetti progettuali per ottenere un buon abbattimento delle polveri ed una buona affidabilità del filtro come:

- la velocità di attraversamento delle maniche (face velocity);
- la spaziatura contigua tra le maniche, importante per consentire la sedimentazione delle polveri dopo il loro contro lavaggio (can velocity);
- il flusso in ingresso attraverso idonee schermature direzionali dello stesso, verso le sezioni superiori ed inferiori delle maniche;
- la planarità della piastra tubiera e la conseguente perpendicolarità delle maniche garanzia di maggiore durata delle stesse;
- l'inclinazione opportuna della tramoggia di scarico;
- la scelta appropriata del tessuto filtrante (materiale, grammatura, ecc.).

Altrettanto importanti risultano, inoltre, le condizioni di esercizio e manutenzione poiché possono condizionare in modo determinante le prestazioni del filtro.

1.2.4 Fase di emissione

La fase di emissione è costituita principalmente da due componenti: un camino di emissione e un sistema di più ventilatori in parallelo. I ventilatori, a velocità regolabile e caratterizzati da portate di 150000 - 400000 m³/h e da prevalenze di 700 - 1000 mm H₂O, aspirano in uscita dal filtro a maniche e soffiano in uno o più camini.

1.3 CONTROLLO DELLE EMISSIONI ATMOSFERICHE DALL'EAF

Il tipo di impianto che si è affermato, per i sempre più stretti vincoli imposti all'emissione e per ragioni economiche legate a costi di installazione e gestione, è un impianto a secco equipaggiato con un filtro a maniche con sistema di lavaggio ad aria compressa (filtro pulse-jet, diffuso principalmente in Europa) o a flusso inverso (bag-house o reverse-air, diffuso soprattutto in nord America) [5].

Con riferimento alla figura 1.3, il processo di aspirazione dei fumi segue le seguenti fasi:

1. Le emissioni primarie, caratterizzate da temperature di circa 1600°C, sono estratte direttamente dal Quarto Foro della volta dell'EAF (1) e raccolte dalla curva raffreddata del condotto d'aspirazione.
2. Un condotto fisso separato dal forno, a volte munito di un ultimo tratto mobile per permettere l'apertura della volta del forno (2), è posto di fronte alla suddetta curva quando il forno è in posizione orizzontale (fasi di fusione e affinazione) e raccoglie e miscela i fumi fuoriuscenti dalla curva e l'aria ambiente aspirata attraverso il "gap" esistente fra i due condotti. La funzione di questa aspirazione aggiuntiva è quella di introdurre nei fumi una quantità di ossigeno sufficiente a bruciare tutto il CO ancora presente e di contribuire al raffreddamento dei fumi stessi.
3. I gas aspirati passano poi nella Post Combustion Chamber o Drop Out Box (3) (cosiddetta per mettere in evidenza il fatto che nella stessa avviene il completamento della combustione dei fumi e la separazione delle particelle più pesanti presenti nei

fumi stessi allo scopo di evitarne il deposito indesiderato lungo le tubazioni successive alla camera).

4. Dopo ciò, i gas caldi entrano in un condotto raffreddato (WCD Water Cooled Duct) (4), il quale raffredda i gas a temperature comprese tra i 500°C e gli 800°C, in funzione della lunghezza del WCD.
5. Lasciato il WCD, i gas caldi sono ulteriormente raffreddati (5) per mezzo di uno scambiatore a convezione forzata (FDC) o a convezione naturale (NDC) o mediante una torre di quenching (QT). I gas caldi sono raffreddati normalmente a temperature tra i 200°C e i 300°C. Il limite inferiore di detto intervallo di temperature è ovviamente imposto da ragioni economiche dato che il costo dello scambiatore (di qualsiasi tipo sopra citato) cresce esponenzialmente scendendo al di sotto dei 200°C.
6. La serranda di controllo dell'aspirazione primaria (DECDamper), che è abitualmente posta dopo il gruppo di raffreddamento, regola la portata di gas estratta dall'EAF, allo scopo di non asportare dal forno troppo calore nelle fasi in cui la generazione di fumo è limitata.
7. I gas primari con temperature tra i 200°C-300°C sono miscelati con i gas secondari, a temperature comprese tra i 50°C-70°C e provenienti da una cappa (6) posta sopra il forno, raggiungendo così temperature inferiori ai 130°C, appropriate per la filtrazione in un filtro a maniche, tipicamente corredato di maniche in poliestere (7).

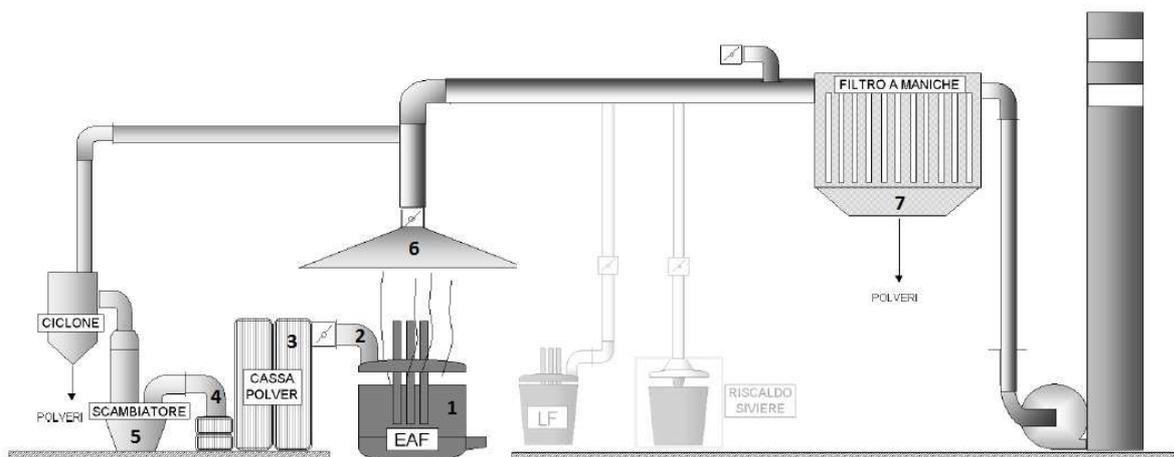


Fig. 1.3 Schema dell'impianto di captazione e di abbattimento dei fumi EAF

1.4 RAFFREDDAMENTO GAS PRIMARI

Il raffreddamento dei gas primari in uscita dall'EAF può essere ottenuto mediante diversi sistemi, di cui i principali sono lo “scambiatore a convezione forzata (Forced draught cooler FDC)” e la “Quenching Tower (QT)”.

Nella scelta del sistema più idoneo, notevole influenza ha la necessità di limitare il contenuto di diossine e furani all'emissione.

Notoriamente i composti chimici delle famiglie di diossine e furani possono essere totalmente crackizzati nel forno elettrico, a temperature superiori agli 850÷900°C, ma possono riformarsi allorché i fumi del forno permangono a temperature comprese fra i 600°C e i 280°C (De-novo synthesis). Quantitativamente il fenomeno è proporzionale alla durata di tale condizione. Di conseguenza appare evidente come il sistema di raffreddamento utilizzato sia importante e come siano da preferire i sistemi di raffreddamento più rapidi.

Per tale motivo, ma non solo, la quenching tower è il sistema di raffreddamento dei fumi primari che più si è diffuso negli ultimi anni sia nei nuovi impianti sia nell'integrazione di impianti già esistenti.

Il passaggio da FDC a QT può essere compiuto senza apportare cambiamenti significativi al sistema di aspirazione nel suo complesso ed i risultati in termini di prestazioni del nuovo sistema sono eccellenti.

1.4.1 Scambiatore a convezione forzata (fdc)

Lo scambiatore a convezione forzata, di tipologia a fascio tubiero o a piastre a flussi incrociati, è situato a valle del condotto raffreddato WCD dei fumi caldi e li raffredda in uno o due passaggi da temperature di 550-600°C a 200-300°C. Il meccanismo alla base di questi scambiatori consiste nel passaggio forzato di aria a temperatura ambiente tra tubi/piastre mediante l'utilizzo di appositi ventilatori installati su di un lato dello scambiatore comportando così l'asportazione del calore dei fumi aspirati per convezione. Nel caso dello scambiatore FDC con configurazione a flussi incrociati, le direzioni di flusso dei fumi caldi e dell'aria di raffreddamento formano tra loro un angolo di 90°.

1.4.2 Torre di Quenching

La Torre di Quenching (QT) è usualmente composta da una torre verticale in acciaio di forma cilindrica, di diametro dai 3,2 ai 6 m, con altezza dai 10 ai 15 m. Abitualmente nel sistema di raffreddamento dei primari provenienti dal forno, la QT è posta a valle del condotto di gas caldi raffreddato ad acqua ed è in grado di raffreddare i gas a temperature inferiori ai 1000°C (per valori superiori, con l'uso di materiale refrattario all'interno della QT) portandoli a temperature tra i 250°C e i 280°C.

Nel tipo più comune di quenching tower usate da Decos per gli impianti d'aspirazione dagli EAF, i gas caldi entrano nella quenching tower dalla parte inferiore (Fig. 1.4.2) passando attraverso un'ampia camera centrale in cui la velocità dei fumi è rallentata e il flusso stabilizzato e reso costante.

Dopo l'ingresso, il gas caldo è immediatamente raffreddato dall'evaporazione dell'acqua nebulizzata ed iniettata nella parte inferiore della torre mediante delle apposite lance. Infine, il gas raffreddato e secco esce dalla sommità della QT ed entra in un altro condotto per essere poi miscelato con i fumi secondari.

All'ingresso (parte inferiore della torre) un insieme di lance con ugelli spruzzatori è posto intorno alla torre. Le lance sono alimentate ad acqua ed aria compressa per spruzzare nel gas caldo l'acqua, nebulizzandola in moltissime gocce di piccolo diametro in modo tale che la superficie di scambio sia grandissima e di conseguenza i tempi di evaporazione ridottissimi.

1.4.3 Torre di quenching e riduzione della diossina.

L'emissione di diossina, composto di 75 PCDD (polychlorinated dibenzo-p-dioxins) e 135 PCDF (polychlorinated dibenzo furans), è uno dei problemi più critici nella produzione dell'acciaio con l'EAF. La concentrazione di diossina rilevata nell'aspirazione primaria è circa 10 volte superiore a quella nell'aspirazione secondaria, nonostante il flusso primario provenga direttamente dalla zona di combustione dove le diossine dovrebbero essere distrutte dalle alte temperature. Questa maggiore concentrazione è dovuta alla riformazione della diossina durante il processo di raffreddamento del flusso primario a seguito delle reazioni che avvengono nell'intervallo di temperature tra i 280°C e i 600 °C tra le componenti organiche e il cloro presenti ("De novo Synthesis").

Inoltre, oltre alla temperatura, il processo di formazione della diossina è fortemente legata al tempo di mantenimento dei gas all'interno di tale intervallo di temperature.

Il processo di rigenerazione della diossina può essere minimizzato raffreddando il gas molto velocemente, riducendo quindi al minimo il tempo in cui esso rimane alle temperature della sintesi della diossina. Tale principio è sfruttato nella Torre di Quenching che effettua un raffreddamento rapido dei fumi primari mediante l'iniezione di getti d'acqua riducendo così la temperatura dei gas a valori inferiori ai 280°C. Per tale motivo è preferito l'utilizzo del QT al FDC come sistema di raffreddamento dei fumi primari risultando essere molto più efficiente nella riduzione della rigenerazione della diossina. Infatti, sebbene il tempo di permanenza del gas caldo nelle due tipologie di scambiatori sia pressoché identico (FDC: velocità media gas ca. 20 m/s, lunghezza 25 m, $t = 1,25$ s; QT: velocità media gas circa 8 m/s, lunghezza 10 m, $t = 1,25$ s), le curve di raffreddamento (fig. 1.4.3) sono completamente differenti ed evidenziano come i tempi di raffreddamento ottenuti con la QT siano nettamente inferiori a quelli ottenibili con un FDC poiché, mentre il raffreddamento nello scambiatore FDC avviene per convezione (gas/gas), nella QT avviene per evaporazione dell'acqua nebulizzata con possibilità di asportare maggiori quantità di calore in minor tempo.

E' possibile un'ulteriore ottimizzazione della QT con una serie di miglioramenti impiantistici atti ad assicurare una temperatura dei fumi di ingresso in torre il più possibile vicina o superiore ai 600°C, con la messa a punto di una regolazione automatica della iniezione di acqua di raffreddamento più stabile e con l'iniezione nel flusso dei gas, a monte del filtro, del materiale assorbente (coke di lignite, poroso e macinato molto fine in modo da avere un elevato rapporto superficie/volume) che, fornendo alla diossina una notevole possibilità di aggregazione a particelle di polvere più grosse e facilmente filtrabili, favorisce la separazione della diossina stessa nelle polveri bloccate dal filtro.



Fig. 1.4.2 Torre di Quenching

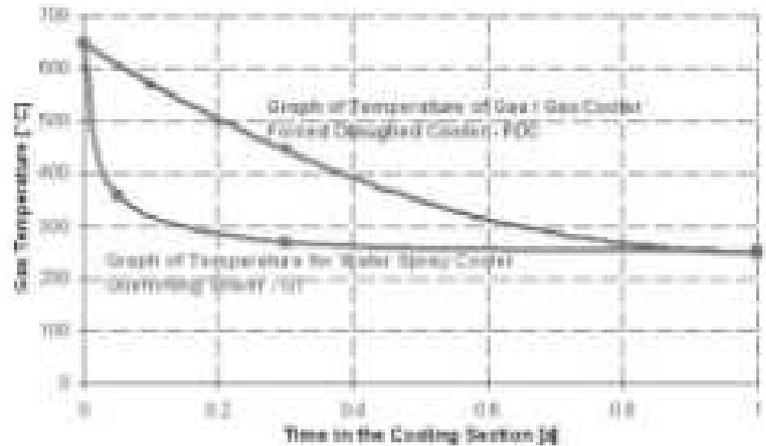


Fig. 1.4.3 Temperatura del gas in funzione del tempo in un Forced Draught Cooler (FDC) ed in una quenching Tower

Confrontando le due tipologie di scambiatori, oltre alla capacità della QT di contenere le emissioni di diossina, un ulteriore vantaggio derivante dal suo utilizzo consiste nel fatto che gli impianti esistenti già equipaggiati con un FDC possono essere facilmente ammodernati permettendo un sensibile aumento della capacità di aspirazione primaria o, a parità di portata, l'impianto può essere gestito con un consumo inferiore di energia elettrica grazie al fatto che la perdita di pressione dovuta alla QT è notevolmente più bassa di quella di un FDC e tutto ciò spesso anche con una sensibile riduzione dello spazio occupato. Inoltre, la massima temperatura d'ingresso di una QT è di 1000°C contro i 600°C nel FDC e questo permette di limitare la lunghezza del condotto raffreddato primario (WCD) e, più in generale, una maggior flessibilità impiantistica. Infine, la QT richiede una manutenzione inferiore (controllo e pulizia sistematica degli ugelli delle lance) rispetto ad un FDC a causa del possibile intasamento dei tubi o delle piastre di quest'ultimo, problema che ovviamente non è presente in una QT.

CAPITOLO 2

STRUMENTAZIONE

Le tecniche di caratterizzazione adottate in questo progetto sono state quattro: analisi al SEM, analisi di diffrazione ai raggi X, analisi di fluorescenza ai raggi X per la caratterizzazione delle componenti solide e analisi con spettroscopio ICP per la caratterizzazione delle soluzioni di leaching ottenute.

2.1 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione, (SEM, Scanning Electron Microscope) [6], divenuto commercialmente disponibile nel 1965, è uno strumento ora molto diffuso ed affermato in un vastissimo campo di applicazioni grazie, per esempio, alla sua buona risoluzione e notevole profondità di fuoco che consentono l'osservazione ad alti ingrandimenti con una sorprendente tridimensionalità della topografia superficiale di campioni massivi.

Il SEM sfrutta l'azione di un fascio di elettroni ad alta energia concentrati sulla superficie da analizzare. Dall'interazione elettroni-superficie si generano molteplici segnali e dall'analisi di questi ultimi si possono ricavare informazioni sulla morfologia della superficie, sulla composizione chimica e sulla struttura cristallina.

Il SEM con un fascio di elettroni esegue una scansione di una porzione della superficie del campione e fornisce come output l'intensità dei vari segnali generatisi nelle diverse posizioni della sezione analizzata attraverso un'immagine bidimensionale. Oltre a lavorare su sezioni, il SEM permette anche analisi puntuali, peculiarità 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, in quanto viene superato il limite fisico dell'occhio umano che non riesce a risolvere distanze inferiori a 0.2 mm. Infine, grazie ad una buona profondità di campo fornisce immagini tridimensionali.

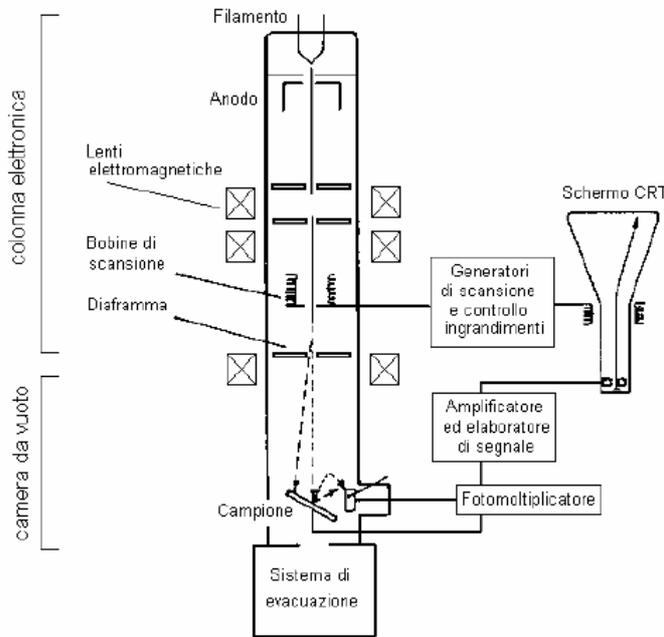


Figura 2.1.1 Schema dei componenti del SEM

Il fascio di elettroni viene emesso da un filamento (tungsteno o un altro materiale come il più efficiente LaB₄ boruro di lantanio) per effetto termoionico, accelerato dal campo elettrico esistente fra il filamento stesso (catodo), mantenuto ad un potenziale negativo, e l'anodo collegato a massa. Il fascio è focalizzato in una colonna sotto vuoto (attorno ai 10⁻⁵ torr) mediante un sistema di lenti elettromagnetiche (tipicamente due lenti

condensatrici e una lente obiettivo) per ottenere un fascio finale di sezione molto piccola (generalmente 10 nm in strumenti standard, fino a 1 nm in strumenti ad alta risoluzione). Le tensioni acceleratrici sono comprese tra 1 e 50 KV, mentre la corrente degli elettroni focalizzati è approssimativamente di 10⁻⁸ – 10⁻⁷ A. Il fascio di elettroni focalizzati scandisce la superficie del campione per effetto di due coppie di bobine di deflessione incorporate nell'obiettivo che lo fanno muovere secondo righe parallele successive e permettendo l'esplorazione di una piccola regione quadrata o rettangolare. Un dispositivo di movimentazione consente lo spostamento del portacampioni relativamente alla sonda per variare la zona del campione in esame e per variarne l'inclinazione. Il segnale generato, ad esempio elettroni secondari, è raccolto da un rivelatore e la sua intensità è utilizzata per modulare la luminosità dello "spot" (la traccia del pennello elettronico) sullo schermo a tubo catodico. Uno stesso generatore comanda sia la movimentazione delle bobine di deflessione del fascio sia quella delle bobine di deflessione dello spot sullo schermo e così si ottiene un sincronismo tra la scansione del campione e la movimentazione dello spot sullo schermo, realizzando una mappa puntuale dell'intensità dell'emissione dai diversi punti del campione. I

campioni da analizzare devono essere sufficientemente conduttori o resi tali mediante la deposizione per evaporazione di un sottile strato metallico tipicamente di oro o di carbonio. Il fascio che colpisce il campione è costituito da elettroni a elevata energia cinetica e questa è 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 questa può essere principalmente di tre tipologie: 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 con le nubi elettroniche degli atomi sono la maggior parte e la parte di loro che fuoriesce dalla superficie prende il nome di elettroni secondari. A causa dell'urto presentano un valore di energia molto basso inferiore ai 50 eV e, 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 che sono accelerati successivamente verso un cristallo scintillatore, mantenuto a + 10 kV. Con questa energia gli elettroni sono in grado di produrre fotoni ottici nello scintillatore i quali, attraverso un fotomoltiplicatore, vengono convertiti in segnale elettrico utilizzato per modulare l'intensità dello spot sullo schermo producendo così un contrasto nell'immagine che presenta una notevole analogia con quanto si vedrebbe osservando il campione con un microscopio ottico. Ciò è possibile in quanto l'emissione di elettroni secondari è legata alla morfologia esterna della superficie o meglio l'efficienza di emissione di una determinata zona dipende essenzialmente dall'angolo che essa forma col fascio incidente; infatti, la distanza percorsa dagli elettroni 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 di elettroni e alla superficie in esame. Un minore diametro della sezione consente una migliore risoluzione. 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; tuttavia, la corrente deve

essere sufficiente a garantire la raccolta delle informazioni con un adeguato rapporto segnale/rumore e una sufficiente rapidità. Inoltre, tanto più liscia è la superficie in esame, minore sarà il contrasto e, di conseguenza, peggiore la risoluzione. Alla risoluzione è legato l'ingrandimento massimo definito come il rapporto tra la risoluzione dell'occhio umano (0,2 mm) e la risoluzione dello strumento (e. g. 10 nm).

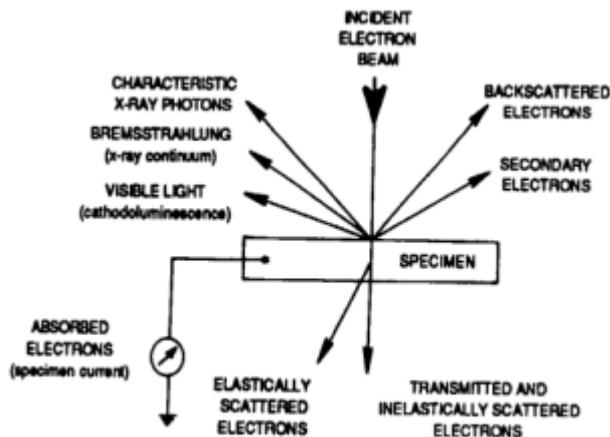


Figura 2.1.2 Rappresentazione dei differenti segnali generati dall'interazione tra campione e fascio elettronico

Una parte degli elettroni incidenti fuoriesce dalla superficie del campione in seguito a una deflessione a grande angolo o a più deflessioni a piccolo angolo dovute a urti elastici col campo coulombiano degli atomi del campione. Questi elettroni, detti retrodiffusi (backscattered),

subiscono piccole perdite di energia oppure non ne subiscono affatto, hanno cioè la stessa energia degli

elettroni primari e provengono da una profondità di qualche micron. Il sistema di rivelazione degli elettroni secondari è utilizzabile anche per quella degli elettroni retrodiffusi apportando delle opportune modifiche, poiché mentre gli elettroni secondari sono convogliati nella loro totalità verso il rivelatore, solo in piccola parte gli elettroni retrodiffusi sono emessi entro l'angolo solido sotteso dallo scintillatore. Affinché il sistema riveli i soli elettroni retrodiffusi, si elimina la tensione di polarizzazione della gabbia di Faraday e quello dello scintillatore. In questo modo il rivelatore diviene insensibile agli elettroni secondari, di energia insufficiente ad eccitare lo scintillatore, ma mantiene la capacità di rivelare quelli retrodiffusi. Tuttavia, per ottenere immagini accettabili con gli elettroni retrodiffusi, che vengono raccolti solo parzialmente, si opera a correnti più elevate di quelle utilizzate con i secondari. Anche nel caso degli elettroni retrodiffusi l'immagine rispecchia essenzialmente la morfologia della superficie del campione: tuttavia, mentre il contrasto dell'immagine ad elettroni secondari dipende dall'efficienza con cui essi vengono prodotti, quello ad elettroni retrodiffusi dipende dall'efficienza di raccolta e dal rendimento di produzione degli stessi punto per punto. Infatti, gli elettroni retrodiffusi seguono traiettorie rettilinee e sono, quindi, rivelati solo se il punto di produzione è in linea di collegamento ottico con il rivelatore. Ciò dà luogo a ombre molto nette nelle zone non vedute dallo scintillatore. Il rendimento di produzione degli elettroni

retrodiffusi dipende notevolmente dal numero atomico dell'elemento colpito dall'elettrone del fascio incidente: al contrasto contribuisce così non solo la morfologia, ma anche la composizione del campione. Riassumendo, il contrasto delle immagini ad elettroni retrodiffusi è dovuto in egual misura sia al materiale del campione sia alla sua topografia di superficie. Il problema che si presenta è che vi è il rischio di rivelare solo le rugosità superficiali; è, quindi, consigliabile utilizzare una coppia di rivelatori disposti sopra il campione in posizione simmetrica rispetto all'asse della sonda. In questo modo è possibile separare i due contributi al contrasto.

Si immagini, infatti, di dovere analizzare un campione con superficie piatta ma composto da più sostanze diverse e un secondo campione che presenta, invece, una superficie corrugata ma una composizione chimica omogenea. Il numero di elettroni retrodiffusi raccolti istante per istante dai due rivelatori è sostanzialmente uguale quando la superficie del campione è piatta, indipendentemente dalla composizione; quindi, entrambi i segnali dei due rivelatori variano nello stesso modo secondo le variazioni del numero atomico. Quando il campione è omogeneo ma non ha superficie piatta, il segnale dei due rivelatori non è lo stesso, ma varia con fase opposta. Se si sommano i due segnali si elimina il contrasto di topografia e si rafforza quello del numero atomico, mentre, eseguendo la differenza si elimina il contrasto del numero atomico e si rafforza quello della topografia. Si hanno, quindi, tre tipologie di immagini prodotte con elettroni retrodiffusi: con contrasto di numero atomico, con contrasto di topografia e con contrasto misto. Per le immagini con contrasto di numero atomico si ha un unico criterio di interpretazione: le zone del campione ad alto numero atomico appaiono più luminose di quelle a basso numero atomico. Per le immagini con contrasto di topografia valgono i criteri utilizzati per le immagini ad elettroni secondari. I criteri di interpretazione delle immagini con contrasto misto sono ancora gli stessi dati per le immagini ad elettroni secondari con, però, due differenze: il campione appare illuminato esclusivamente dalla posizione del rivelatore e si possono osservare dettagli solo delle aree del campione che "vedono" il rivelatore.

La risoluzione delle immagini con gli elettroni retrodiffusi è legata al volume di emissione, il quale, dato il maggiore potere penetrante degli elettroni di energia elevata, risulta maggiore del corrispondente per gli elettroni secondari; si ottengono risoluzioni fra i 50 e i 200 nm.

Se gli elettroni del fascio incidente hanno una energia sufficientemente elevata, essi ionizzano i livelli energetici più interni degli atomi del materiale: K, L, M. Questi atomi ionizzati possono ritornare al loro stato fondamentale mediante l'emissione di un fotone X (raggi X di fluorescenza) o di un elettrone (elettrone Auger). Entrambe le due tipologie di emissione

hanno energie caratteristiche degli atomi da cui sono state generate e possono, di conseguenza, essere utilizzate per ricavare informazioni relative alla composizione chimica del campione. Un tipico accessorio del SEM è l'EDXA (Energy Dispersive X-ray Analysis) con il quale sono analizzati i raggi X di fluorescenza.

È possibile anche ottenere immagini dagli elettroni assorbiti che sono complementari delle immagini ad elettroni secondari o retrodiffusi; infatti, ogni incremento locale nel numero degli elettroni emessi provoca una corrispondente diminuzione locale nella corrente assorbita. Un campione colpito dal fascio di elettroni si caricherebbe elettricamente, nonostante l'emissione di elettroni secondari e retrodiffusi, e ciò comporterebbe la distorsione dell'immagine. Per evitare questo, il campione è connesso a terra in modo tale da assorbire la corrente necessaria al mantenimento della sua neutralità elettrica. Questa corrente proveniente dal campione è utilizzata per generare l'immagine, il cui contrasto dipende dalla variazione nella produzione di entrambi gli elettroni secondari e retrodiffusi, che contiene informazioni sia morfologiche sia di composizione. La risoluzione è dello stesso ordine di grandezza di quella con gli elettroni retrodiffusi. La luminosità dell'immagine ad elettroni assorbiti è complementare a quella dell'immagine ad elettroni secondari o retrodiffusi.

Un'ulteriore tipo di immagine ricavabile con il SEM è quella ad elettroni trasmessi, ma non è molto comune poiché richiede di operare con campioni molto sottili scontrandosi, così, con la caratteristica peculiare del SEM di lavorare con campioni massivi senza la necessità di una loro complessa preparazione.

Per le immagini a conduttività indotta si applica una differenza di potenziale fra due punti del campione e si utilizza come segnale la corrente che risulta dalla scansione della sonda nei vari punti dell'area esplorata. L'azione del fascio di elettroni incidente, in questo caso, è quella di produrre nuovi portatori di carica nel campione: questi portatori provocano variazioni locali nella conduttività del campione e, perciò, variazioni nella corrente che fluisce fra i due punti tra i quali è applicata la differenza di potenziale.

Si possono, infine, generare immagini sfruttando la catodoluminescenza, ovvero, l'emissione di luce da parte di particolari materiali quando colpiti dal fascio di elettroni. In alcuni casi il segnale è costituito dalla luce così come è emessa, in altri si seleziona una particolare lunghezza d'onda mediante un monocromatore.

Le emissioni, indotte dal fascio di elettroni che colpisce il campione, provengono da volumi di materiale molto diversi tra loro. In figura 2.1.3 è rappresentato il microvolume di interazione per le varie tipologie di radiazioni la cui profondità ed estensione è legata al tipo di materiale e all'energia del fascio incidente. Si osserva come gli elettroni retrodiffusi

provengano da profondità molto superiori rispetto a quelle degli elettroni secondari, cui la bassa energia consente solo brevi percorsi all'interno del materiale.

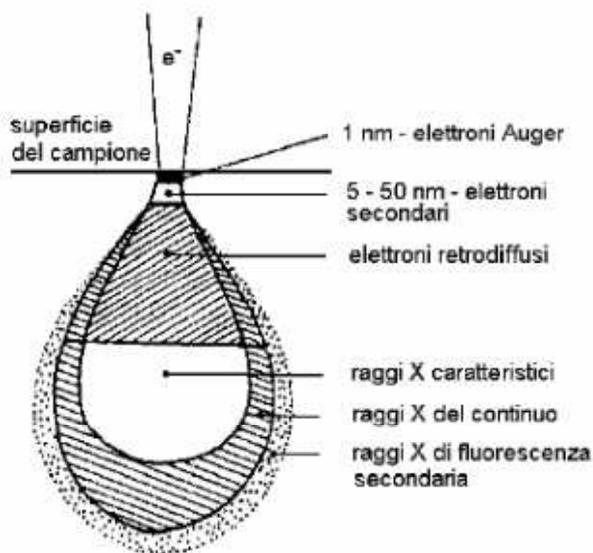


Figura 2.1.3 Rappresentazione schematica del microvolume di interazione

Con il sistema EDXA è possibile realizzare l'analisi chimica con i raggi X di fluorescenza sfruttando il fatto che le lunghezze d'onda dei fotoni X emessi sono caratteristici dell'elemento eccitato consentendo così la sua identificazione. La radiazione X può essere analizzata in due modi, detti rispettivamente analisi dispersiva in energia (EDXA, Energy Dispersive X-ray Analysis o EDS, Energy

Dispersive Spectrometry) ed analisi dispersiva in lunghezza d'onda (WDXA, Wavelength Dispersive X-ray Analysis o WDS, Wavelength Dispersive Spectrometry). Con i moderni rivelatori molti sistemi EDXA possono rivelare elementi nella tavola periodica con numero atomico maggiore del berillio ($Z=4$) se presenti in quantità sufficiente. Uno spettro di fluorescenza può essere ottenuto quasi per ogni campione inseribile nel portacampioni del SEM. La scelta della tensione acceleratrice deve essere determinata dal tipo di campione da studiare poiché il volume di generazione dei raggi X dipende dal range degli elettroni nel materiale. Nello studio di film sottili è preferibile minimizzare il range degli elettroni e usare una tensione acceleratrice degli elettroni solo un po' maggiore della tensione critica di ionizzazione E_c per la linea di raggi X di interesse, mentre per campioni massivi è più importante massimizzare la produzione dei raggi X e la tensione acceleratrice dovrebbe essere idealmente $2-2.5 \cdot E_c$. La tecnica EDXA è usata per il controllo di qualità e analisi di routine.

I principali vantaggi dell'EDXA sono la velocità di ottenimento dei dati, la facilità d'uso e la facilità con cui si può interfacciare con altri strumenti.

Gli svantaggi sono la bassa risoluzione in energia dei picchi e un relativamente basso rapporto segnale-linea di base (background). Il cuore di uno spettrometro EDXA è il rivelatore basato su un diodo di Si drogato con Li (diodo p-i-n Si[Li]). Quando un fotone X entra nel rivelatore vi è una elevata probabilità di ionizzare un atomo di silicio per effetto fotoelettrico. Il risultato

è un altro fotone X o un elettrone Auger che a loro volta cedono energia producendo un certo numero di coppie elettrone-lacuna nel Si[Li]: una coppia ogni 3,8 eV. Entrambi i portatori di carica si muovono attraverso il reticolo e si raccolgono ai contatti del rivelatore sotto l'azione di una tensione di polarizzazione per produrre il segnale al gate di un transistor di tipo FET montato a diretto contatto con il rivelatore. Il FET costituisce lo stadio di ingresso di un preamplificatore sensibile alla carica, la cui uscita va ad un amplificatore dove il segnale è amplificato al livello di sensibilità del convertitore analogico-digitale (ADC, Analog-to-Digital Converter) dell'analizzatore multicanale (MCA, Multichannel Analyser). L'altezza degli impulsi in uscita all'amplificatore è proporzionale agli impulsi in entrata al preamplificatore e quindi all'energia del fotone X che li ha generati. Ogni impulso accettato dall'analizzatore multicanale è usato per caricare un condensatore che si scarica successivamente attraverso una sorgente a corrente costante collegata ad un orologio di indirizzo operante tipicamente a 50 MHz. Il tempo di scarica del condensatore a V è proporzionale all'ampiezza dell'impulso e quindi all'energia del fotone X. L'orologio a MHz produce un numero binario in uno dei 1024 canali tipicamente usati dal MCA in accordo con il tempo di scarica e incrementa di uno il numero già registrato in quel canale. Se i canali del MCA sono stati precedentemente calibrati in energia la registrazione degli impulsi dei fotoni X può essere mostrata in un CRT come un istogramma di intensità di conteggio in funzione dell'energia. I rivelatori devono essere tenuti sotto vuoto alla temperatura dell'azoto liquido per ridurre il rumore elettronico. Il vantaggio di questa tipologia di spettrometri è che il rivelatore può essere posizionato molto vicino al campione e, quindi, può presentare un elevato angolo solido per la raccolta dei raggi X emessi.

Il sistema EDXA, pur presentando i problemi di risoluzione in energia evidenziati, non ha componenti mobili, non necessita di focalizzazione, misura tutte le energie simultaneamente e consente di ottenere risultati accettabili nella gran parte dei casi in tempi molto brevi.

L'analisi dispersiva in lunghezza d'onda (WDXA o WDS) è effettuata, invece, facendo incidere i raggi X su un cristallo. Da questo ultimo, essi vengono diffratti da un cristallo, prima di entrare nel rivelatore, a diversi angoli in funzione della loro lunghezza d'onda secondo la legge di Bragg. Poiché la distanza tra i piani reticolari utilizzati per la riflessione è nota, la misura dell'angolo di diffrazione fornisce anche il valore della lunghezza d'onda che a sua volta consente di risalire all'elemento presente. La misura avviene sequenzialmente variando con continuità l'angolo di deviazione del fascio di raggi X da parte del cristallo esplorando così l'intervallo di lunghezze d'onda e, quindi, di energie di interesse.

Il vantaggio di questo metodo è che si ottiene una migliore risoluzione spettrale rispetto a quella dell'analisi a dispersione di energia, potendo così eseguire un'analisi più accurata soprattutto nei casi in cui gli elementi presenti nel campione producano dei picchi sovrapposti e, quindi, spettri di difficile interpretazione in particolare per l'aspetto quantitativo. Inoltre, è possibile rivelare più facilmente gli elementi leggeri.

Lo svantaggio è, invece, che il sistema è strumentalmente più complesso, presenta una bassa efficienza, in quanto 80-90% dei raggi X sono persi durante il processo di diffrazione nel cristallo analizzatore, che comporta, di conseguenza, lunghi tempi di misurazione.

2.2 DIFFRATTOMETRIA A RAGGI X (XRD)

La diffrazione a raggi x è un complesso fenomeno generato dall'interazione di un fascio di raggi x con una sostanza che è generalmente cristallina [7]. Questa interazione genera un fascio le cui caratteristiche fisiche differiscono da quelle del fascio incidente. La diffrazione è osservata come una sequenza di massimi di intensità "diffratta" in una certa posizione spettrale ed una speciale distribuzione. La posizione dipende dalle caratteristiche geometriche e dalla simmetria dei reticoli. La distribuzione delle intensità di ciascun picco dipende, a sua volta, dal fattore di forma associato a ciascun nodo del reticolo. Questa distribuzione è regolata non solo dalle proprietà chimiche e fisiche del reticolo, ma anche dalle aberrazioni strumentali che sono capaci di modificare significativamente la forma dei massimi dei picchi di diffrazione.

Quindi, l'analisi mediante diffrazione a raggi x permette:

- la valutazione delle caratteristiche geometriche dei reticoli in relazione ad una possibile simmetria (posizione dei massimi di diffrazione);
- la valutazione delle caratteristiche cristallo-chimiche (fattori di struttura) in relazione alla distribuzione delle posizioni atomiche all'interno di una cella unitaria (modulazione dell'intensità);
- la valutazione delle caratteristiche fisiche dei reticoli (forma, dimensioni, distorsioni, errori di sequenza etc.) in relazione ad un riferimento (modulazione della forma);
- la valutazione dell'impatto strumentale (aberrazioni) in relazione ad un riferimento di "calibrazione" e/o "taratura".

I raggi x sono radiazioni elettromagnetiche confinate nella parte dello spettro con lunghezze d'onda minori di 200 Å; le componenti più diffusamente utilizzate in diffrazione a raggi x sono comprese tra 0.4 e 2.5 Å poiché sono comparabili con le distanze interatomiche. I raggi x non sono dotati né di carica, né di momento atomico, interagiscono con gli elettroni dei materiali cristallini, risentono poco delle condizioni di magnetizzazione e vengono diffratti quasi allo stesso modo da isotopi differenti dello stesso elemento. In genere i raggi x sono prodotti per bombardamento di un corpo con elettroni, o per irraggiamento di un materiale con radiazione ad elevata energia. I generatori della radiazione in questione sono costituiti da un “Tubo a raggi x” e da un circuito elettrico per la generazione ed il controllo delle tensioni da applicare al tubo. Il tubo è un contenitore sottovuoto, che contiene un filamento metallico (catodo) ed una piastrina di metallo (anodo). Gli elettroni sono emessi dal filamento a causa del riscaldamento indotto dal passaggio di corrente e poi accelerati in direzione dell'anodo dall'elevata differenza di potenziale creata dal circuito elettrico. In conseguenza dell'urto anelastico degli elettroni, l'anodo emette i raggi x che escono dal tubo attraverso fori posizionati nelle direzioni dell'angolo solido in cui la probabilità di emissione è maggiore. Una foglia sottile di Berillio (il materiale più trasparente ai raggi x) è solitamente usata per mantenere il vuoto nell'ampolla di vetro che costituisce il dispositivo di generazione dei raggi x. Questa ampolla è a sua volta contenuta in un involucro metallico (cuffia).

Lo spettro dei raggi x è dato dalla sovrapposizione di uno spettro continuo, legato al valore della tensione applicata al tubo, e di uno spettro di righe che dipende dal materiale dell'anodo. Lo spettro continuo è generato dalla interazione di un elettrone che, urtando l'anodo, perde la propria energia cinetica (per decelerazione meccanica) ed emette una radiazione (“bremstralung”) la cui intensità, integrata sull'angolo solido è data da:

$$I_{int} = k * V^2 * i * Z$$

dove k è una costante, V la differenza di potenziale, i l'intensità di corrente e Z il numero atomico dell'elemento che costituisce l'anodo. La forma dello spettro continuo è sostanzialmente indipendente dal tipo di elemento usato per l'anticatodo (o anodo). Lo spettro caratteristico è costituito da un numero di righe emesse dall'atomo in conseguenza al bombardamento elettronico. L'atomo eccitato ritorna al suo stato energetico iniziale tramite “salti” dei propri elettroni verso livelli energetici progressivamente sempre più bassi (effetto fotoelettrico). Ad ogni salto è associata la produzione di un fotone di radiazione elettromagnetica di frequenza $\nu = \Delta E/h$, dove ΔE è la differenza di energia in eV tra i due

livelli energetici ed h è la costante di Planck ($h=6,6255 \times 10^{-27}$ erg-sec.). Il numero atomico dell'elemento determina il numero di righe del suo spettro di emissione, che viene per questo

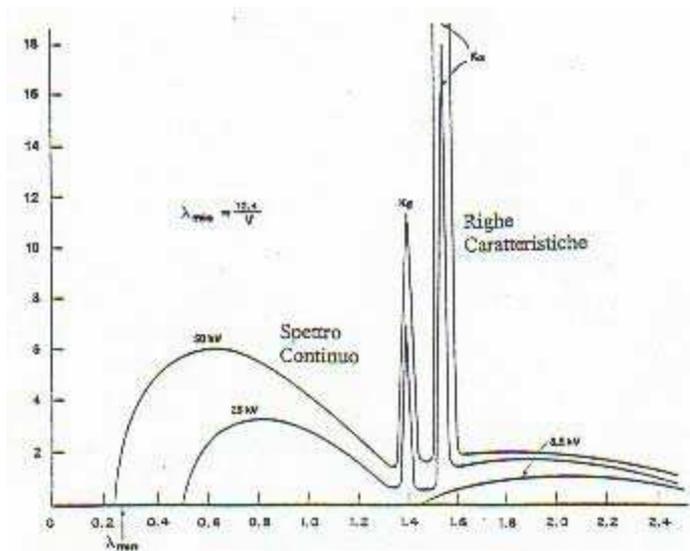


Figura 2.2.1 Esempio di spettro continuo e spettro caratteristico della radiazione del rame

detto “spettro caratteristico”. Per denominare le righe spettrali, si assegnano a queste alcune lettere dell'alfabeto (K, L, M,...) in ordine crescente di lunghezza d'onda ($\lambda_K < \lambda_L < \lambda_M$ ecc). Ad esempio, si chiamano K quella serie di righe per le quali l'emissione è prodotta da transizioni dell'elettrone verso lo stato normale, a partire da stati con numeri quantici $1, 0, 1/2$. Ogni serie contiene alcune sotto-serie, contrassegnate con lettere greche ($\alpha_i,$

β_i, \dots) in ordine decrescente di intensità. Nel caso che le righe contengano molti elementi spettroscopici (multipletti), l'indice identifica una ben definita riga spettrale. Il rapporto tra le intensità di queste è dato all'incirca da:

$$I_{K\beta} : I_{K\alpha} = 1 : 5,4$$

La riga $K\alpha$, che è un doppietto, viene distinta in $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, essendo l'intensità della prima circa il doppio di quella della seconda. Anche la riga $K\beta$ è divisa in parti con lunghezza d'onda molto vicine tra loro e quasi mai distinte negli usi diffrattometrici. Gli elementi adatti per emissione di raggi x utili in diffrattometria hanno una radiazione $K\alpha$ la cui lunghezza d'onda è compresa tra 0.56 e 2.29 Å . Gli elementi con questi requisiti sono argento, rame, molibdeno, cobalto, nickel, ferro e cromo.

Oltre alle righe dovute al salto di un elettrone da un livello eccitato ad un livello energetico più basso, spesso nello spettro di emissione di un elemento sono presenti delle linee molto deboli, con intensità minore dell' 1%, rispetto alle righe principali e che vengono dette linee satelliti. Queste linee sono imputabili sia ad urti diretti dell'elettrone con l'anticatodo, sia a transizioni di elettroni tra gusci interni per effetto di ionizzazione multipla (di tipo Auger). Ad esempio le linee satelliti del doppietto $K\alpha$ sono:

- la linea $K\alpha^3$, che deriva da una transizione $KL \rightarrow LL$;
- la linea $K\alpha^4$, che deriva da una transizione $KK \rightarrow KL$.

Queste linee sono rilevabili in apparecchiature ad elevata sensibilità ma sono raramente studiate.

La diffrazione dei raggi x da materiali cristallini è un fenomeno generato da una particolare sovrapposizione di effetti di diffusione coerente e si verifica in modo discontinuo; è osservabile in direzioni ben definite.

La diffrazione dei raggi x da materiali cristallini è un fenomeno generato da una particolare sovrapposizione di effetti di diffusione coerente e si verifica in direzioni ben definite. Per spiegare la diffrazione si considera il reticolo cristallino costituito da nodi puntiformi e maglie geometriche distribuiti in modo omogeneo e periodico e, quindi, un insieme di filari uguali e paralleli contenuti su piani consecutivi ed un fascio di raggi x incidente. Si può dimostrare che la differenza di cammino tra due raggi riflessi da due piani consecutivi è $2d\sin\theta$, dove d è la distanza tra i due piani. In figura 2.2.2 si riporta in modo schematico questa dimostrazione dove la differenza di cammino ottico è il tratto $AB+BC$.

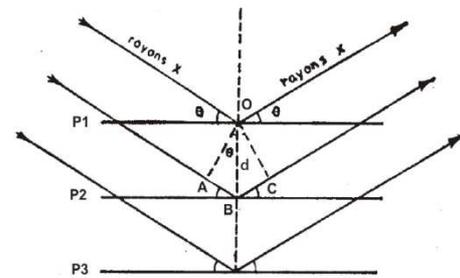


Figura 2.2.2 Differenza di cammino ottico tra due fasci diffusi da due piani consecutivi

Immaginiamo che i piani siano estesi all'infinito, si ricava che la condizione di diffrazione è espressa da:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

che è detta equazione di Bragg. Gli indici hkl danno la direzione di orientazione dei piani e sono detti "indici di Miller". Il piano si comporta come uno specchio per una radiazione che ha una lunghezza d'onda compatibile con la spaziatura reticolare. Per questo, la diffrazione alla Bragg è un caso particolare di diffusione coerente multipla. Questo significa che ogni fascio diffratto è identificato da una terna di numeri interi h,k,l, che definisce l'orientazione di piani e la cui costante reticolare è limitata dalla relazione:

$$|\sin\theta| \leq 1 \Rightarrow d_{hkl} \geq \lambda/2$$

La condizione di diffrazione di Bragg esprime l'angolo d'incidenza del fascio di raggi x affinché un determinato piano produca un raggio diffratto e ne definisce anche un limite di validità.

Se si considera l'onda diffratta da due filari paralleli, si ha la sovrapposizione costruttiva delle onde diffuse coerentemente in corrispondenza dell'angolo ϑ per il quale $2d\sin\vartheta$ assume un valore uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda (λ) portando alla generazione del raggio diffratto. Al contrario la sovrapposizione delle due onde diffuse coerentemente è distruttiva quando l'angolo ϑ assume un valore per cui $2d\sin\vartheta$ è uguale a $(2n + 1)\lambda/2$ e non si ha la produzione di raggi diffratti. È proprio la presenza o l'assenza dei massimi di diffrazione in particolari posizioni angolari a determinare "l'impronta" caratteristica del reticolo in esame.

Dei due metodi d'indagine possibili, uno ha lunghezza d'onda variabile (detta "a dispersione d'energia"), l'altro è a lunghezza d'onda fissa. Nel primo caso, il sistema non ha parti in movimento e le caratteristiche d'interesse sono analizzate attraverso la risposta ad un insieme eterogeneo di raggi x e ciò risulta adatto ad osservare effetti da reticoli a bassa dimensionalità cristallina o amorfi. Nel secondo caso, invece, il sistema richiede un fascio di raggi x ad energia definita e parti in movimento (goniometro) per cui è utilizzato per eseguire misure di spaziature reticolari o della loro variazione. Particolarmente importante è la seconda tecnica, detta anche diffrazione a dispersione d'angolo, nella quale le righe di diffrazione sono raccolte facendo muovere il sensore lungo un opportuno cerchio e il fascio diffratto è registrato ad opportuni valori angolari.

La geometria dei diffrattometri da polvere (materiali policristallini) tiene conto del fatto che un campione di polvere contiene molti cristallini reali di piccola dimensione (granelli, particelle, etc.). e ognuno ha al suo interno atomi allineati lungo filari e piani. I piani, che hanno orientazione e distanza reticolare tale da soddisfare la legge di Bragg, sono ruotati reciprocamente in tutte le direzioni nei diversi cristallini del materiale. Se questa reciproca rotazione (orientamento) è casuale, il fascio diffratto è diretto lungo generatrici di coni.

L'elevato numero di granelli e l'orientazione dei piani al loro interno con distanze interplanari d_i generano raggi diffratti secondo coni, la cui apertura angolare è $2\vartheta_i$. La circonferenza alla base dei coni è detta "cerchio di Debye della diffrazione".

L'apparecchiatura è costituita sostanzialmente da un goniometro meccanico, su cui sono innestati opportuni dispositivi di collimazione e rivelazione del fascio. Questi dispositivi possono essere classificati secondo le loro funzioni, nel modo seguente:

- dispositivi di accoppiamento tra la sorgente ("spot" di varia dimensione e natura) ed il canale su cui viaggia il fascio;
- dispositivi di collimazione del fascio (fenditure fisse o variabili automaticamente);

- dispositivi porta-campione (piastrine piatte o ricurve, portacampioni atti ad esperimenti sotto vuoto e a bassa temperatura);
- monocromatori a cristallo di differente geometria e natura possono essere posti sul fascio incidente o sul fascio diffratto; in alternativa, i filtri assolvono bene al compito di separare le diverse lunghezze d'onda. I filtri sono semplici lamine metalliche sottili di Vanadio, Zirconio od altro. Il filtro di Nickel, ad esempio, è utilizzato per eliminare la componente K_{β} del rame;
- rivelatori e formatori di segnale.

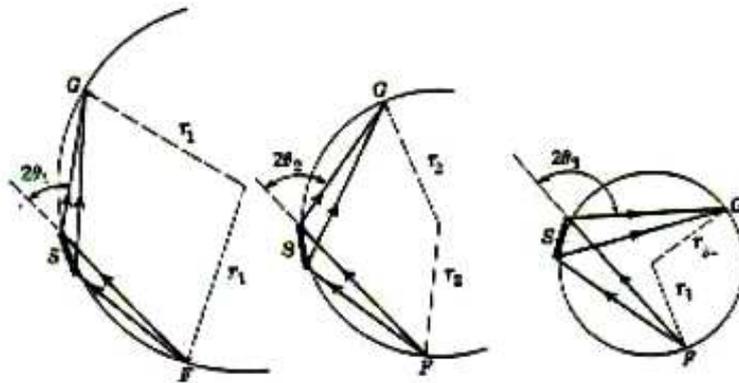


Figura 2.2.3 Rappresentazione della geometria Bragg-Brentano del goniometro

Esistono differenti configurazioni dei goniometri ma la più diffusa è quella di Bragg e Brentano. La geometria Bragg-Brentano, in Figura 2.2.3, è caratterizzata da una distanza (SG) campione–sensore (contatore di impulsi) costante. La rotazione del campione, avviene con una velocità angolare pari a metà di quella del contatore. Con questo accorgimento, che viene ottenuto mediante un accoppiamento meccanico del goniometro con il cerchio di focalizzazione, la superficie del campione S (piatta) resta sempre tangente al cerchio di focalizzazione. Questa configurazione viene spesso chiamata “geometria a θ - 2θ vincolati” o “geometria parafoalizzante”. In figura 2.2.3 si osserva come durante la rotazione il raggio del cerchio di focalizzazione diminuisce, fino a raggiungere un valore minimo, uguale a $SF/2 = SG/2$ per valori di 2θ dell'ordine del 180° . Il piano della figura viene detto piano focale o equatoriale e la direzione ad esso perpendicolare, detta direzione assiale, è parallela all'asse del goniometro. La focalizzazione è influenzata dalla forma piatta del campione, dal valore del coefficiente di assorbimento del materiale analizzato, dalle caratteristiche del sistema (dimensioni finite di campione, sorgente e fenditure, nella direzione assiale).

In figura 2.2.4 è riportata la geometria bidimensionale adottata da molti diffrattometri per l'analisi da polveri. Sono visibili le giaciture relative dei cerchi di focalizzazione e del goniometro e il modo in cui si realizza il campionamento dei coni di diffrazione lungo una sola direzione. Infatti, ricordando che i diversi piani di diffrazione sono orientati in tutte le direzioni all'interno degli innumerevoli granelli che compongono la "polvere", è sufficiente il campionamento lungo una sola direzione per ottenere le informazioni.

Le caratteristiche importanti di questa geometria sono:

- il campione S è tangente al cerchio di focalizzazione di raggio r ;
- le distanze FS e SG sono uguali a R , che è il raggio del goniometro.

Il triangolo SGG' è una sezione assiale di un cono di diffrazione di semiapertura 2ϑ . Questo triangolo è l'intersezione del cono con il piano del cerchio del goniometro. I raggi diffratti arrivano approssimativamente focalizzati alla fenditura ricevente e divergono entrando in quella del contatore; si ricava la seguente dipendenza angolare:

$$r = R/2\sin\vartheta$$

La base del cono diffratto intercettato dalla fessura ricevente è un cerchio di raggio $b = R \sin 2\vartheta$. L'arco del goniometro ha un intervallo angolare di movimento, dato da ϑ , che nella maggior parte dei casi vale circa 165° .

La figura 2.2.5 evidenzia le caratteristiche del cammino ottico e geometriche in un diffrattometro basato sulla geometria di Bragg-Brentano.

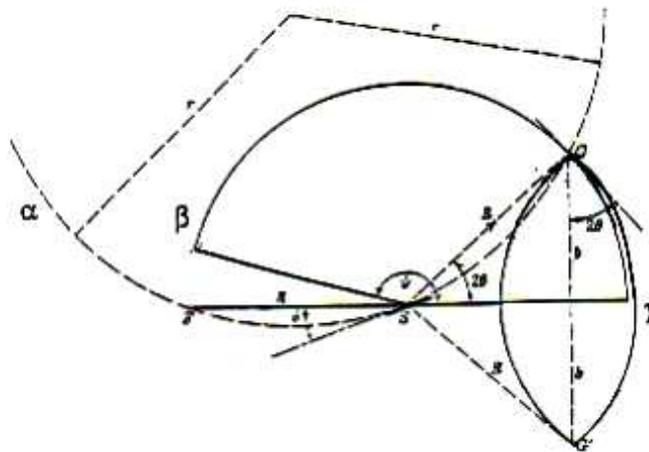


Figura 2.2.4 Rappresentazione bidimensionale della geometria del diffrattometro

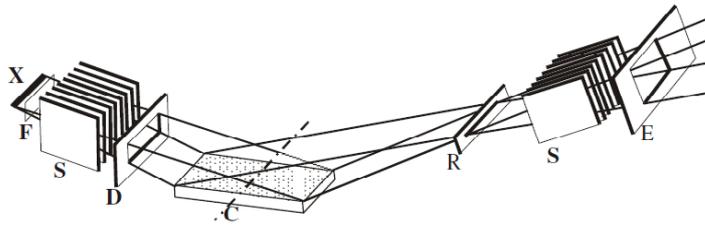


Figura 2.2.5 Rappresentazione del percorso ottico del diffrattometro in configurazione Bragg-Brentano

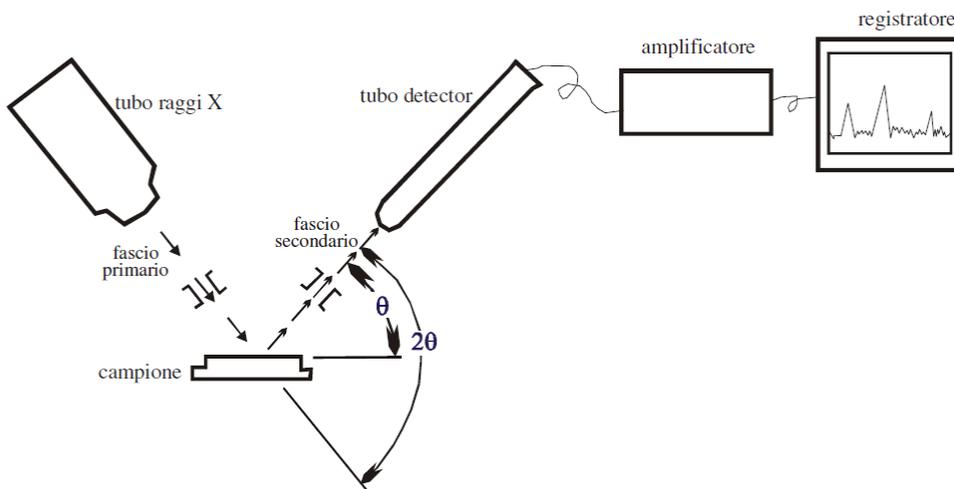


Figura 2.2.6 Schema diffrattometro

Il percorso dei raggi x durante un esperimento di diffrazione è sinteticamente riassunto come segue:

- a) la sorgente lineare X emette dei raggi che, attraverso un filtro, vengono inviati verso il campione;
- b) la divergenza dei raggi viene limitata da un elemento collimatore (fenditure di Soller) Si e da una fenditura di divergenza D;
- c) il fascio incide sul campione C ed i raggi vengono diffratti;

- d) questi raggi passano attraverso una fenditura di focalizzazione R e per un collimatore S;
- e) infine, dopo aver attraversato una fenditura E per l'eliminazione della diffusione, il fascio diffratto colpisce il contatore.

La registrazione di uno spettro di polveri si ottiene facendo ruotare il contatore per tutto l'intervallo di 2θ previsto ed inviando gli impulsi dal contatore ad un dispositivo registratore.

Attraverso lo studio e l'interpretazione di spettri di polveri si può, per esempio:

- identificare le fasi presenti in un campione di polvere polimineralica e dare la concentrazione di queste (analisi quantitativa e qualitativa);
- ricavare le dimensioni dei cristalliti (domini cristallini) ed eventuali deformazioni reticolari (analisi microstrutturale);
- caratterizzare e raffinare da un punto di vista cristallografico le fasi in esame (analisi strutturale).

2.3 FLUORESCENZA AI RAGGI X (XRF)

La tecnica XRF (X-Ray Fluorescence) [8, 9] è una tecnica non distruttiva di spettroscopia in emissione di raggi x che consente di individuare gli elementi chimici costitutivi di un campione grazie all'analisi della radiazione X da esso emessa (detta fluorescenza caratteristica) in seguito ad eccitazione atomica con opportuna energia. Tale tecnica permette di determinare la presenza di un determinato elemento e la sua concentrazione nel campione. Come rappresentato in figura 2.3.1, il principio alla base consiste nell'impiego di una radiazione X di energia ad intensità appropriata che permette di creare, per effetto fotoelettrico, una vacanza in un guscio interno dell'atomo di un elemento. Questa posizione libera formata si è successivamente rioccupata da un elettrone proveniente da uno dei gusci più esterni che, nella diseccitazione, produce un fotone con energia pari alla differenza tra le energie dell'elettrone stesso nelle due posizioni iniziale e finale.

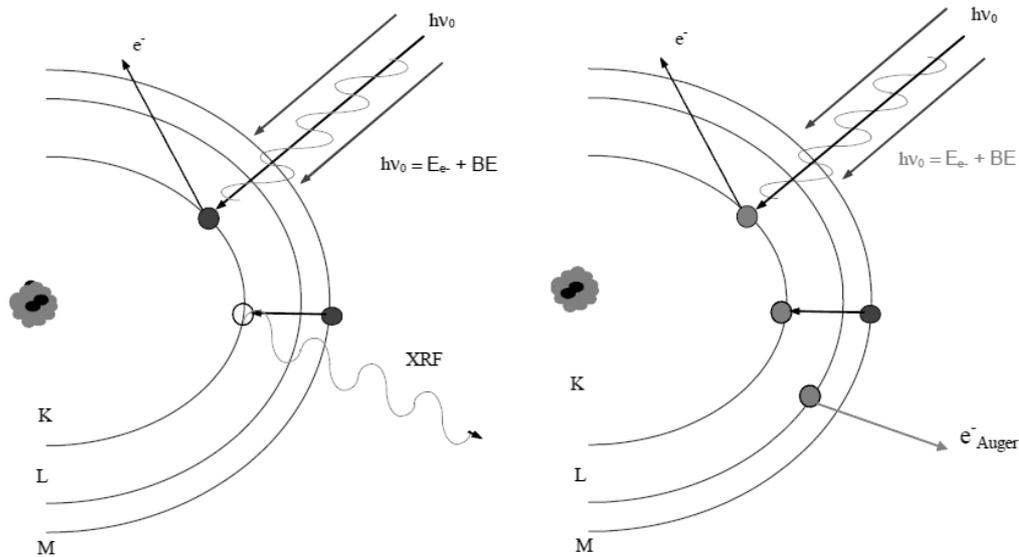


Figura 2.3.1 Rappresentazione del processo di base della Fluorescenza ai raggi X

Un sottile fascio di raggi x penetrando nel materiale attraverso 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 (il fotone) non cambia, ma progressivamente il numero dei fotoni diminuisce. Nel caso di una radiazione molto energetica, come è quella X, l'interazione avviene sul singolo elettrone. Questo è il caso utile per la produzione della radiazione di fluorescenza dei raggi x; radiazione che si origina dal successivo processo di diseccitazione in cui vengono prodotti fotoni con energie che caratterizzano il singolo elemento.

E' opportuno sottolineare come il fenomeno della fluorescenza, cioè dell'emissione di fotoni di energia conosciuta, non dipende dalla modalità di eccitazione, perciò i fotoni emessi da un atomo di un determinato elemento hanno eguale energia indipendentemente che esso sia 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.

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) sono prodotti fotoni di due energie diverse (linee K_{α} e K_{β}). Ovviamente la probabilità che avvenga ciascuno di questi distinti processi è ben definita e conosciuta. Se la vacanza avviene sul guscio successivo (guscio L) il numero di possibili processi aumenta con la conseguente maggiore difficoltà di interpretazione dei risultati (linee L). La radiazione X che incide sul campione ha energia massima di qualche decina di KeV e l'informazione che si

ottiene proviene dagli strati più superficiali del campione, cioè da quelli che la radiazione caratteristica riemessa riesce ad attraversare. La radiazione caratteristica emessa dal campione può essere rivelata in funzione della sua lunghezza d'onda (tecnica Wave Dispersive-XRF: WD-XRF) o della sua energia (ED-XRF).

Con la tecnica WD-XRF la radiazione di fluorescenza emessa è dispersa geometricamente da un cristallo accoppiato ad un rivelatore posizionabile con precisione ad angoli variabili, in modo che le diverse energie, cioè le diverse righe dello spettro, possano essere rilevate in funzione dell'angolo di dispersione. Nel caso del XRF a dispersione di energia, la radiazione fluorescente, emessa dal campione in analisi, viene tutta raccolta da un rivelatore, per lo più a stato solido, tipicamente un semiconduttore, ad esempio Silicio driftato Litio. Questo rivelatore è in grado di trasformare i fotoni X a differente energia in impulsi elettrici di differente intensità che, raccolti e analizzati elettronicamente, consentono di ricostruire ed analizzare lo spettro XRF del campione.

L'analisi qualitativa è possibile mediante l'identificazione delle righe X caratteristiche di emissione di ogni elemento chimico, mentre l'analisi quantitativa richiede un'opportuna elaborazione dei dati delle intensità delle diverse righe X emesse correlati con le analoghe emissioni di campioni standard contenenti quantità conosciute dell'elemento da stimare.

2.4 SPETTROSCOPIA ATOMICA

La spettroscopia atomica [10, 11] è una tecnica di indagine qualitativa e quantitativa, in cui una sostanza viene decomposta negli atomi che la costituiscono tramite una fiamma, un fornello riscaldato elettricamente o un plasma. La quantità di ogni elemento presente nel "gas atomico" viene misurata dall'assorbimento o dall'emissione di radiazione ultravioletta o visibile da parte degli atomi allo stato gassoso.

Le analisi spettroscopiche si possono suddividere principalmente in tre categorie:

- Spettroscopia di assorbimento atomico (AAS): si basa sul fatto che gli atomi di un dato elemento assorbono solo parte della radiazione, proveniente dalla sorgente, caratterizzata da una determinata lunghezza d'onda, mentre la radiazione rimanente raggiunge il rivelatore. Il fenomeno dell'assorbimento si verifica quando un fotone interagisce con un elettrone dell'atomo se il fotone possiede un'energia $h\nu$ esattamente

uguale al gap energetico esistente tra il livello energetico completamente riempito E_0 e quello parzialmente riempito E_1 , essendo i livelli energetici dell'atomo quantizzati, come mostrato in figura 2.4.2.1. Con questa condizione il fotone è assorbito provocando la promozione dell'elettrone dall'orbitale E_0 a quello a maggiore energia E_1 e il passaggio dell'atomo allo stato eccitato di energia pari a E_1

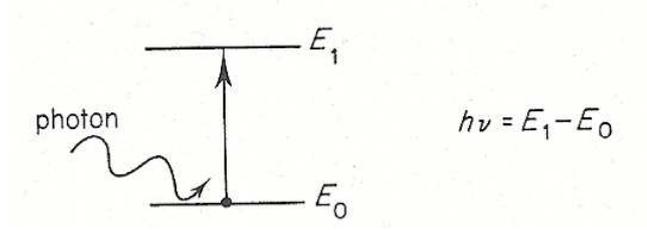


Figura 2.4.2.1 Rappresentazione dell'assorbimento

- Spettroscopia di emissione atomica (AES): sfrutta il fenomeno per cui gli atomi, nel passaggio da uno stato eccitato a quello fondamentale, emettono una radiazione con una determinata frequenza discreta;
- Spettroscopia di fluorescenza atomica (AFS): si basa sul fatto che gli atomi, eccitati mediante una lampada oppure un laser, si rilassano emettendo una radiazione a lunghezza d'onda maggiore. Il fenomeno della fluorescenza è una combinazione dei processi di assorbimento ed emissione consistendo in un assorbimento del fotone, promuovendo l'elettrone dal livello E_0 a E_1 , che è quasi istantaneamente riemesso, causando il passaggio dell'elettrone dal livello energetico E_1 ad uno a minore energia E_2 come riportato in figura 2.4.2.2.

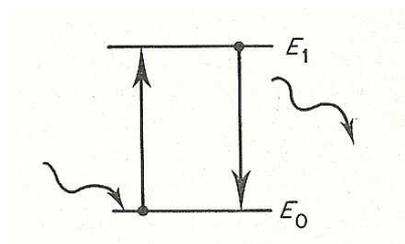


Figura 2.4.2.2 Rappresentazione del fenomeno della fluorescenza

Il caso speciale illustrato in figura 2.4.2.2, dove l'assorbimento e l'emissione avvengono tra gli stessi due livelli energetici, è chiamato "fluorescenza di risonanza" e $h\nu_1 = h\nu_2$.

2.4.1 Spettroscopia di emissione atomica (AES)

Somministrando agli atomi, che si trovano nel loro stato fondamentale, energia di tipo termico, elettrico o elettronico, si osservano fenomeni di assorbimento di energia dovuti a transizioni elettroniche. Gli atomi liberi, cioè, assorbono energia dall'esterno utilizzandola per promuovere uno o più elettroni in orbitali a maggiore energia. Lo stato di atomo eccitato così raggiunto è, però, caratterizzato da un'elevata instabilità per cui in tempi rapidissimi gli elettroni ricadono negli orbitali che occupavano allo stato fondamentale, con un passaggio unico o con più passaggi attraverso livelli intermedi di energia, diseccitandosi (rilassamento). Quando la fonte energetica di eccitazione è di tipo termico, elettrico o elettronico, la restituzione di energia è generalmente di tipo radiante (rilassamento radiativo). Poiché gli orbitali esistenti in un atomo sono in numero discreto e non tutte le transizioni tra essi sono consentite essendo alcune proibite, gli elettroni possono occupare, in fase di eccitazione, solo alcune posizioni dal punto di vista energetico, posizioni che sono funzione dell'energia della fonte di eccitazione e della probabilità connesse alle singole transizioni. Ovviamente in fase di rilassamento, le energie restituite sotto forma di radiazioni elettromagnetiche saranno pari alla differenza di energia esistente tra i due stati coinvolti nella transizione. In base alla relazione di Plank $\Delta E = h\nu$, ad ogni transizione di rilassamento corrisponde l'emissione di una radiazione monocromatica avente una frequenza ν esattamente determinata, corrispondente ad una riga luminosa dello spettro di emissione. Inoltre, la spettroscopia è definita di emissione atomica perché le fonti di eccitazione di tipo termico, elettrico o elettronico causano sempre l'atomizzazione di molecole o di ioni per fenomeni di scissione omolitica trasformandoli in atomi a livello energetico fondamentale; quindi, sono solo atomi quelli che vengono poi eccitati a livelli energetici superiori. L'emissione atomica origina spettri di righe che sono caratteristici dei gas monoatomici ad alta temperatura. Tutte le radiazioni aventi frequenze determinate che costituiscono uno spettro di emissione non hanno la stessa intensità. L'intensità di una riga di emissione è proporzionale al numero di elettroni che nell'unità di

tempo compiono la stessa transizione di rilassamento e, quindi, al numero di atomi dell'elemento che si trovano nello stesso livello di eccitazione. L'intensità della riga è, perciò, proporzionale alla probabilità della transizione stessa. Il numero di atomi che assumono un certo livello energetico di eccitazione N_{ecc} è dato dalla relazione statistica di Boltzmann:

$$N_{ecc} = N_0 \cdot \frac{p_{ecc}}{p_0} \cdot e^{-\frac{E_{ecc}-E_0}{KT}}$$

Dove :

- N_0 = numero di atomi dell'elemento presenti nel vapore atomico allo stato fondamentale;
- p_{ecc}, p_0 = sono i pesi statistici (grado di degenerazione di un certo livello energetico) rispettivamente del livello di eccitazione e di quello fondamentale;
- E_{ecc}, E_0 = energie dei livelli rispettivamente eccitato e fondamentale;
- K = costante di Boltzmann;
- T = temperatura assoluta.

Dalla relazione di Boltzmann si ricava che:

- maggiore è il livello energetico di eccitazione, minore è il numero di atomi eccitati presenti a quel livello;
- all'aumentare della temperatura, aumenta il numero di atomi presenti a quel livello di eccitazione;
- la percentuale di atomi presenti nel livello di eccitazione è estremamente più basso di quello degli atomi presenti allo stato fondamentale.

Si deduce che i metodi basati sull'emissione atomica sono, in genere, meno sensibili di quelli basati sull'assorbimento di energia radiante da parte di una popolazione di N_0 presenti allo stato fondamentale. L'analisi in emissione si basa, quindi, sulla misura dell'intensità delle radiazioni monocromatiche emesse dagli elementi sottoposti ad eccitazione. La misurazione delle intensità non avviene per tutte le righe emesse, ma solo per una riga detta riga analitica che è scelta tra le righe più intense ovvero tra quelle fondamentali (righe di emissione corrispondenti alla transizione di ritorno degli elettroni dall'orbitale immediatamente successivo a quello fondamentale).

La misura della lunghezza d'onda e dell'intensità delle radiazioni emesse, poiché specifiche dell'elemento che ha subito la transizione, consentono, quindi, di individuare gli atomi che hanno generato tali radiazioni (analisi qualitativa) e la loro concentrazione nel campione (analisi quantitativa).

Non sempre, tuttavia, si seleziona la riga analitica: se avvengono interferenze spettrali, da parte di righe anche secondarie degli altri elementi presenti nella soluzione, si sceglie per l'analisi quantitativa un'altra riga anche se meno intensa.

In tabella 2.4.1 si riportano i nomi assunti dalle tecniche che si basano sulla spettroscopia di emissione atomica a seconda del metodo di atomizzazione utilizzato:

Nome comune	Metodo di atomizzazione	Temperatura di atomizzazione [°C]
Spettroscopia di emissione AES	Fiamma	1700-3150
Spettroscopia con plasma ad accoppiamento induttivo, ICP	Plasma ad accoppiamento induttivo	6000-8000
Spettroscopia con plasma DC, DCP	Plasma a corrente continua	6000-10000
Spettroscopia di emissione con arco	Arco elettrico	4000-5000
Spettroscopia di emissione a scintilla	Scintilla	4000

Tabella 2.4.1 Elenco delle diverse tipologie di spettroscopia di emissione atomica a seconda del metodo di atomizzazione

2.4.2 Spettroscopia con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP)

Lo spettroscopio con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP) [12] lavora con elevate potenze, tra i 0,5 e i 3 KW, e una frequenza tra i 15 e i 50 MHz. Le temperature raggiunte nel plasma possono superare i 10000 K. In figura 2.4.2.3 è rappresentato il principio che è alla base del funzionamento dello strumento.

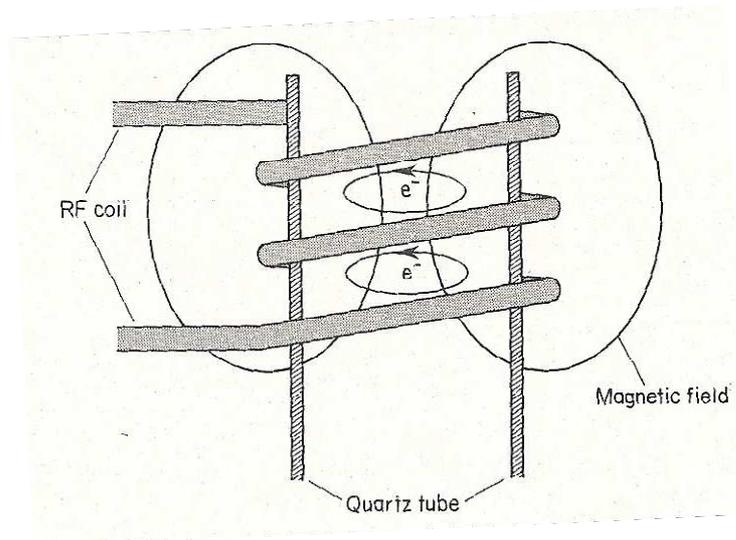


Figura 2.4.2.3 Schematizzazione del meccanismo di generazione del plasma ad accoppiamento induttivo

La corrente elettrica alternata ad alta frequenza attraversa la bobina metallica ad induzione. Alla corrente è associato un campo magnetico con le linee di forza passanti lungo l'asse di un tubo di quarzo posizionato all'interno della bobina. Gli elettroni sono accelerati dal campo magnetico e viaggiano in orbite circolari all'interno del tubo in quarzo. A causa delle collisioni che avvengono tra gli elettroni e il gas, che fluisce all'interno, si realizza il trasferimento di energia dai primi al secondo provocando l'aumento della temperatura del gas stesso. La temperatura così raggiunta produce elevate concentrazioni di atomi eccitati e di ioni eccitati. Questi ultimi si formano a temperature maggiori rispetto ai primi; infatti, è necessaria una maggiore energia per ionizzare un atomo rispetto a quella per raggiungere lo stato di atomo eccitato, poiché il maggiore livello energetico di un atomo è il limite di ionizzazione e ancora più energia è richiesta per eccitare uno ione. In figura 2.4.2.4 è rappresentata l'unità ICP conosciuta come "torcia ICP".

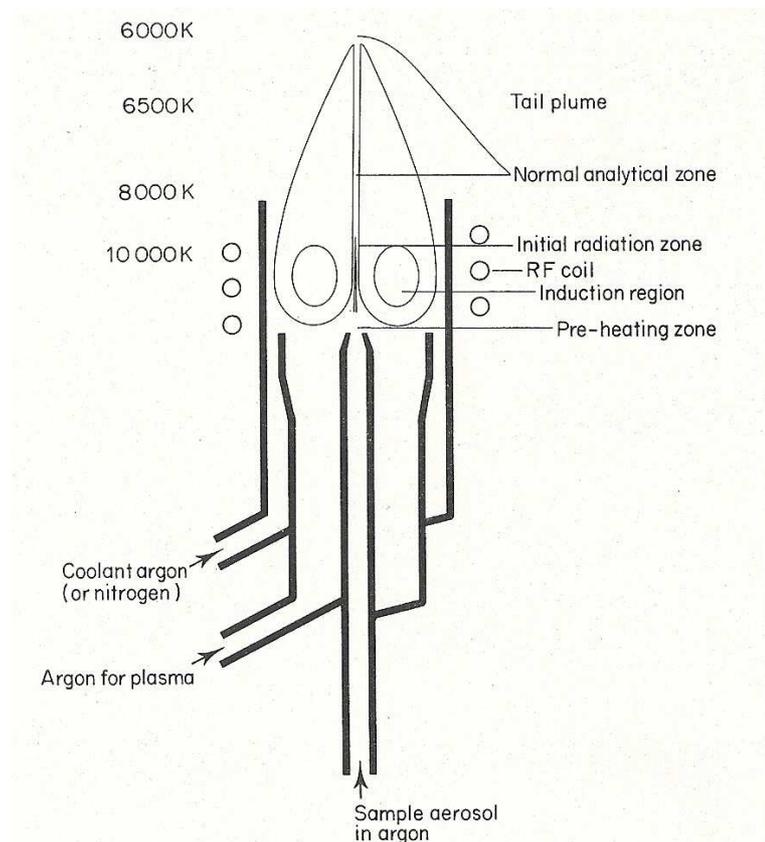


Figura 2.4.2.4 Rappresentazione della torcia ICP

Nella torcia il plasma è generato utilizzando il gas argon che fluisce attraverso tre tubi di quarzo. Il campione da analizzare è sottoforma di aerosol e posizionato al centro del plasma. Sono necessari altri due flussi di gas: uno per il mantenimento del plasma e un secondo, di argon o azoto, per il raffreddamento necessario per prevenire la fusione del tubo di quarzo. Generalmente, per il funzionamento della maggior parte dei modelli di spettroscopi ICP, sono consumate grandi quantità di gas, circa $10 \text{ dm}^3/\text{min}$.

Il plasma è caratterizzato da una caratteristica forma a ciambella con il campione che è inserito al centro di questa ciambella in una zona relativamente fredda (6000-8000 K). L'emissione di luce del plasma utile per le analisi è quella proveniente dalla parte più fredda ovvero la punta finale del plasma. Lo spettro base della punta, in particolare nella regione tra i 190 e i 300 nm, è relativamente semplice consistendo principalmente in linee di emissione dell'argon.

Il campione è generalmente introdotto mediante la nebulizzazione della soluzione, come per la spettroscopia a fiamma. Il nebulizzatore è uno degli elementi più critici del sistema ICP poiché la maggior parte del rumore nel segnale dell'emissione è causato da problemi relativi alla nebulizzazione. In confronto al spettroscopio a fiamma ad assorbimento ("flame-AAS"),

il nebulizzatore per lo spettroscopio ICP genera velocità di flusso di gas molto inferiori a quelle del primo ($10\text{-}20\text{ dm}^3/\text{min}$) pari a $1\text{ dm}^3/\text{min}$. I tre principali modelli di nebulizzatori sono rappresentati in figura 2.4.2.5.

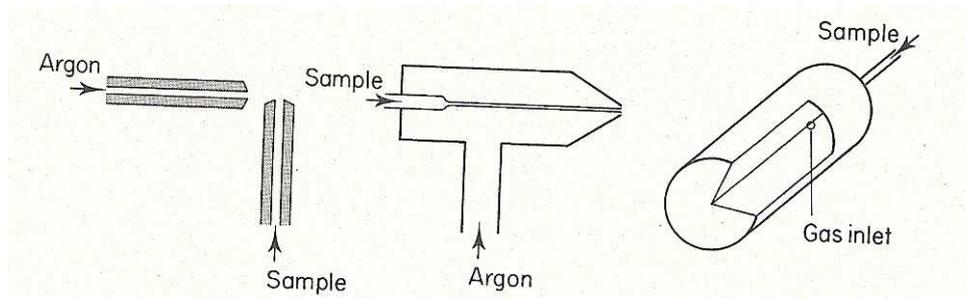


Figura 2.4.2.5 Rappresentazione delle principali tipologie di nebulizzatori utilizzati nella spettroscopia ICP

Le prime due tipologie, “crossed flow” e “concentric”, sono le più utilizzate, ma richiedono particolare attenzione per prevenire il loro bloccaggio a causa del getto molto stretto. Molto meno incline a problemi di bloccaggio è il terzo tipo di nebulizzatore, “Babington-type” o “V-groove”, adatto per il trattamento di fanghi contenenti dal 5 al 10% di solidi. In questo ultimo modello, la soluzione contenente il campione fluisce lungo il fondo del V-groove e l’argon, che viene forzato ad attraversarla mediante un piccolo foro nel groove, ne causa la nebulizzazione.

La precisione che si riesce ad ottenere con l’analisi ICP è generalmente dell’1 o 2%, ma risulta essere inferiore rispetto a quella raggiunta con lo flame-AAS (0,3%). Tuttavia, questa precisione limitata, dovuta parzialmente al rumore di emissione causato dalla nebulizzazione, può essere migliorata con l’uso di standard interni. Inoltre, l’intensità dell’emissione è anche molto sensibile alla temperatura del plasma e per questo è richiesta un’elevata stabilità della potenza.

Molti elementi possono dare centinaia di linee di emissione, mentre i metalli di transizione possono arrivare a produrre anche migliaia di linee di emissione nella regione dell’ultravioletto-visibile e di conseguenza il principale problema della spettroscopia ICP è l’interferenza spettrale; per questo motivo, il metodo sviluppato per l’analisi di campioni complessi si basa sulla selezione delle linee libere da interferenza dell’elemento di interesse.

L’utilizzo di campioni di riferimento, che sono stati analizzati con altri metodi, è molto utile, in quanto le lunghezze d’onda caratteristiche del campione così individuate possono essere

sfruttate per determinare le linee di interferenza, che evidenziano valori più alti di concentrazione dell'elemento, dello spettro ottenuto con l'analisi ICP.

Esistono altri metodi che possono essere applicati per trattare con le interferenze spettrali. Se è noto l'elemento caratterizzato da un segnale di interferenza, la sua concentrazione può essere stimata riferendosi ad un'altra delle sue linee di non-interferenza e questo può essere utilizzato per eseguire una correzione dell'intensità delle linee di emissione del campione.

Le curve di calibrazione sono prodotte per ogni elemento. In figura 2.4.2.6 è rappresentato il confronto tra le curve di calibrazione ottenute per l'analisi ICP e quelle per una spettroscopia a fiamma (assorbimento AAS o emissione AES).

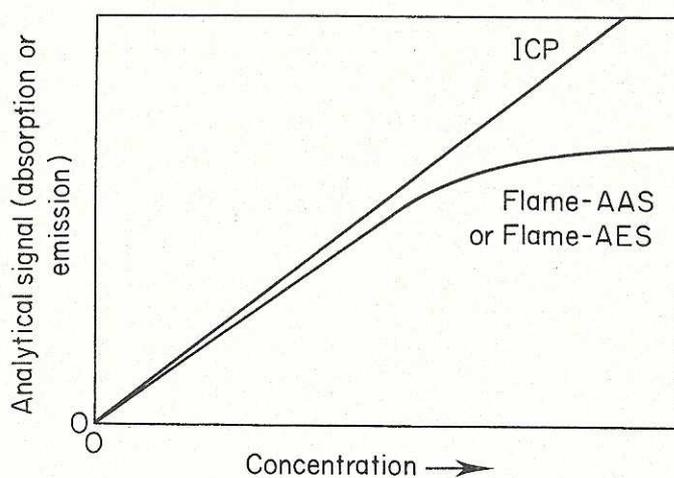


Figura 2.4.2.6 Curva di calibrazione per spettroscopia a fiamma e ICP

La curva ICP è caratterizzata da un andamento lineare poiché il campione è confinato in uno stretto canale al centro del plasma cosicché non avviene l'auto-assorbimento, mentre la curva per la spettroscopia a fiamma evidenzia un andamento che perde la linearità tendendo ad appiattirsi alle maggiori concentrazioni.

L'elevata linearità della curva ICP è il motivo per cui la spettroscopia ICP è più adatta di quella a fiamma per l'analisi simultanea di sia componenti in tracce che in maggiori quantità contenuti in una miscela. Infatti, con la tecnica a fiamma, nel caso in cui i componenti nella miscela siano in elevate concentrazioni, questi sarebbero studiati in corrispondenza della regione piatta della curva di calibrazione: questo causerebbe una enorme riduzione della precisione nella rivelazione dei componenti.

Un ulteriore grande vantaggio di questo strumento è l'elevato potenziale di rendimento del campione. Se una serie di campioni deve essere analizzata per un elevato numero di elementi, allora di conseguenza anche il numero di determinazioni è alto. Ogni campione richiede circa un minuto e mezzo per l'analisi, un minuto affinché la sua concentrazione nel plasma raggiunga l'equilibrio e circa trenta secondi per lettura, correzioni e ottenere i risultati finali; in questo modo circa quaranta campioni possono essere analizzati in una ora oppure 480 elementi se, per esempio, ciascuno contiene 12 elementi. Ovviamente, questi rendimenti sono raggiungibili solo nel caso in cui tutti gli elementi da determinare siano analizzati con una precisione moderata, circa dal 3 al 5%. Se è richiesta una maggiore precisione, circa 1%, allora è necessario un tempo di analisi superiore, come riportato in figura 2.4.2.7.

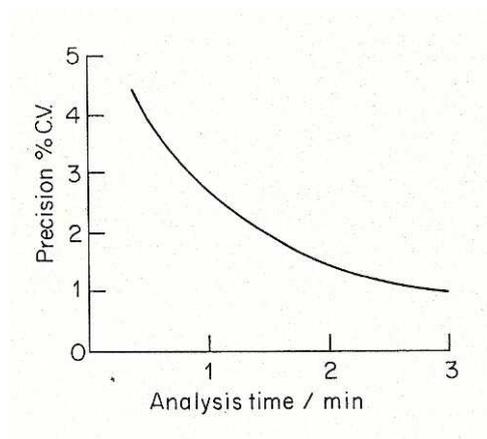


Figura 2.4.2.7 Variazione della precisione (espressa come percentuale del coefficiente di variazione) con il tempo di analisi del campione)

Il problema dell'utilizzo di un policromatore per la simultanea analisi multi-elementi è la mancanza di flessibilità. I rivelatori fotomoltiplicatori sono fissi nella loro posizione ed è costoso cambiare quest'ultima e aggiungere fotomoltiplicatori per lo studio di elementi non inizialmente noti oppure per evitare le interferenze spettrali mediante l'uso di differenti linee dell'elemento. Una superiore flessibilità può essere ottenuta con un "sequential ICP system" che opera con un monocromatore anziché con un policromatore. Per il raggiungimento di alti rendimenti del campione, il monocromatore deve scannerizzare rapidamente ma anche accuratamente ($\pm 0,005$ nm). Questi esigenti requisiti possono essere soddisfatti operando con un monocromatore controllato da un computer. Una calibrazione delle lunghezze d'onda è eseguita utilizzando una lampada ad emissione al mercurio a bassa pressione la quale presenta linee di emissione ben definite lungo tutta la regione uv-visibile. Quando il monocromatore è in funzione, utilizzando una lampada interna di riferimento simile alla lampada ad emissione

al mercurio a bassa pressione, esso parte in corrispondenza alla linea del mercurio e poi scannerizza gli elementi in sequenza. Il tempo di analisi è di circa cinque secondi per ciascun elemento (3 secondi per cambiare la lunghezza d'onda e 2 secondi per integrare il segnale). Il rendimento del campione con la tecnica "sequential ICP" è di 360 elementi in un'ora se si considerano, per esempio, 12 elementi per ogni campione: un minuto è necessario per la stabilizzazione del campione e cinque secondi per l'analisi di ogni elemento. Sebbene il rendimento sia inferiore rispetto a quello raggiunto con ICP simultaneo, la differenza tra i due metodi non è particolarmente marcata. Per la maggior parte delle applicazioni è utilizzato lo spettroscopio sequenziale per la sua superiore flessibilità e, in generale, minore costo (se è necessario un solo rivelatore). Inoltre, sono disponibili strumenti capaci di eseguire analisi ICP sia simultanee sia sequenziali.

CAPITOLO 3

SONOCHIMICA

Recenti progressi nella tecnologia degli ultrasuoni ad alta intensità hanno portato al loro studio in funzione di un loro utilizzo in una ampia varietà di applicazioni industriali come la pulizia, la filtrazione, la cristallizzazione, l'estrazione, ecc. [13]. In particolare, gli ultrasuoni possono essere vantaggiosamente utilizzati nella realizzazione di processi di leaching per incrementare sia la velocità di dissoluzione sia il rendimento dei prodotti. Per alcuni minerali sono ben noti i consistenti miglioramenti nella velocità di leaching raggiungibili mediate l'assistenza degli ultrasuoni all'interno del processo portando a velocità di dissoluzione anche 20, 30, 50 volte superiori a quelle ottenibili in condizioni senza sonicazione.

I moderni miglioramenti nel campo degli ultrasuoni hanno prodotto lo sviluppo di novità e rivoluzioni nell'estrazione dei metalli dai minerali; tuttavia, lo studio della loro applicazione può essere esteso anche in altri campi come la rimozione dei metalli da differenti tipologie di terreno, da scarti di lavorazione pericolosi, ecc.

L'utilizzo degli ultrasuoni sta conquistando sempre una maggiore attenzione grazie alla generazione di cinetiche di processo più veloci, alla possibile riduzione dei costi e alla disponibilità di sorgenti sonore ad elevata intensità. In vista di questi sviluppi, esiste quindi la possibilità che gli ultrasuoni possano competere in un prossimo futuro con le altre tecniche ad oggi utilizzate, qualora diventino meno costosi.

3.1 ULTRASUONI

Gli ultrasuoni [14] 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 e le molecole o gli atomi di 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 così onde longitudinali mentre, passando allo stato solido, le onde acustiche generano oscillazioni trasversali.

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 e pertanto si può modellizzare lo spostamento attraverso un moto armonico descritto dall'equazione 3.1:

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

dove 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 che fornisce una misura dell'energia trasportata dall'onda acustica, o meglio 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 dall'equazione 3.4:

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

Detto questo, si può dedurre quale sia l'energia e 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 3.10a, 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 Wcm^{-2} e frequenza 20 kHz dell'acqua a temperatura ambiente, quindi con densità pari a $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^3$. La velocità dell'onda nell'acqua è di 1500 ms^{-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 $1,45 \cdot 10^4 \text{ ms}^{-2}$ 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. Tale variazione porta a scostamenti dal valore 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 passa attraverso tre step che sono: creazione del vuoto, crescita e collasso della cavità. 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.

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 millisecondo, condizioni estreme; questi hot spot 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 raggiungono velocità di riscaldamento e raffreddamento di circa 10^{10}Ks^{-1} , valore irraggiungibile con altri metodi. Di conseguenza all'interfaccia si originano enormi gradienti termici mentre nel bulk della soluzione nascono intensi sforzi di taglio. In figura 3.2.1 viene schematizzato il collasso di una bolla di cavitazione.

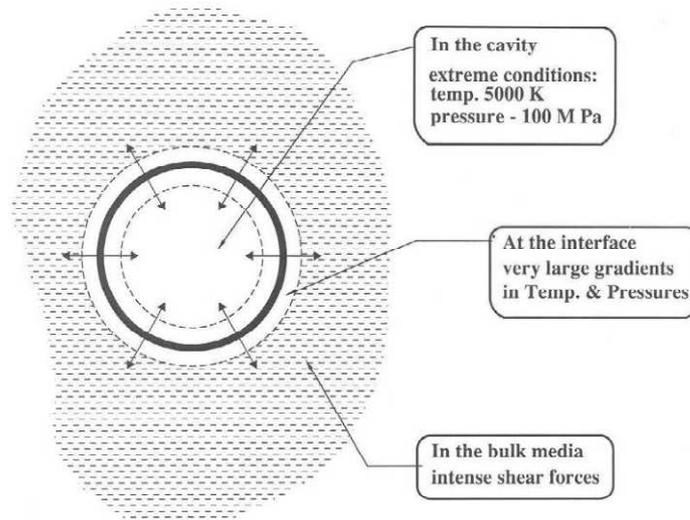


Figura 3.2.1 Rappresentazione della cavitazione all'interno di un mezzo omogeneo

La pressione necessaria a rendere stabile una bolla di vapore, oppure un vuoto, in acqua è stimabile in 1500atm; in realtà si può osservare il fenomeno già con depressioni minori di 20atm 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 è 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 e 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 tabella 3.2.1 sono riportati i principali parametri di leaching con le relative prescrizioni.

Parametro	Variabile	Effetto
Mezzo lisciviante	Tensione di vapore	Maggiore è la tensione di vapore, meno violento è il collasso della bolla. La cavitazione è più difficoltosa a basse tensioni di vapore.
	Viscosità	La cavitazione è più facile con solventi a bassa viscosità.
	Presenza di particolato	Migliora la cavitazione fungendo da sorgenti di cavitazione a causa del gas intrappolato tra le cavità.
	Solubilità gas nelle bolle	Il gas disciolto nel solvente agisce da nucleo di cavitazione facilitando quest'ultima. Aumenta il numero di fenomeni di cavitazione che si verificano. Maggiore è la quantità di gas dissolti, minore è l'intensità dell'onda d'urto.
	Calore specifico gas nelle bolle ($\gamma = C_p / C_v$)	Il calore specifico γ dovrebbe essere elevato poiché la temperatura di collasso è proporzionale a $(\gamma-1)$.
	Conducibilità termica gas nelle bolle (k)	Minore è la conducibilità termica del gas, maggiore è il riscaldamento locale durante il collasso.
Condizioni di reazione	Temperatura esterna	L'aumento della temperatura incrementa la tensione di vapore che comporta un collasso della bolla 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. Incrementa l'efficienza nel trasferimento energetico.
Parametri di sonicazione	Intensità	Al 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 poiché si raggiunge una sorta di saturazione dovuta all'effetto barriera delle bolle.
	Bassa frequenza	Per generare la cavitazione sono richiesti: lunghi cicli, grandi bolle, basse ampiezze.
	Alta frequenza	Sono necessari corti cicli e alte ampiezze. Aumenta l'attenuazione e la possibilità di non avere cavitazione poiché il ciclo di rarefazione è troppo corto per generare le bolle.
	Tempo di irradiazione	La reattività aumenta con il tempo, ma esiste un valore ottimale. All'aumentare del tempo di irradiazione, maggiore è il calore generato.

Tabella 3.2.1 In tabella sono riportati i parametri del leaching

3.3 LEACHING

Il leaching, conosciuto anche come lisciviazione o estrazione solido-liquido, consiste nella separazione e liberazione del metallo dal relativo minerale mediante una dissoluzione chimica e questo processo costituisce la base della maggior parte dei trattamenti idrometallurgici.

Il principale obiettivo della lisciviazione consiste, quindi, nel liberare selettivamente la maggior quantità possibile del metallo considerato. Questo processo, però, risulta essere un valido metodo di estrazione del metallo solo nella condizione in cui il minerale contiene un'elevata concentrazione dello stesso; in caso contrario, il processo diverrebbe costoso a causa della conseguente bassa concentrazione del metallo nella soluzione di lisciviazione rispetto alla concentrazione dei contaminanti e dai trattamenti a cui la soluzione dovrà perciò essere sottoposta. Inoltre, la lisciviazione del metallo dal minerale è spesso dipendente dalla concentrazione: cioè, all'aumentare della concentrazione del metallo è sempre più difficoltosa. Infine, il leaching è fortemente influenzato dalla tipologia di solvente utilizzato nella soluzione lisciviante per l'estrazione.

3.4 LEACHING CON ASSISTENZA DEGLI ULTRASUONI

L'esatto meccanismo con il quale gli ultrasuoni influiscono sulla lisciviazione non è ancora del tutto chiarito poiché la sonicazione produce sia un effetto in campo fisico sia uno in campo chimico.

Come già affermato, l'uso degli ultrasuoni può dare benefici durante la fase di lisciviazione, infatti, può portare sia ad un aumento del tasso di dissoluzione del minerale sia ad una crescita nella resa di metallo prodotto.

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 la realizzazione di un modello di ciò che avviene in corrispondenza di un'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 all'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 e, 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 un'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.

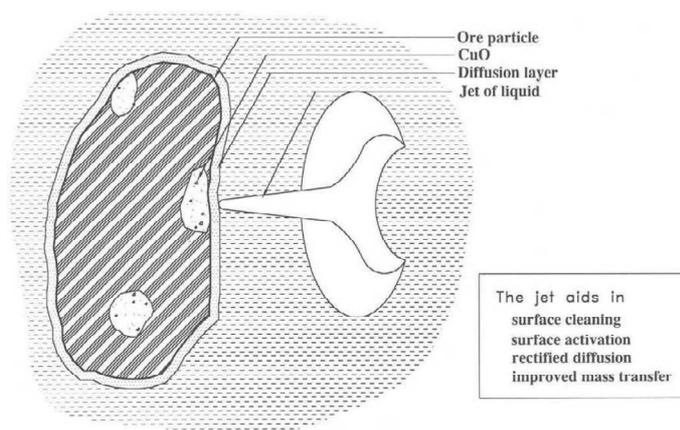


Figura 3.4 Bolla di cavitazione che collassa vicino ad una particella

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

L'influenza e i benefici degli ultrasuoni nella lisciviazione dei metalli sono principalmente dovuti al fenomeno della cavitazione.

Gli ultrasuoni forniscono abbastanza energia vibrazionale da mantenere le particelle solide della miscela di lisciviazione in sospensione; grazie a questo effetto meccanico, gli ultrasuoni permettono di evitare l'agglomerazione delle particelle di minerale.

Ulteriore azione della sonicazione è di fornire un'altra sorgente di energia con il processo di cavitazione causando l'incremento della velocità di lisciviazione; infatti, come già riportato, il collasso di una bolla di cavitazione vicino ad una particella del minerale produce un rapido

getto che pulisce la superficie della particella permettendo un miglioramento dell'azione liscivante.

Inoltre, lo strato di diffusione che si viene a creare attorno alla superficie della particella risulta affinato per effetto della vigorosa agitazione che si genera.

Ancora, gli ultrasuoni a bassa frequenza riescono a realizzare una micro-macinazione a causa delle collisioni che avvengono tra particelle; la diretta conseguenza è l'aumento dell'area superficiale totale. 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.

Per una migliore comprensione dell'azione degli ultrasuoni durante la lisciviazione è possibile rivedere brevemente i concetti esposti da un punto di vista analitico. In assenza di qualunque forma di agitazione, la reazione di dissoluzione procede molto lentamente e risulta essere controllata dalla diffusione del liquido. Per un processo controllato dal trasferimento di massa attraverso un film liquido, la velocità è definita dalla legge:

$$Rate = \frac{k_d A_p C_0}{\sigma} \quad (3.4.1)$$

dove:

σ = spessore film liquido

A_p = area superficiale totale delle particelle

C_0 = concentrazione iniziale del solvente

k_d = coefficiente di trasferimento di massa

σ diminuisce all'aumentare dell'agitazione che può verificarsi con l'incremento della velocità di miscelazione e dell'agitazione dovuta agli ultrasuoni. Durante il trattamento di leaching con ultrasuoni del minerale avviene la micro-macinazione, in seguito alle collisioni particellari, portando alla rottura delle particelle stesse. Quindi, riducendo la dimensione delle particelle, gli ultrasuoni aumentano l'area superficiale totale offerta dalle particelle comportando un aumento della velocità di reazione come è evidenziato dall'equazioni 3.4.1.

Il coefficiente di trasferimento di massa k_d , in condizione di applicazione degli ultrasuoni, è espresso dall'equazione 3.4.2.

$$k_d = \frac{D}{d} [2 + 0.4 \{ E^{1/4} \frac{d}{D^{1/3}} (\frac{\rho_L}{\mu_L})^{5/12} \}] S \quad (3.4.2)$$

dove:

ρ_L = densità del solvente

μ_L = viscosità del solvente

E = potenza degli ultrasuoni dissipata per unità di massa

D = diffusività del reagente nel solvente

d = dimensione media della particella

S = fattore di forma

L'applicazione degli ultrasuoni riduce l'effettiva viscosità dei solventi comportando l'aumento del coefficiente di trasferimento di massa k_d come deducibile dall'equazione precedente. Inoltre, il trasferimento di massa è accelerato a causa della riduzione dello spessore dello strato di diffusione, σ , il che porta ad un maggiore coefficiente di trasferimento di massa.

PARTE 4

Parte Sperimentale

4.1 INTRODUZIONE

Nelle acciaierie ad arco elettrico, il materiale di partenza per la produzione di acciaio non è il minerale, ma il rottame il quale viene tipicamente rifuso a temperature superiori a 1600°C. Una parte dei metalli contenuti al suo interno sono poi trasportati nei sistemi di filtrazione dei fumi di combustione. La possibilità di recupero e riciclaggio di questi metalli permette da un lato la riduzione dei costi di gestione dell'impianto, dall'altro la diminuzione delle problematiche ambientali che questi comportano.

Tra i metalli che costituiscono le polveri di EAF, quelli di maggiore interesse ad essere recuperati sono lo zinco ed il ferro. Tuttavia, la difficoltà che queste polveri presentano consiste nella presenza di una significativa percentuale di zinco-ferrite che rende la rimozione ed il recupero di zinco e ferro dai fumi molto difficoltosa. Questo problema potrebbe essere efficacemente affrontato e superato affiancando al processo di leaching l'utilizzo degli ultrasuoni.

Quindi, gli obiettivi del presente lavoro svolto sono l'estrazione e la separazione, mediante un processo idrometallurgico, dello zinco e del ferro dai fumi di acciaieria verificando l'efficacia del contributo dato dall'utilizzo degli ultrasuoni durante il processo di lisciviazione.

4.2 CARATTERIZZAZIONE POLVERI EAF

La polvere di EAF è stata fornita dalle acciaierie Venete dello stabilimento di Padova. Questa polvere è stata sottoposta ad analisi mediante XRF, XRD e SEM in modo da definire la composizione chimica della polvere, le fasi presenti e le dimensioni delle particelle.

4.2.1 Analisi XRF

L'analisi elementare delle polveri è stata realizzata mediante la fluorescenza ai raggi X (XRF) in acciaieria nel reparto controllo qualità ed è riportata nella tabella 4.1

Elemento	<i>Fe₂O₃</i>	<i>ZnO</i>	<i>CaO</i>	<i>MnO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>MgO</i>	<i>Cl</i>	<i>PbO</i>
% peso	35.920	31.340	13.320	3.950	3.890	2.520	2.060	1.720
Elemento	<i>SO₃</i>	<i>F</i>	<i>Cr₂O₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CuO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>P₂O₅</i>
% peso	1.070	0.971	0.855	0.771	0.459	0.261	0.231	0.177

Tabella 4.2.1 Analisi XRF polveri EAFD

4.2.2 Analisi XRD

Le fasi principali che costituiscono le polveri sono state individuate con l'analisi di diffrazione a raggi X (XRD) eseguita con il diffrattometro Siemens D500 XRD con lampada al rame, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$.

Lo spettro di diffrazione è riportato in figura 4.1

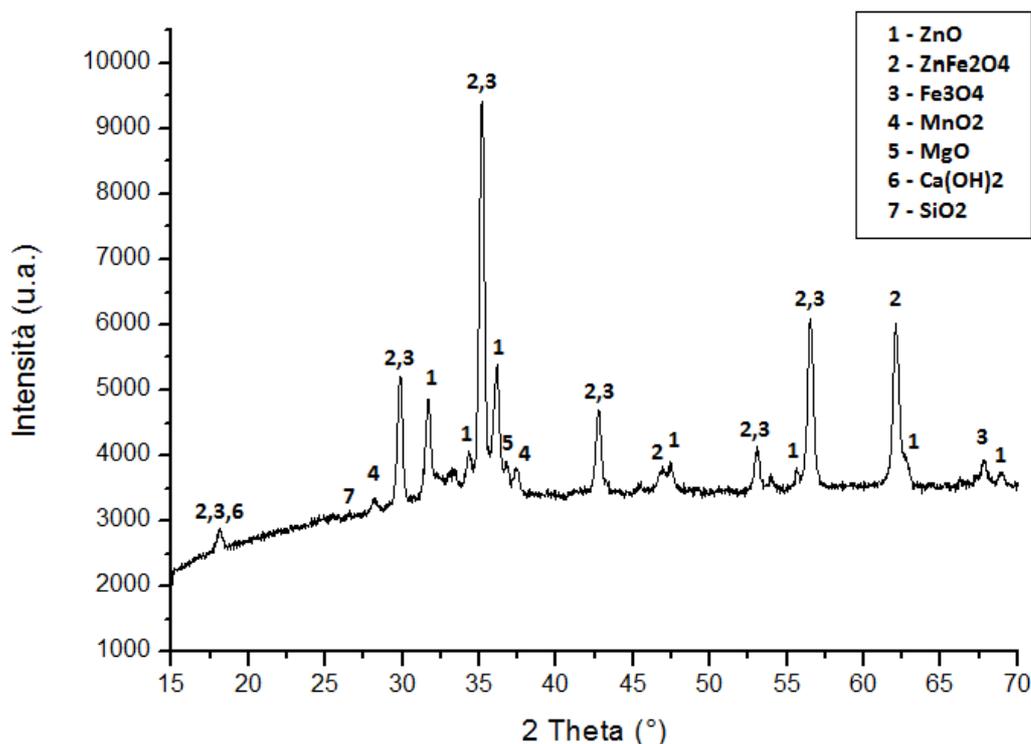


Grafico 4.2.2.1 Spettro di diffrazione XRD della polvere EAF

Questo spettro è utilizzato per il confronto con gli spettri di diffrazione dei residui solidi ottenuti in seguito alle prove di lisciviazione in modo da valutare le variazioni nelle fasi che avvengono durante il processo di lisciviazione stessa.

Dallo spettro della polvere dell'EAF si può osservare come lo zinco sia presente principalmente in due fasi, come ossido di zinco (ZnO) e zinco-ferite o franklinite (ZnFe_2O_4), e come il ferro si trovi anche come magnetite (Fe_3O_4). Altre fasi presenti sono l'ossido di magnesio, di manganese, di silicio e l'idrossido di calcio.

4.2.3 Analisi SEM

Per mezzo del microscopio elettronico a scansione Stereoscan 440 SEM, Cambridge, equipaggiato con sonda EDAX Philips PV980 sono state valutate le dimensioni delle particelle, mentre con la sonda EDS è stata effettuata l'analisi chimica della polvere, utilizzata per confrontarla con le polveri residue ottenute dopo i trattamenti di lisciviazione.

La caratterizzazione dei fumi mediante microscopia elettronica e analisi di immagine, ha evidenziato che le particelle presentano dimensioni eterogenee e variabili tra $0.1 \mu\text{m}$ e $2 \mu\text{m}$.

Inoltre è stato possibile individuare la presenza di particelle ricche in zinco e ferro, confermando la presenza della fase zinco ferrite.

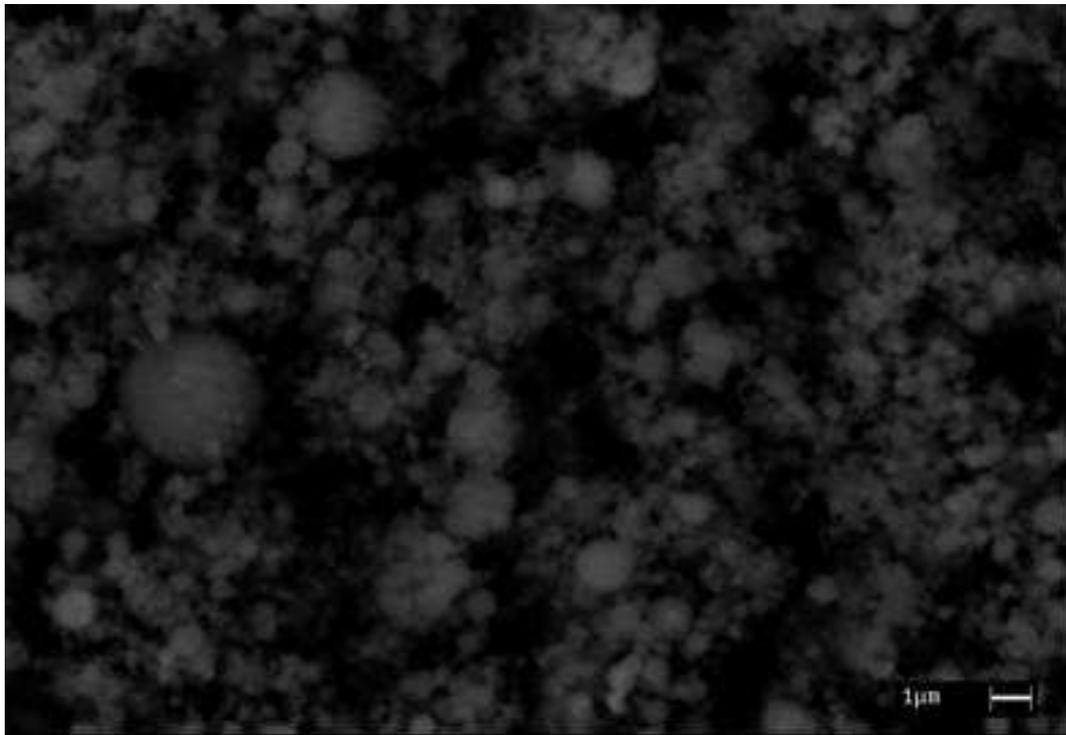


Figura 4.2.3.1 Immagine SEM-BSE dei fumi EAF

Analisi estesa polvere EAF

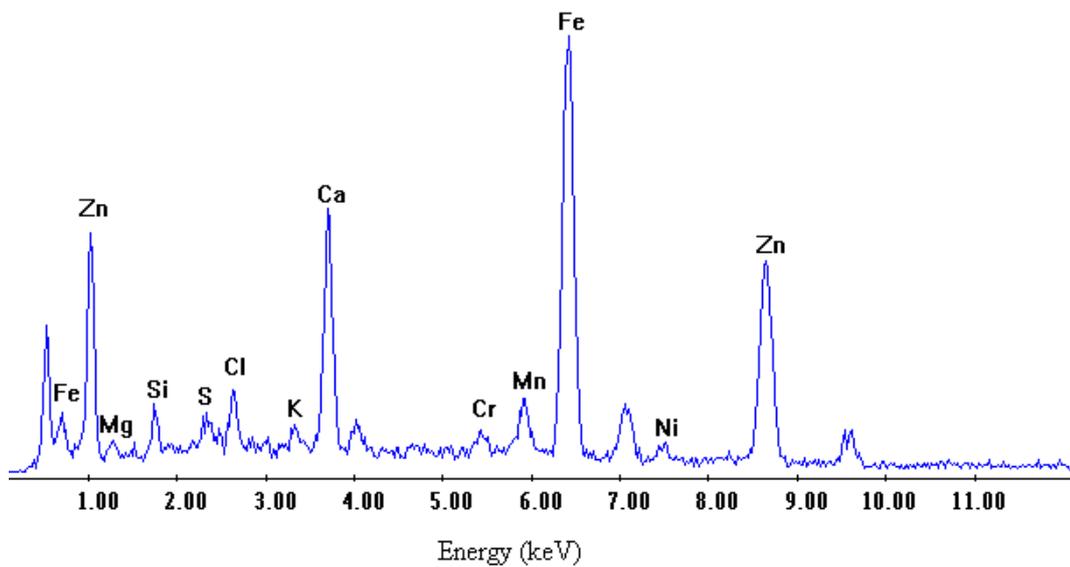


Grafico 4.2.3.1 Analisi EDS della polvere EAF

4.2.4 Analisi diffrazione laser

La tecnica della diffrazione laser si basa sul principio che le particelle illuminate da un fascio laser diffondono la luce ad un angolo correlato alla loro dimensione.

Dall'analisi con Malvern risulta che le particelle hanno dimensioni tra 0,1 e 15 μm . Si può stimare che le particelle con dimensioni inferiori a 2 μm siano circa il 70 % del totale.

Size (um)	Volume Under %						
0.050	0.00	0.333	21.24	2.22	72.98	14.79	100.00
0.056	0.03	0.373	22.97	2.48	77.51	16.54	100.00
0.063	0.10	0.416	24.59	2.77	81.70	18.49	100.00
0.070	0.24	0.466	26.14	3.10	85.39	20.67	100.00
0.078	0.49	0.521	27.62	3.47	88.48	23.11	100.00
0.087	0.90	0.582	29.14	3.88	91.02	25.84	100.00
0.098	1.49	0.651	30.86	4.34	93.05	28.89	100.00
0.109	2.30	0.727	32.82	4.85	94.65	32.29	100.00
0.122	3.34	0.813	35.18	5.42	95.92	36.11	100.00
0.137	4.63	0.909	38.05	6.06	96.92	40.37	100.00
0.153	6.18	1.02	41.38	6.77	97.72	45.13	100.00
0.171	7.97	1.14	45.15	7.57	98.38	50.46	100.00
0.191	10.03	1.27	49.33	8.47	98.92	56.41	100.00
0.213	12.31	1.42	53.84	9.47	99.36	63.07	100.00
0.238	14.72	1.59	58.58	10.58	99.68	70.52	100.00
0.266	17.11	1.78	63.43	11.83	99.90		
0.298	19.31	1.99	68.26	13.23	99.97		

Tabella 4.2.3.1 Distribuzione dimensione particelle EAFD

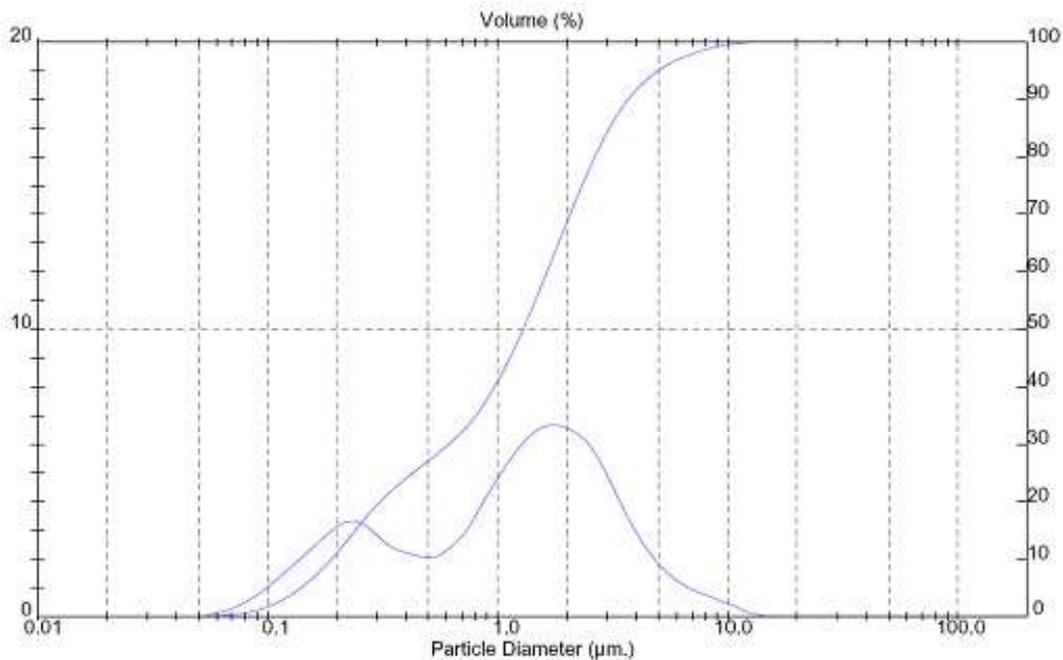


Grafico 4.2.3.2 Distribuzione dimensione particelle EAFD

4.3 STRUMENTAZIONE E MODALITÀ DI LAVORO

4.3.1 Processo di lisciviazione

FASE DI PREPARAZIONE DELLA MISCELA

La prima azione consiste nel miscelare la polvere EAFD con la soluzione lisciviante scelta rispettando una determinata pulp density (rapporto tra la massa di EAFD (g) e il volume di acido usato (ml)). Tutte le prove sono state realizzate considerando una pulp density di 10 utilizzando 20 g di EAFD in 200 ml di soluzione lisciviante. La miscela è posta all'interno di un becher insieme ad una ancoretta magnetica che consente la miscelazione costante e continua per tutta la durata del processo di lisciviazione ed il tutto è a sua volta posizionato all'interno di un bagno termostato. Il becher è chiuso superiormente da un coperchio in modo da evitare l'evaporazione della soluzione lisciviante ma consente comunque l'inserimento del sonicatore all'interno della miscela e del termometro nel bagno termostato.

FASE DI LEACHING

Il passo successivo alla preparazione della miscela consiste nella realizzazione del processo di lisciviazione vero e proprio ovvero di una serie di reazioni chimiche che si verificano tra le EAFD e la soluzione d'attacco. In questa fase è fondamentale la definizione della durata, della temperatura di leaching e della potenza degli ultrasuoni. Le prove, che hanno richiesto l'utilizzo degli ultrasuoni, sono state sempre eseguite mantenendo la potenza del sonicatore ad 80% della potenza massima.

FASE DI SEPARAZIONE

Successivamente alla lisciviazione si procede alla separazione della fase liquida da quella solida. Ciò è stato realizzato attraverso due metodologie alternative: la filtrazione o la centrifugazione.

Si ottiene, in entrambi i casi, un residuo solido che viene essiccato ed una componente liquida costituita da componenti della soluzione di attacco e da elementi solubilizzati in questa. Il primo può essere analizzato con SEM, EDAX, XRD e XRF mentre il liquido con spettroscopia ICP.

La filtrazione è realizzata utilizzando una beuta, sulla cui bocca è posizionato un porta-filtro di ceramica dotato di una guarnizione in gomma alla quale è collegata, attraverso un apposito foro, una pompa a membrane con il compito di portare la pressione all'interno della beuta ad un livello di basso vuoto.

La filtrazione è realizzata versando la miscela, costituita dalla EAFD e dalla soluzione lisciviante, sul filtro e generando il vuoto all'interno della beuta mediante la pompa. Quest'azione è ripetuta più volte sfruttando una successione filtri di porosità decrescente.

La carta da filtro utilizzata è di due tipologie: filtri per polveri grossolane utilizzati nelle filtrazioni iniziali che permettono di catturare le particelle di dimensioni maggiori e filtri per polveri sottili di fascia blu o Millipore che separano dalla fase liquida la componente solida più fine.

In alternativa alla filtrazione, è stata realizzata la centrifugazione della miscela. Questa ultima è stata versata all'interno di una serie di provette e centrifugata per mezzo di una centrifuga "Bench Top Centrifuge xs r-9m Remi". Successivamente si separa la fase liquida da quella solida depositatasi sul fondo delle provette. Il residuo solido è recuperato e posto ad essiccare, mentre la componente liquida subisce un'altra centrifugazione. Quest'operazione si ripete più volte in modo da assicurare l'estrazione della componente solida più fine.

Infine, si prosegue con la caratterizzazione del residuo solido e della soluzione filtrata.

PARAMETRI DI PROCESSO

- Soluzione lisciviante: la tipologia di lisciviante da adottare dipende dall'obiettivo (numero di elementi da estrarre e concentrazione voluta) che si vuole raggiungere nell'estrazione. I liscivianti acidi più noti sono l'acido solforico e l'acido cloridrico, mentre fra quelli basici si ricordano l'idrossido di sodio, l'ammoniaca e il cloruro di ammonio. Nello studio svolto sono state realizzate prove con l'acido cloridrico, l'acido solforico ed il cloruro di ammonio come agenti liscivianti.
- Concentrazione della sostanza lisciviante.
- Temperatura di leaching: le prove sono state effettuate a temperature di 60 °C e 80 °C.
- Velocità di miscelazione: la miscelazione, realizzata con l'ancoretta magnetica durante l'attacco lisciviante, è stata sempre mantenuta ad una velocità costante di 500 giri/min in modo da uniformare l'attacco lisciviante su tutta la miscela.
- Tempo di leaching: tutti i trattamenti di lisciviazione hanno avuto una durata di 1 ora
- Pulp density: rapporto tra la massa di EAFD (g) e il volume di acido usato (ml).

- **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 soncatore 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⁻². Questo strumento permette di controllare due parametri, la durata dell’impulso e l’ampiezza dell’onda.
- **Velocità centrifugazione:** nelle prove effettuate è stata scelta una velocità di 4500 rpm. La centrifuga utilizzata è una “Bench Top Centrifuge xs r-9m Remi”.
- **Tempo centrifugazione:** è stato scelto un tempo di 10 minuti per ogni fase di centrifugazione tale da permettere la separazione e la deposizione sul fondo della provetta anche delle particelle solide più fini.

4.3.2 Processo di separazione del ferro dallo zinco

A seguito del processo di lisciviazione, il passaggio successivo del processo idrometallurgico è la precipitazione del ferro dalla soluzione ottenuta nello stadio di leaching. L’obiettivo per cui si opera questa fase è duplice: permettere il recupero del ferro, reintroducibile nel processo produttivo, e permettere la liberazione della soluzione dal ferro rendendo così possibile il recupero dello zinco in un secondo momento.

La precipitazione del ferro è realizzata portando la soluzione in un ben determinato intervallo di pH in cui il ferro in una specifica forma precipita.

In questo studio il processo di estrazione è stato eseguito sulle soluzioni provenienti dalle prove di leaching con acido solforico, quindi inizialmente le soluzioni sono acide, presentando un pH intorno al valore di 0. L’incremento di pH, al fine di cadere all’interno dell’intervallo di pH in cui si ha la precipitazione, è stato realizzato aggiungendo direttamente con una pipetta ammoniacca alla soluzione mantenuta in vivace miscelazione con un’ancoretta magnetica. In tutte le prove, la velocità di miscelazione è stata mantenuta costante ad un valore di 500 giri/min. Il valore del pH è stato misurato con cartine tornasole.

Tuttavia, prima di procedere con le prove di precipitazione del ferro sulle soluzioni di lisciviazione vere e proprie, sono stati eseguiti dei tentativi di precipitazione del ferro su soluzioni prova con l’obiettivo di individuare l’intervallo di pH corretto e il volume di ammoniacca da aggiungere per il suo raggiungimento.

Individuazione dell'intervallo di pH per la precipitazione del ferro

Si versano 10 ml della soluzione, ottenuta con il trattamento di lisciviazione con acido solforico caratterizzata da una ben determinata molarità, all'interno di un becher nel quale è posizionata un'ancoretta per assicurare una costante e vivace miscelazione. Una volta che la soluzione è già soggetta alla miscelazione, viene versato direttamente all'interno del becher un determinato volume di ammoniaca. La miscela è stata poi lasciata in agitazione per qualche minuto per poi misurarne il pH. La miscela è poi stata versata in una provetta e centrifugata con la centrifuga "Bench Top Centrifuge xs r-9m Remi".

I parametri della centrifugazione sono:

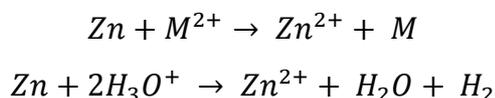
- Tempo centrifuga: 10 min
- Velocità centrifuga: 4500 rpm

Nel caso in cui si sia depositato sul fondo della provetta del precipitato, quest'ultimo è stato separato dalla componente liquida, messo ad essiccare ed analizzato con il SEM-EDS.

Questo procedimento è stato ripetuto più volte variando di volta in volta il volume di ammoniaca aggiunto alla soluzione in modo da studiare la corrispondente variazione del Ph.

FASE DI PURIFICAZIONE/CEMENTAZIONE CON ZINCO

La fase di purificazione consiste in un processo di cementazione nel quale, mediante l'utilizzo di polvere di zinco, le impurezze costituite dagli altri metalli, presenti nella soluzione ottenuta, come cadmio e piombo, vengono rimosse. L'aggiunta dello zinco, infatti, provoca la riduzione degli altri ioni metallici, la sua dissoluzione e la generazione di idrogeno gassoso secondo la seguente reazione:



La soluzione così trattata è poi filtrata: il residuo solido che si ottiene viene analizzato con il SEM-EDS, mentre la fase liquida è utilizzata per il successivo processo di elettrodeposizione.

FASE DI ELETTRODEPOSIZIONE

In questa fase mediante un processo di elettrodeposizione si recupera lo zinco che è dissolto nella soluzione finale ottenuta dopo tutte le fasi precedenti.

In questo stadio del processo, la soluzione contenuta in un becher è posta in un bagno termostato e al suo interno sono immersi due elettrodi che costituiscono il catodo e l'anodo. Il catodo in rame o in platino, sul quale avviene la deposizione, è collegato con dei cavi al polo negativo del generatore, mentre l'anodo, costituito da un filo di platino, è connesso al polo positivo. Con il potenziostato si impone al circuito un determinato valore della tensione adatto alla deposizione dello zinco. Durante l'intera durata del processo di elettrodeposizione la soluzione è mantenuta costantemente in miscelazione mediante un'ancoretta.

Parametri di processo:

Tempo di elettrodeposizione: variabile a seconda della prova realizzata

Velocità di stirring: media

Temperatura: 40°C

Tensione: determinata con le prove di voltammetria e caratteristica per quella precisa soluzione.

Prove di Voltammetria

Per realizzare elettrodeposizione è necessario, però, prima determinare il valore corretto della tensione da utilizzare in esso per ottenere la precipitazione dello zinco. Per individuare tale dato, si versa la stessa soluzione sulla quale si eseguirà l'elettrodeposizione all'interno di un becher e si immergono al suo interno l'elettrodo di lavoro e il contro-elettrodo entrambi in platino che sono collegati con il potenziostato "Amel Instruments Model 7060". Con quest'ultimo si esegue una voltammetria ciclica con valori di tensione compresi tra -5 e 5V. L'output che si ottiene è un diagramma I vs V.

Successivamente, terminata questa prova, si aggiunge alla soluzione in esame della polvere di zinco. Si ripete, quindi, la prova sulla soluzione così ottenuta.

Si possono, quindi, confrontare i grafici e dati ottenuti dalle due prove.

4.4 PROVE DI LEACHING

4.4.1 Prove con Cloruro di Ammonio

Le prove di lisciviazione eseguite con il cloruro di ammonio si ispirano al processo Ezinex, un processo industriale per il recupero per via chimica dello zinco. Esso consiste in una lisciviazione diretta a 70-80°C delle polveri con il cloruro di ammonio come agente lisciviante selettivo, poiché non coinvolge nella reazione il ferro, non portandolo così in soluzione, ma lasciandolo nel residuo solido finale; infatti, NH₄Cl reagisce con lo zinco e gli altri metalli eventualmente presenti, come piombo, rame, cadmio, nichel, argento, mentre la ferrite, la zinco-ferrite e la silice non sono dissolte [15], [16]. NH₄Cl estrae lo zinco formando una soluzione acquosa del complesso Zn(NH₃)₂Cl₂. Tuttavia, a reagire con il cloruro di ammonio non è tutto lo zinco presente nelle polveri ma solo quello presente come ossido ZnO, mentre resta immune alla lisciviazione quello esistente sotto forma di zinco-ferrite.



Perciò, una volta separata la soluzione lisciviata dalla frazione solida si ottiene che la prima è ricca di zinco, mentre nel residuo sono ancora presenti la ferrite e la zinco-ferrite.

Quindi, considerando l'obiettivo dello studio, il processo Ezinex comporta principalmente due svantaggi: non avviene l'estrazione del ferro che resta concentrato nel residuo solido finale e non avviene l'estrazione dello zinco presente sotto forma di zinco-ferrite. Si è cercato allora di verificare il comportamento e gli eventuali cambiamenti nella dinamica del processo associando al processo di leaching l'utilizzo degli ultrasuoni che sono in grado di rompere le particelle della polvere esponendo una maggiore area superficiale disponibile per l'attacco del lisciviante. Ciò potrebbe in teoria permettere l'estrazione dello zinco presente anche come zinco-ferrite e, quindi, incrementare l'efficienza del processo estrattivo.

Parametri costanti di lisciviazione:

- Tempo lisciviazione: 1 ora
- Soluzione acquosa di cloruro di ammonio: 200 ml
- Polvere di eaf: 20 g
- Pulp density: 10%
- Velocità di agitazione: 500 giri/min

Parametri variabili di lisciviazione:

- Molarità: 1, 2, 3, 4 M
- Con ultrasuoni, Senza ultrasuoni
- Temperatura: 60, 80 °C

Al termine del trattamento di leaching, per tutte le 16 prove la separazione solido/liquido è avvenuta per filtrazione.

Le prove eseguite con le corrispondenti condizioni di processo sono riportate nella tabella 4.4.1 sottostante.

Campioni	Molarità	US	Temperatura [°C]	Tempo [h]	Vel. Agit. [giri/min]
A1	2	NO	60	1	500
A2	2	SI	60	1	500
A3	2	NO	80	1	500
A4	2	SI	80	1	500
A5	4	NO	60	1	500
A6	4	SI	60	1	500
A7	4	NO	80	1	500
A8	4	SI	80	1	500
A9	3	NO	60	1	500
A10	3	SI	60	1	500
A11	3	NO	80	1	500
A12	3	SI	80	1	500
A13	1	NO	60	1	500
A14	1	SI	60	1	500
A15	1	NO	80	1	500
A16	1	SI	80	1	500

Tabella 4.4.1 Prove di leaching su EAFD con cloruro di ammonio

I residui solidi di tutte le prove sono stati caratterizzati con analisi XRD e EDS.

Il trattamento di lisciviazione delle polveri di acciaieria con una soluzione 2M di cloruro di ammonio a 60°C porta all'estrazione dello zinco presente sotto forma di ossido ZnO lasciando inalterato quello contenuto nella zinco-ferrite come è dimostrato nel grafico 4.4.1.1 in cui sono riportati gli spettri XRD delle prove A1 e A2 confrontati con quello iniziale delle polveri EAFD.

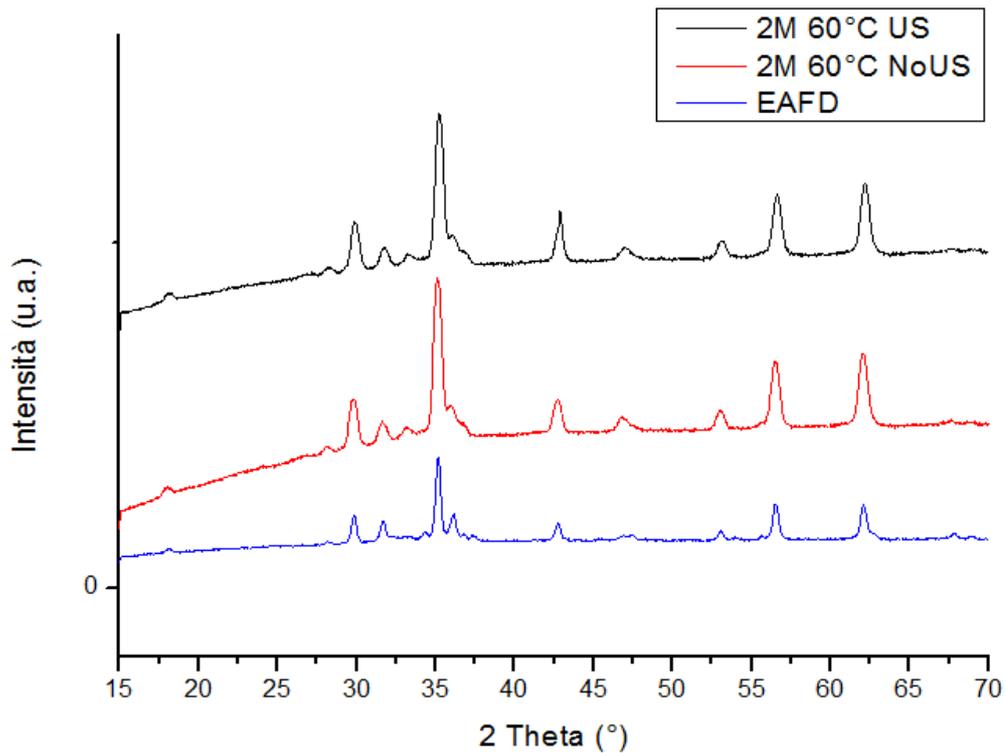


Grafico 4.4.1.1 Spettri XRD dei residui solidi delle prove a 2M a 60°C e delle EAFD. Si rileva come i picchi caratteristici dell'ossido di zinco si riducano, mentre si mantengono inalterati quelli della zinco-ferrite.

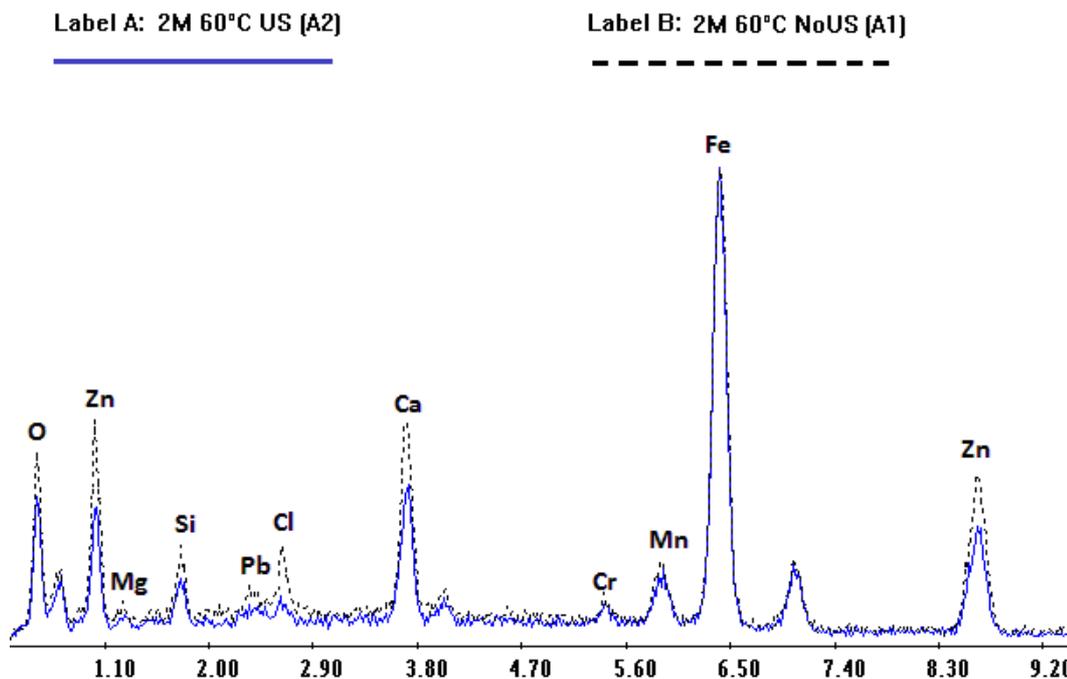


Grafico 4.4.1.2 Spettro EDS dei residui solidi delle prove a 2M e 60°C

Dal confronto delle prove svolte in condizione 2M e 60°C e, quindi, nelle condizioni meno severe tra quelle affrontate, l'uso degli US porta ad un miglioramento dell'estrazione dello zinco, mentre la concentrazione del ferro resta inalterata, come evidenziato dall'analisi EDS riportata nel grafico 4.4.1.2, confermando l'inattaccabilità della zinco-ferrite e dell'ossido di ferro. Inoltre, in queste condizioni di concentrazione, la temperatura non influisce sull'estrazione; la lisciviazione con ultrasuoni eseguita ad una maggiore temperatura pari a 80°C non porta alcun miglioramento significativo nella dissoluzione dello zinco. Quindi, con una soluzione 2M risulta influente solo l'azione degli ultrasuoni.

Aumentando la concentrazione del cloruro di ammonio nella soluzione si osserva una variazione dell'azione apportata dagli ultrasuoni.

Con una soluzione 3M l'azione catalizzante della sonicazione si interrompe, non generando alcun beneficio al trattamento. Come ricavabile dai grafici 4.4.1.3 e 4.4.1.4, non si riscontrano infatti differenze rilevanti nell'estrazione del ferro e dello zinco tra le prove a 3M né a 60°C né a 80°C.

Label A: 3M 60°C NoUS (A9)

Label B: 3M 60°C US (A10)

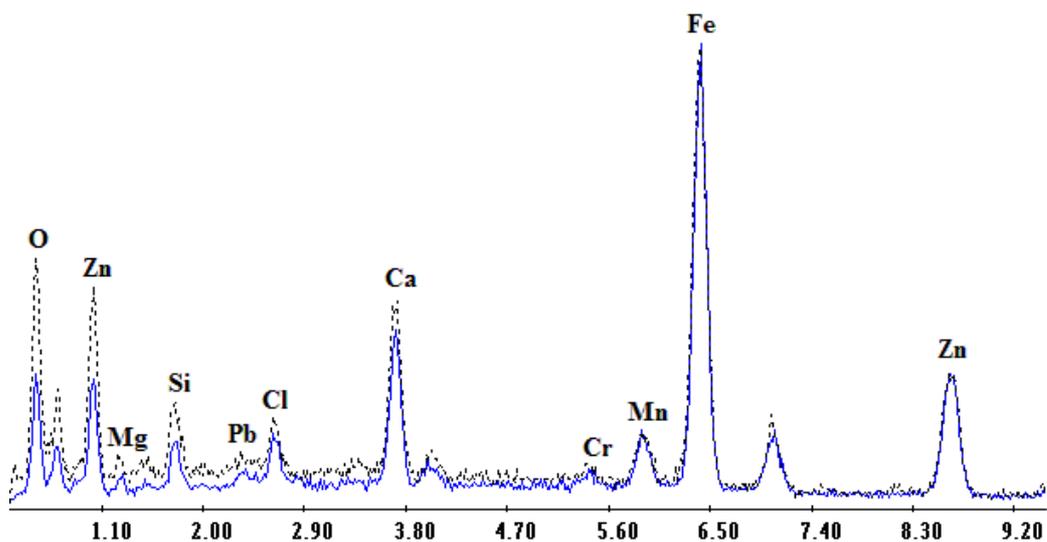


Grafico 4.4.1.3 Spettro EDS dei residui solidi prove a 3M e 60°C con e senza l'applicazione degli ultrasuoni

Label A: 3M 80°C US (A12)

Label B: 3M 60°C US (A10)

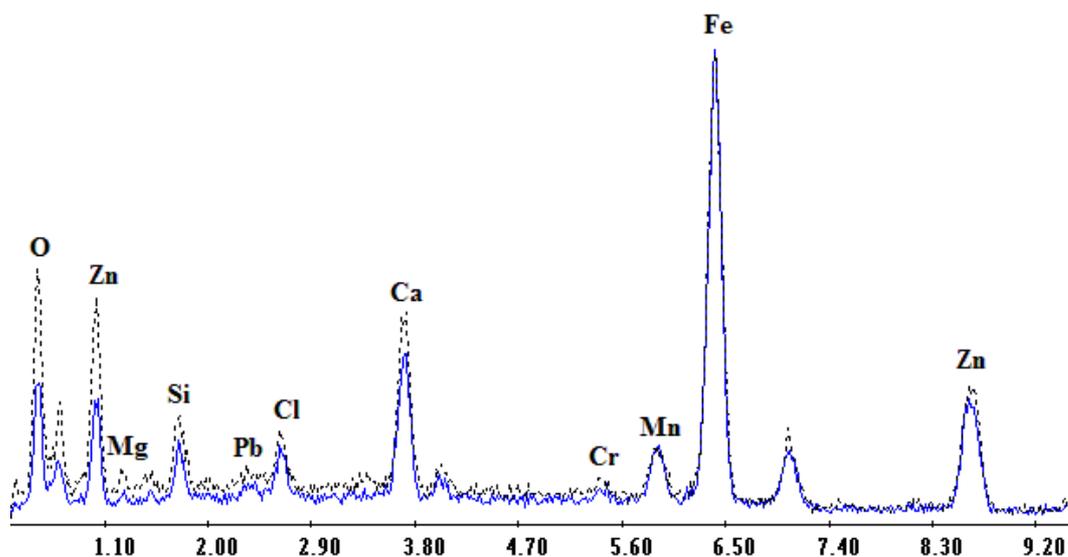


Grafico 4.4.1.4 Confronto spettri EDS dei residui solidi delle prove a 3M con ultrasuoni tra 60 °C e 80°C

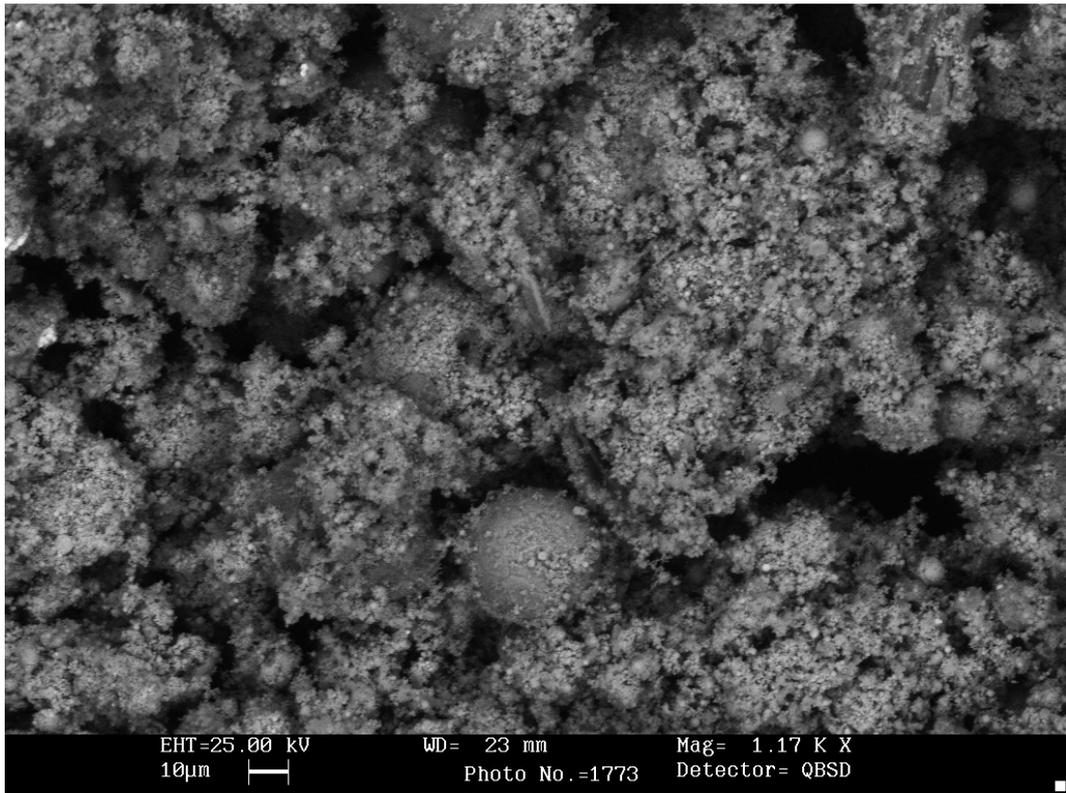


Figura 4.4.1.1 Immagine del residuo della polvere dopo il trattamento con la soluzione di cloruro di ammonio a 3M 60°C senza sonicazione

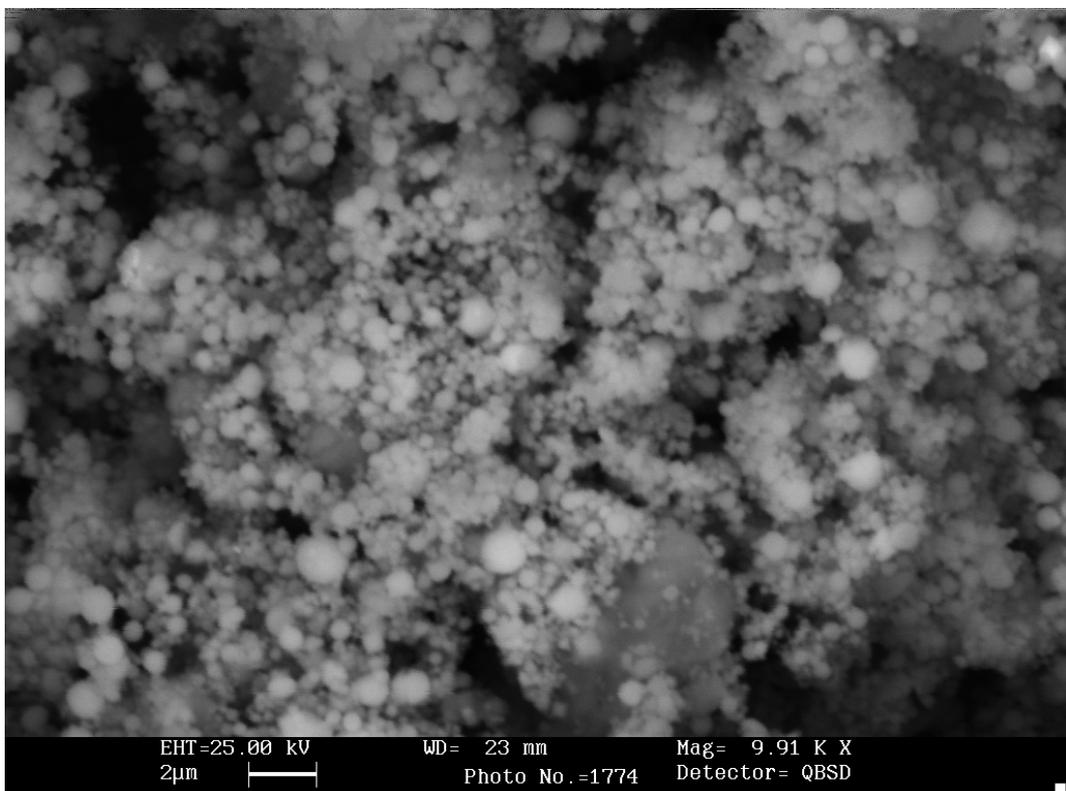


Figura 4.4.1.2 Immagine del residuo della polvere dopo il trattamento con la soluzione di cloruro di ammonio a 3M 60°C senza sonicazione

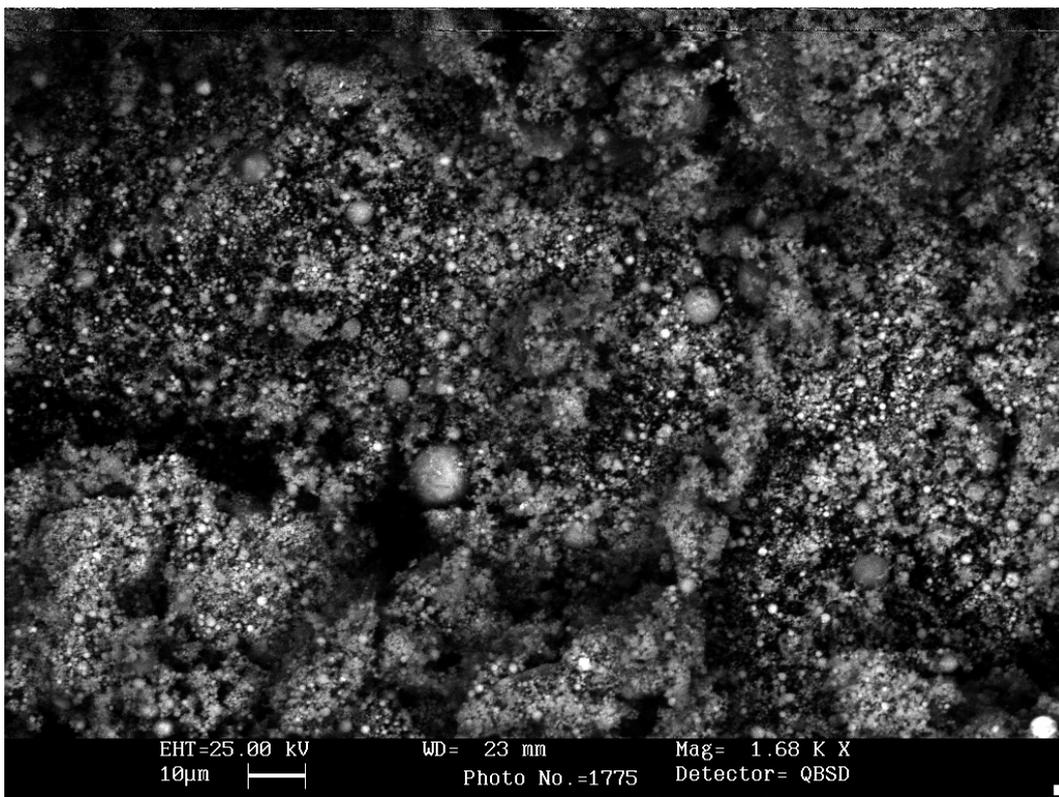


Figura 4.4.1.3 Immagine del residuo della polvere dopo il trattamento con la soluzione di cloruro di ammonio a 3M 60°C con sonicazione

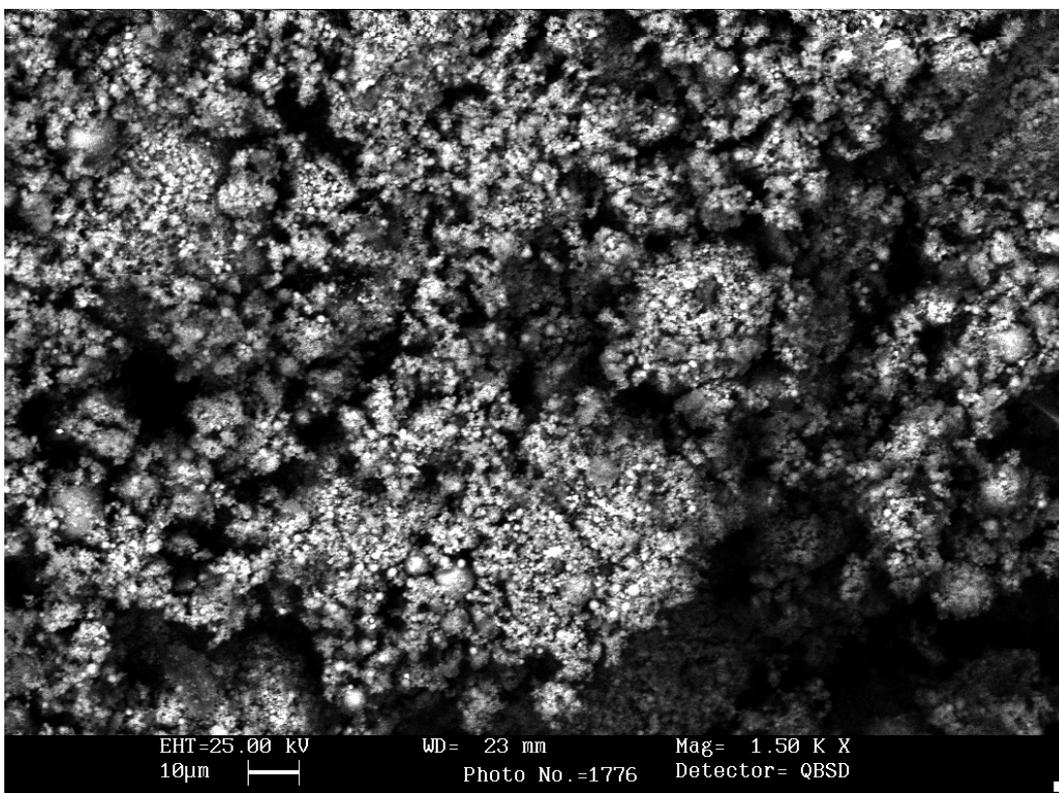


Figura 4.4.1.4 Immagine del residuo della polvere dopo il trattamento con la soluzione di cloruro di ammonio a 3M 80°C senza sonicazione

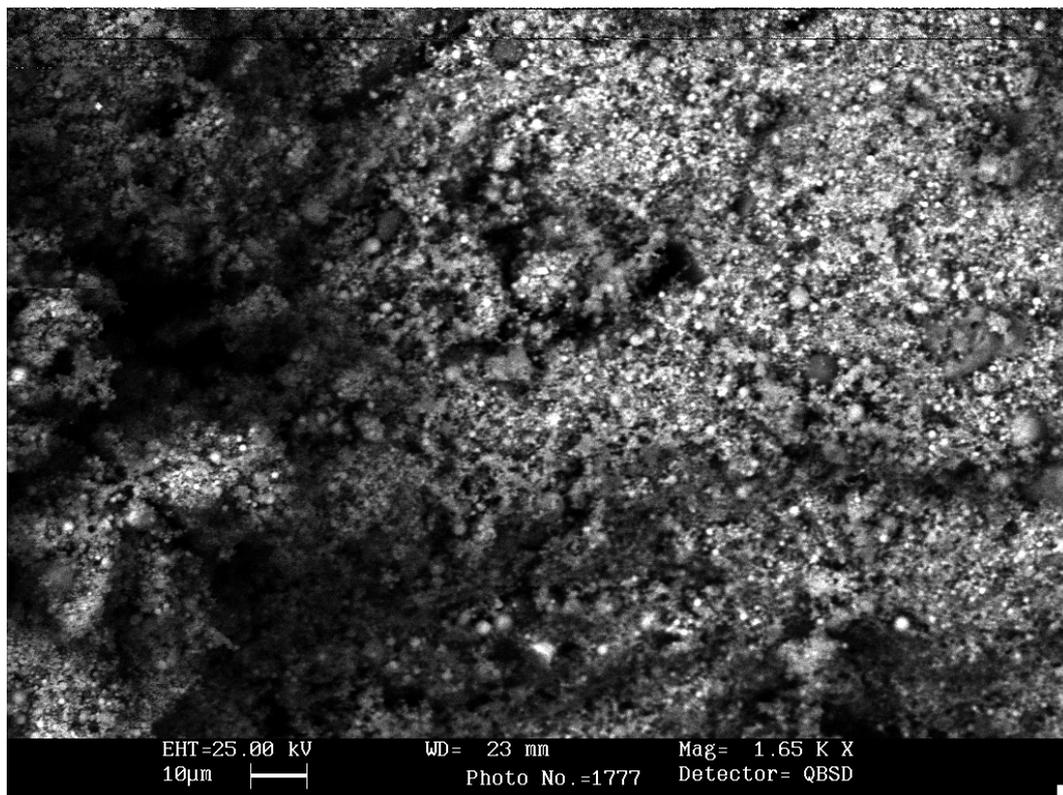


Figura 4.4.1.5 Immagine del residuo della polvere dopo il trattamento con la soluzione di cloruro di ammonio a 3M 80°C con sonicazione

Conducendo le prove in condizioni quattro molare si ha una migliore estrazione sia del ferro sia dello zinco rispetto alle prove precedenti svolte a molarità minore, come è ben evidenziato dal confronto degli spettri EDS dei residui solidi delle prove A8 e A1 riportato nel grafico 4.4.1.5.

Label A: 4M 80°C US (A8)

Label B: 2M 60°C NoUS (A1)

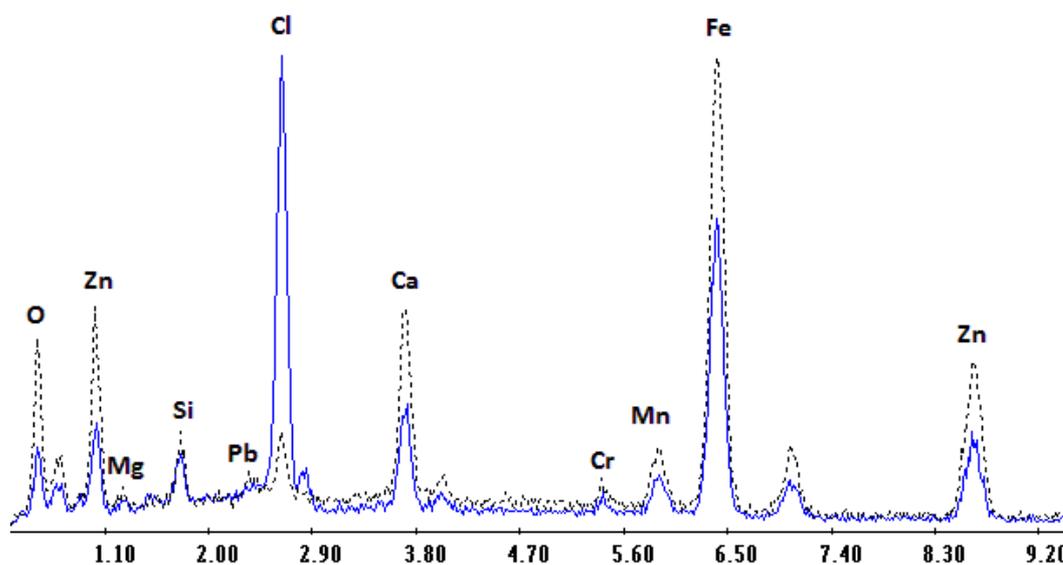


Grafico 4.4.1.5 Confronto degli spettri EDS dei residui solidi delle prove A1 e A8: in blu, la condizione più severa (A8): 4M a 80°C con ultrasuoni, mentre in nero la condizione meno grave (A1): 2M a 60°C senza ultrasuoni

Tuttavia, la maggiore estrazione che si raggiunge nella prova A8 è dovuta alla maggiore molarità della soluzione lisciviante e non all'azione degli ultrasuoni. È possibile, infatti, notare nei grafici 4.4.1.6 e 4.4.1.7 che, in condizioni quattro molare, l'utilizzo della sonicazione non porta a significativi miglioramenti.

Label A: 4M 60°C US (A6)

Label B: 4M 60°C NoUS (A5)

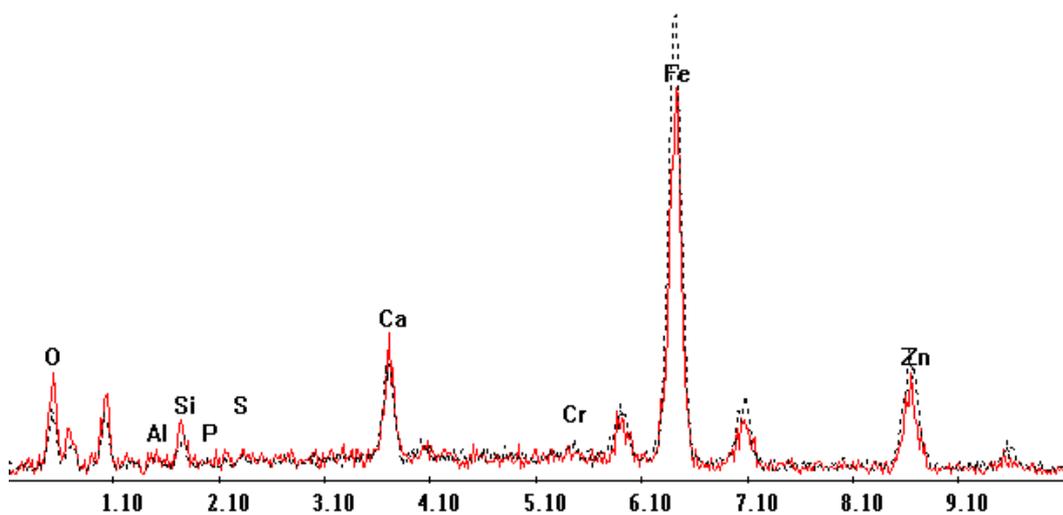


Grafico 4.4.1.6 Confronto spettri EDS dei residui solidi delle prove a 4M e 60°C

Label A: 4M 80°C NoUS (A7)

Label B: 4M 80°C US (A8)

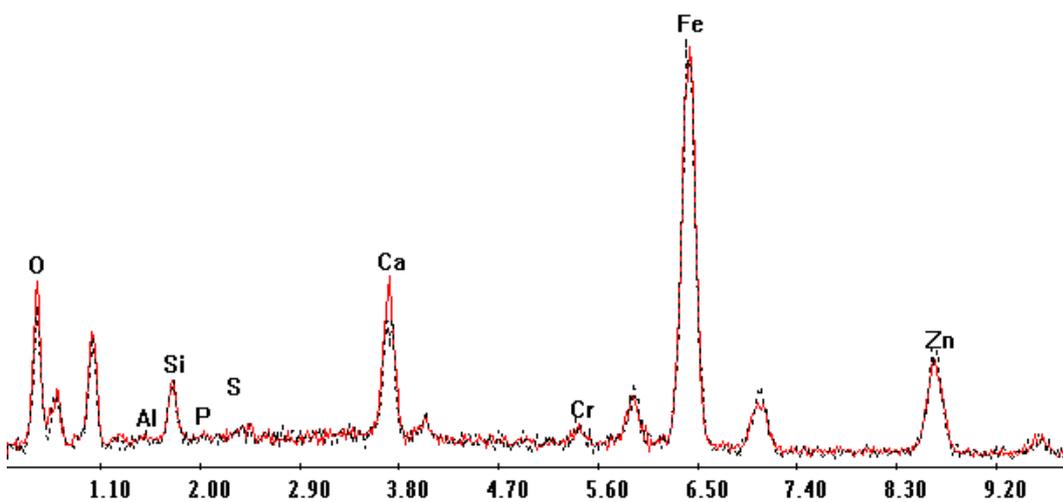


Grafico 4.4.1.7 Confronto spettri EDS dei residui solidi delle prove a 4M e 80°C

Nel grafico 4.4.1.8 sono confrontati gli spettri XRD delle prove A7 e A8, eseguite con una soluzione lisciviante 4M, con quello delle polveri di partenza evidenziando come il processo di leaching anche in queste condizioni porti all'estrazione dello zinco espresso come ossido ZnO, verificato dalla scomparsa dei picchi corrispondenti al ZnO. Il processo non riesce, invece, ad estrarre lo zinco sottoforma di zinco-ferrite che si mantiene inalterata anche nella prova A8 in cui si ha l'apporto dell'azione degli ultrasuoni.

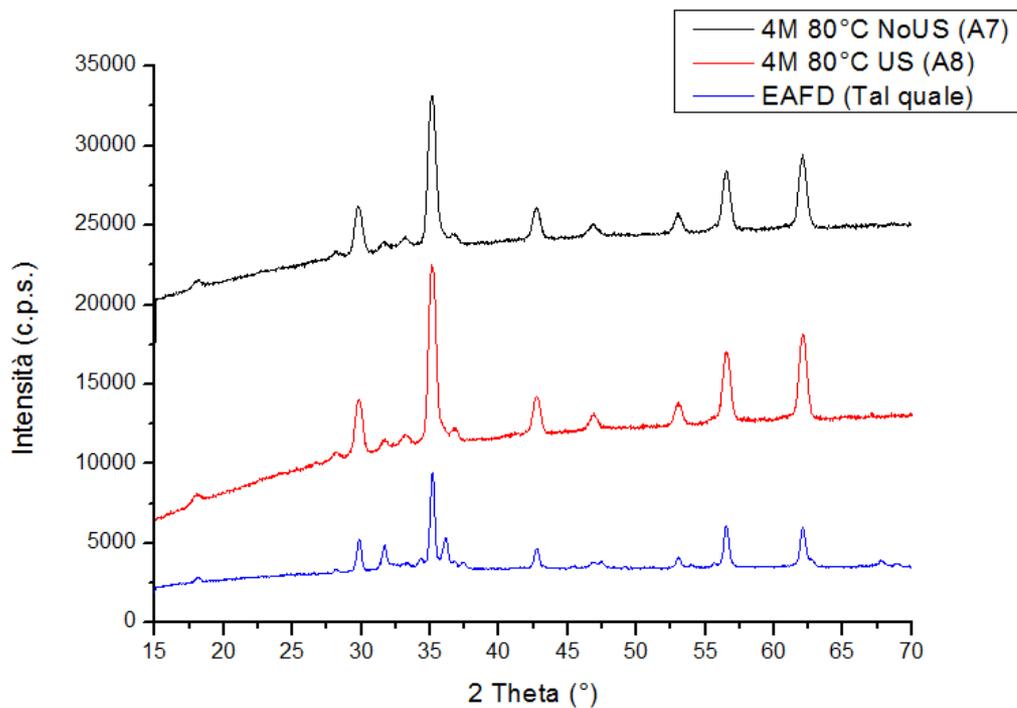


Grafico 4.4.1.8 Confronto degli spettri XRD delle prove a 4M, A7 e A8, e delle polveri EAFD

In figura 4.4.1.6 è rappresentata l'immagine del residuo solido della prova di leaching A7. In essa sono visibili le palline di zinco-ferrite; l'analisi EDS di queste è riportata nel grafico 4.4.1.9.

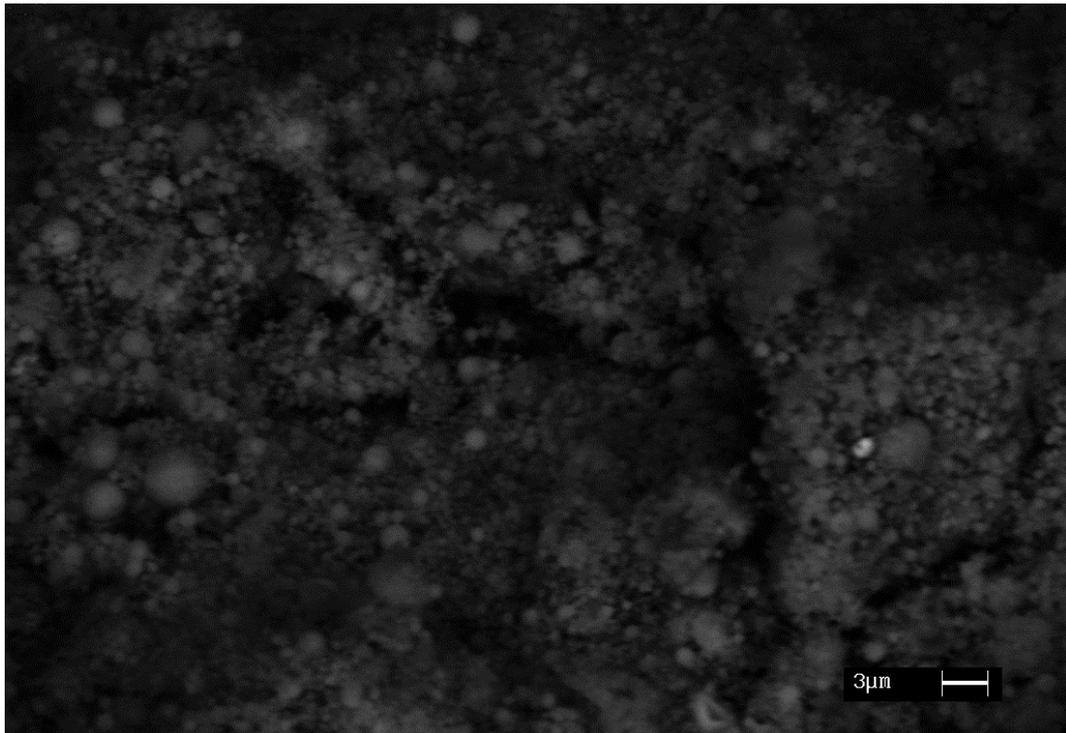


Figura 4.4.1.6 Rappresentazione del residuo solido ottenuto dopo il processo di lisciviazione A7 senza ultrasuoni. Sono visibili le palline di zinco-ferrite.

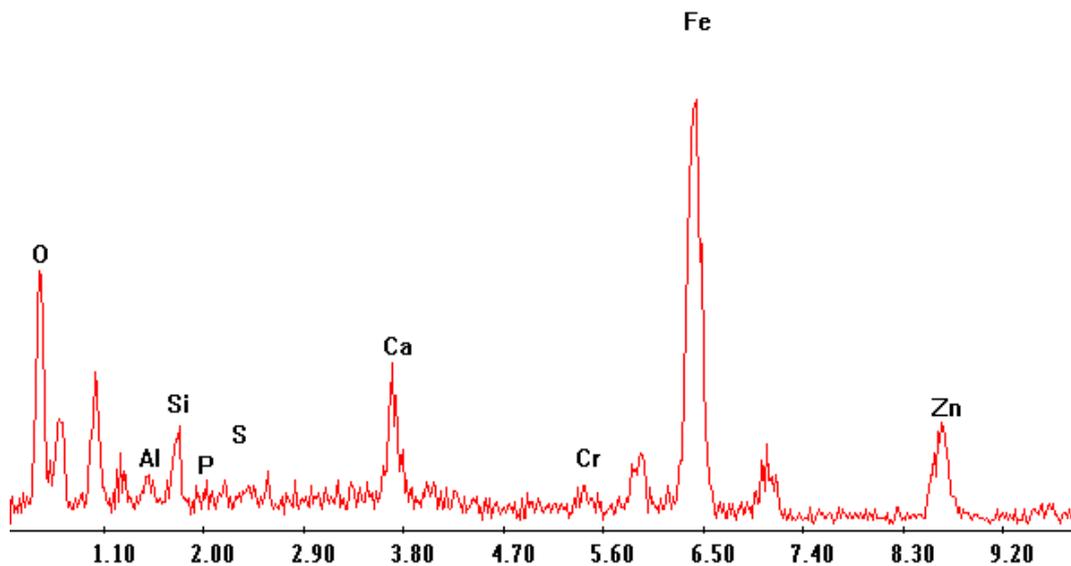


Grafico 4.4.1.9 Analisi EDS delle palline di zinco-ferrite visibili in figura 4.4.1.6

Infine, nel grafico 4.4.1.10 si riporta il confronto delle analisi EDS tra i residui della prova A8, quella eseguita nelle condizioni più severe e che ha permesso la maggiore estrazione, e le polveri EAFD iniziali.

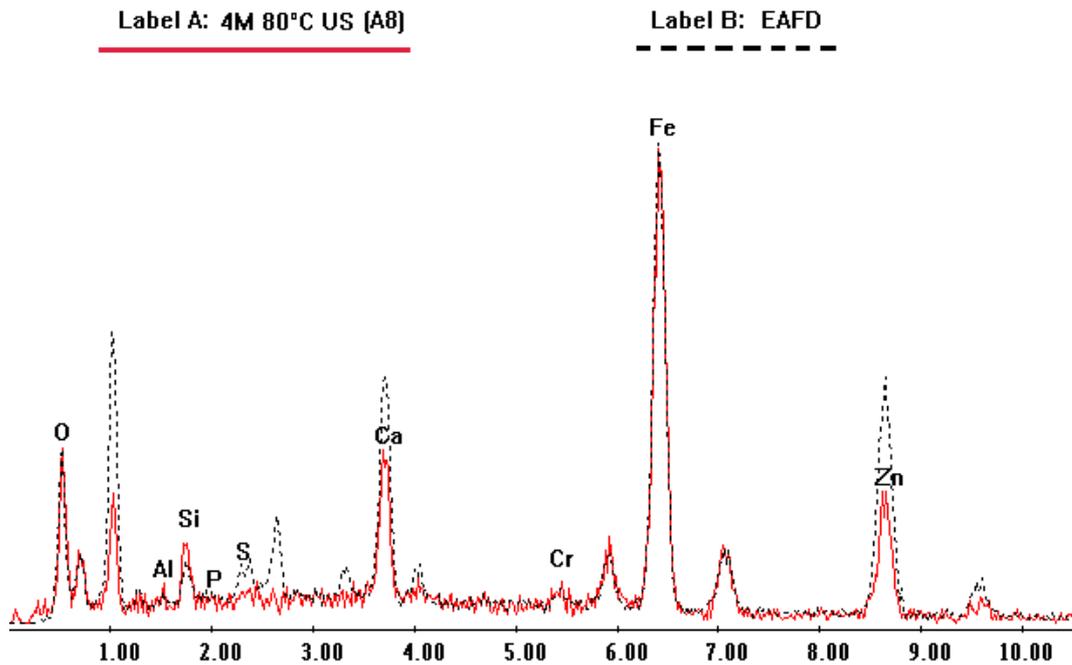


Grafico 4.4.1.10 Confronto delle analisi EDS tra il residuo solido della prova A8 (4M 80°C con ultrasuoni) e le EAFD.

Si osserva ancora una volta come l'attacco interessi solo lo zinco non estraendo, invece, il ferro.

4.4.1.1 Conclusioni Prove con Cloruro di Ammonio:

Nel caso delle lisciviazioni eseguite con la soluzione a base di cloruro di ammonio, dalla dinamica estrattiva osservata nelle prove eseguite si può dedurre che anche se le particelle di polvere vengono rotte dagli ultrasuoni e ridotte a dimensioni minori, condizione che teoricamente dovrebbe portare ad un miglioramento della lisciviazione, comunque l'estrazione del poco ferro e dello zinco è causata dal più forte attacco lisciviante dovuto alla maggiore molarità e non all'azione degli ultrasuoni. Questa tipologia di attacco non è, infatti, in grado di portare ad una significativa estrazione dello zinco e del ferro dalla zinco-ferrite consentendo l'estrazione dello solo zinco contenuto nelle EAFD come ZnO.

Di seguito le figure 4.4.1.7 e 4.4.1.8 confrontano le dimensioni delle particelle del residuo solido delle prove A5 e A6 mettendo in evidenza come gli ultrasuoni riescano a ridurre le dimensioni del particolato.

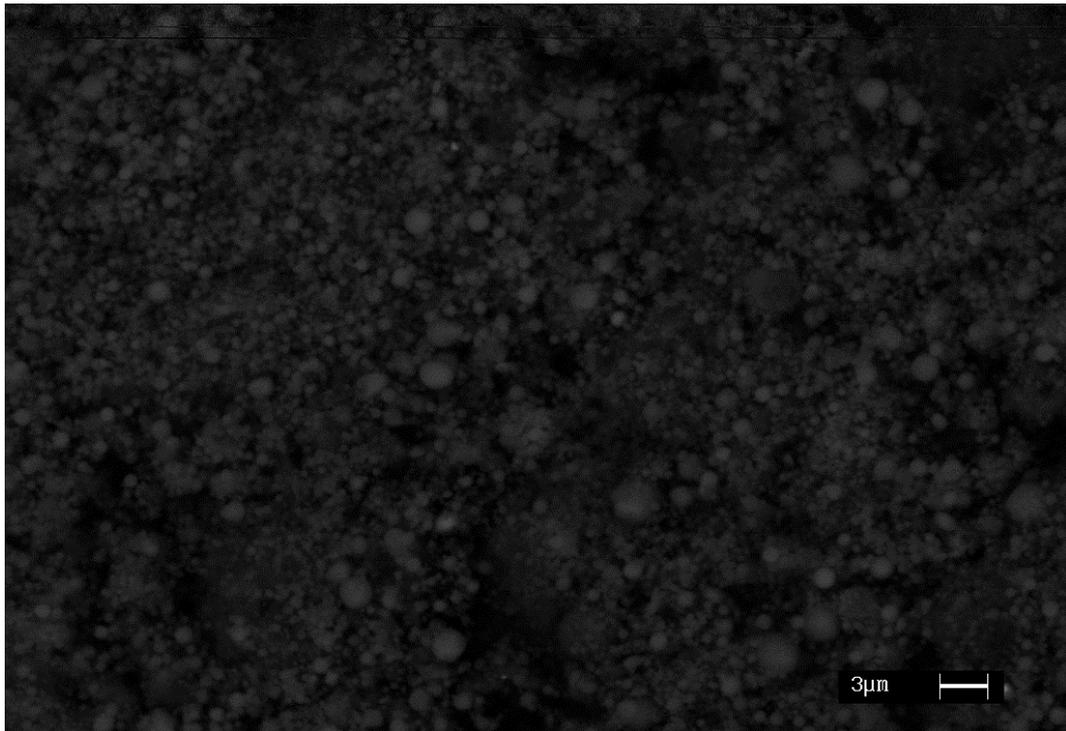


Figura 4.4.1.7 L'immagine fotografa le particelle de residuo solido dopo il processo di lisciviazione A5 in cui non è stata utilizzata la sonicazione.

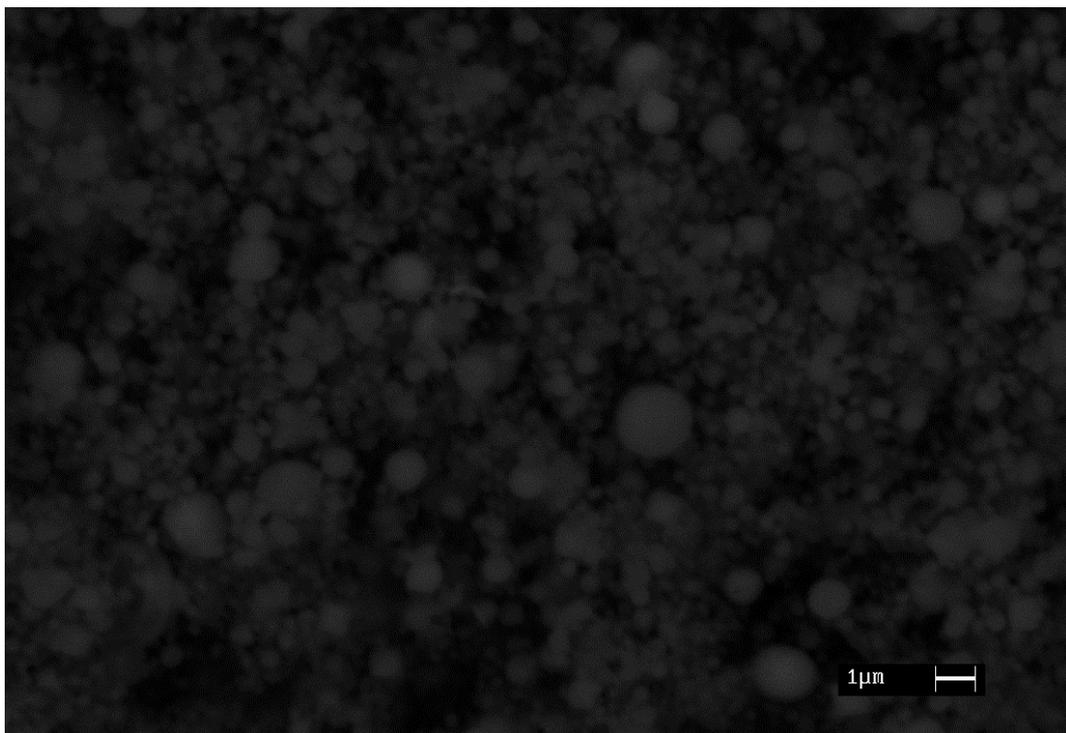


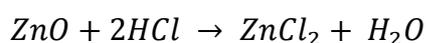
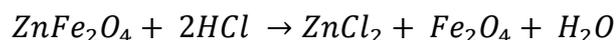
Figura 4.4.1.8 L'immagine fotografa le particelle de residuo solido dopo il processo di lisciviazione A6 in cui sono stati utilizzati gli ultrasuoni.

Il cloruro di ammonio, come sostanza lisciviante da adottare nel processo idrometallurgico in esame, risulta, quindi, non essere adatto non riuscendo ad attaccare la zinco-ferrite.

4.4.2 Prove con Acido Cloridrico

Nelle prove di lisciviazione realizzate con una soluzione di cloruro di ammonio come agente lisciviante non è stato possibile ottenere un'estrazione rilevante dello zinco dalla zinco-ferrite; quest'ultima rimane, infatti, inalterata nel residuo solido.

Con l'obiettivo, quindi, di riuscire ad attaccare anche la zinco-ferrite, sono state realizzate delle prove di lisciviazione con una soluzione di acido cloridrico. In seguito sono riportate le reazioni principali [17][18] che si verificano in seguito all'attacco:



Nella tabella 4.4.2 sottostante si riportano le prove di lisciviazione eseguite con soluzione lisciviante a base di acido cloridrico.

Campioni	Molarità	US	Temperatura [°C]	Tempo [h]	Vel. Agit. [giri/min]
C1	0,5	NO	60	1	500
C2	0,5	SI	60	1	500
C3	0,5	NO	80	1	500
C4	0,5	SI	80	1	500
C5	3	NO	80	1	500
C6	3	SI	80	1	500

Tabella 4.4.2 Prove di leaching su EAFD con acido cloridrico.

Dall'analisi delle prove C1, C2, C3 e C4 si rileva che, con soluzioni 0,5M e indipendentemente che la temperatura sia a 60 o 80°C, si ottiene la medesima estrazione dello zinco e del ferro e, quindi, non si osserva alcuna differenza tra l'utilizzo o meno della sonicazione, come riportato dai grafici 4.4.2.1, 4.4.2.2 e 4.4.2.3.

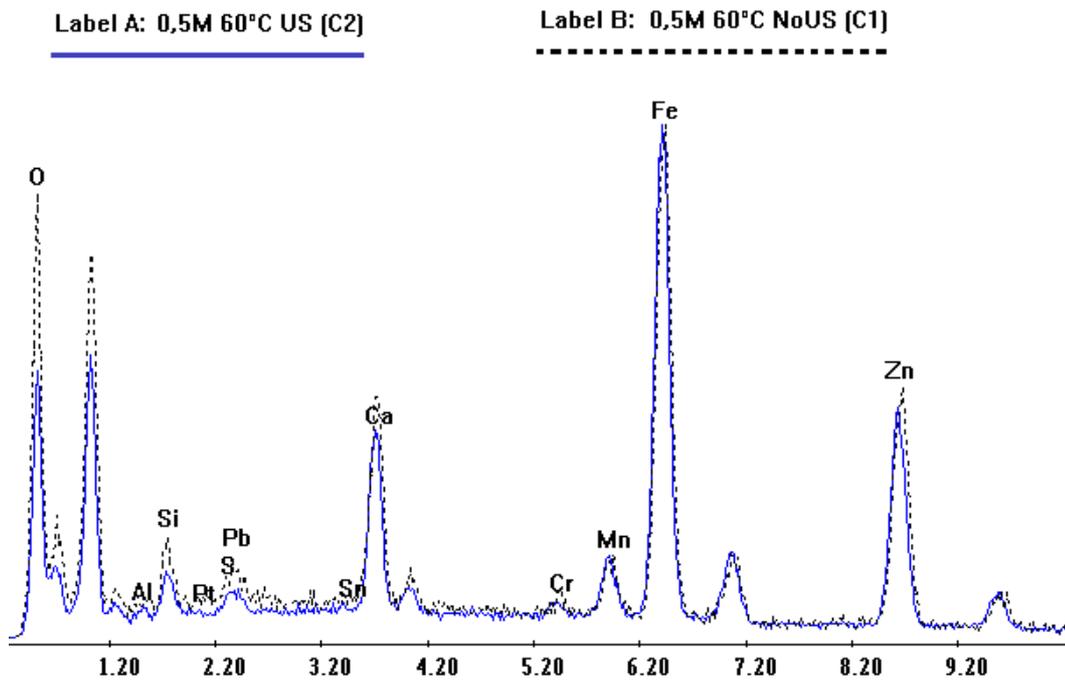


Figura 4.4.2.1 Confronto spettri EDS dei residui solidi delle prove a 0,5M e 60°C

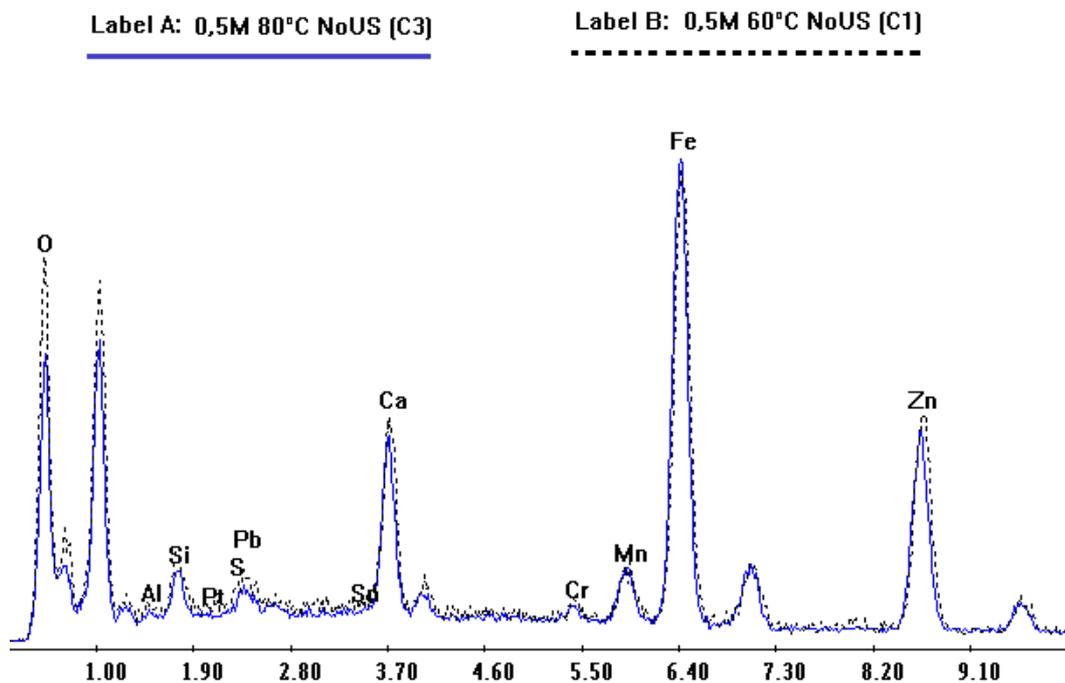


Grafico 4.4.2.2 Confronto spettri EDS dei residui solidi delle prove a 0,5M a 60°C [C1] e a 80°C [C3]

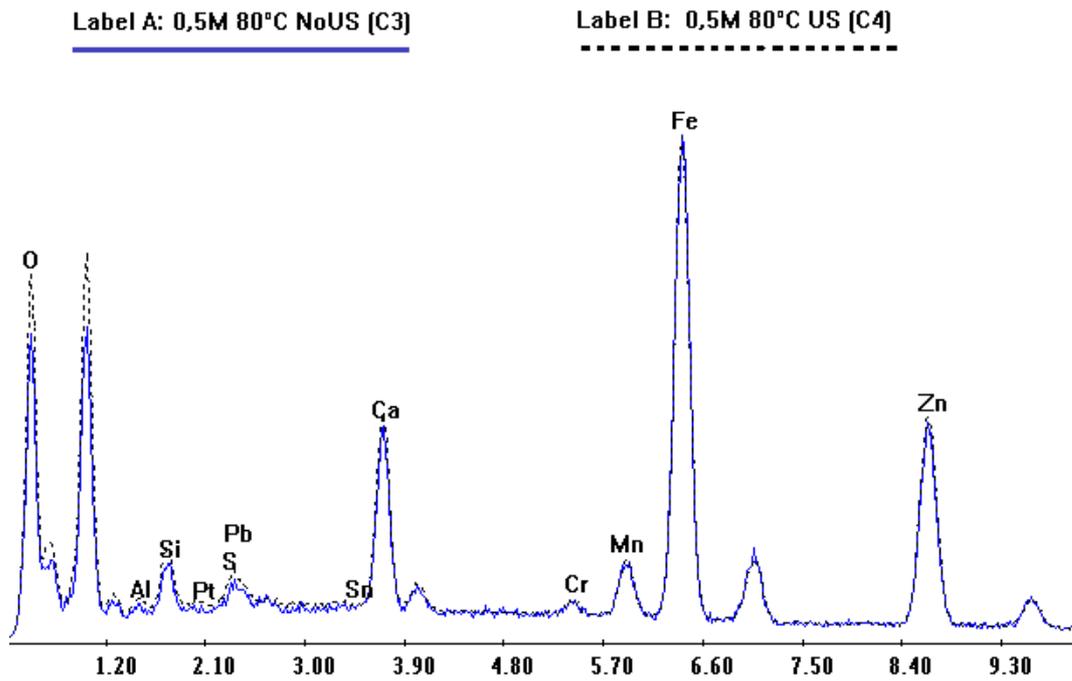


Grafico 4.4.2.3 Confronto spettri EDS dei residui solidi delle prove a 0,5M e 80°C

Confrontando, invece, le prove C3 e C5, grafico 4.4.2.4, entrambe eseguite a 80°C e senza l'utilizzo degli ultrasuoni, si osserva che l'aumento di acido cloridrico nella soluzione di attacco da 0,5 a 3 molare comporta un significativo miglioramento nell'estrazione dello zinco.

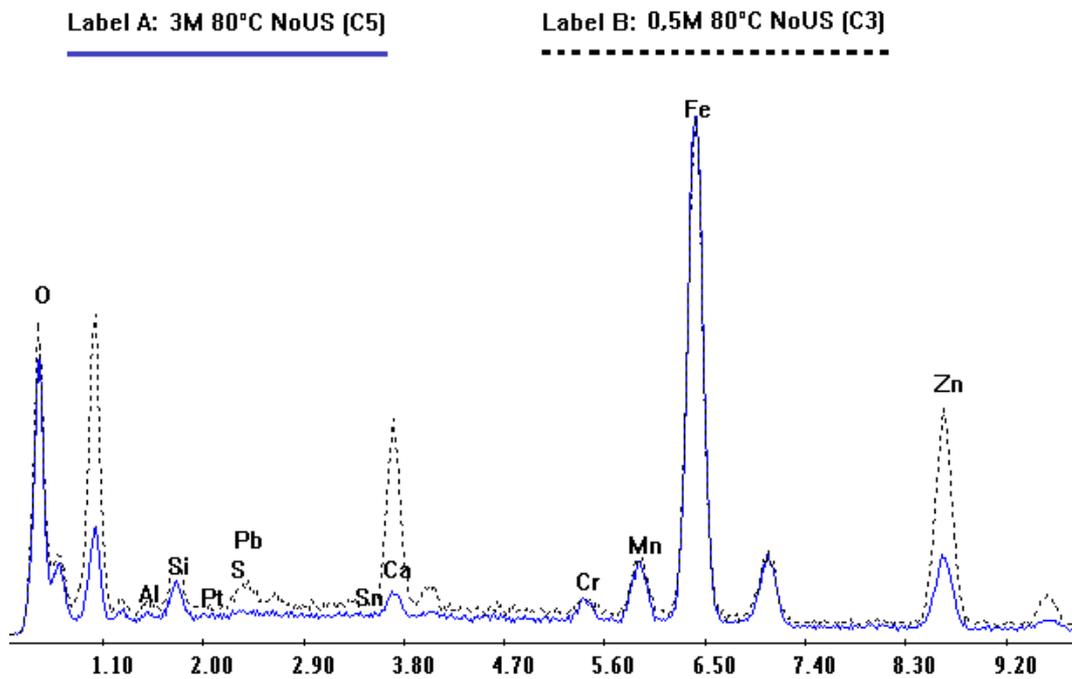


Grafico 4.4.2.4 Confronto tra gli spettri EDS dei residui solidi delle prove C3 e C5, entrambe a 80°C con US: si evidenzia il cambiamento della capacità estrattiva al variare della molarità della soluzione lisciviante.

Infine, si confrontano le analisi EDS e XRD svolte sui residui delle prove C5 e C6 riportate rispettivamente nei grafici 4.4.2.5, 4.4.2.6 e 4.4.2.7.

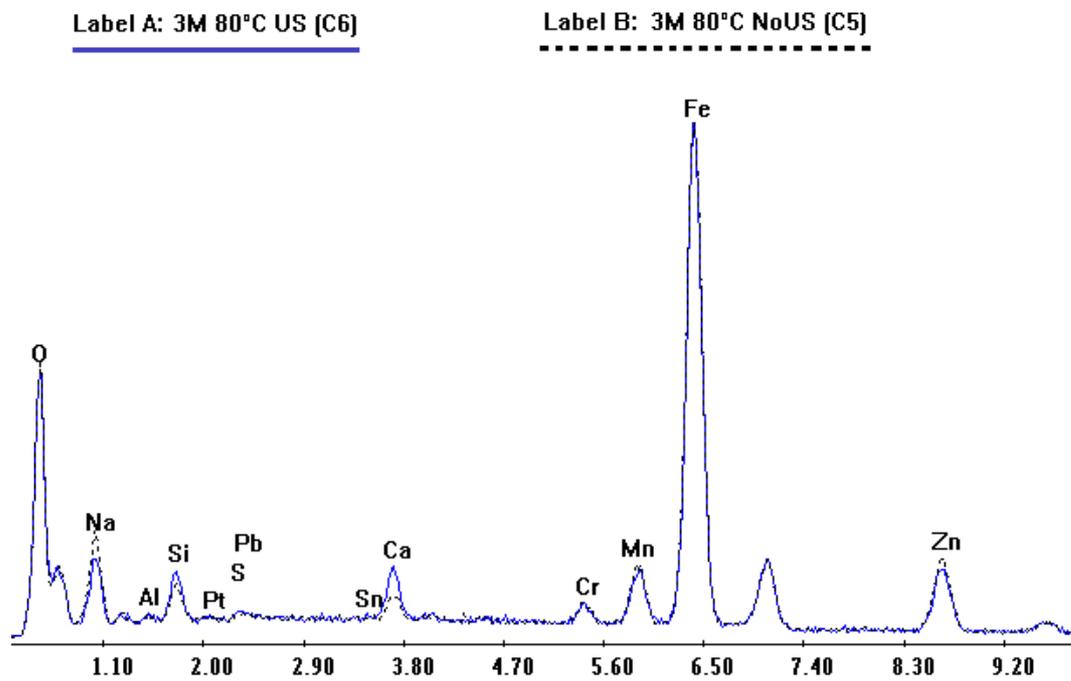


Grafico 4.4.2.5 Confronto spettri EDS dei residui solidi delle prove a 3M e 80°C.

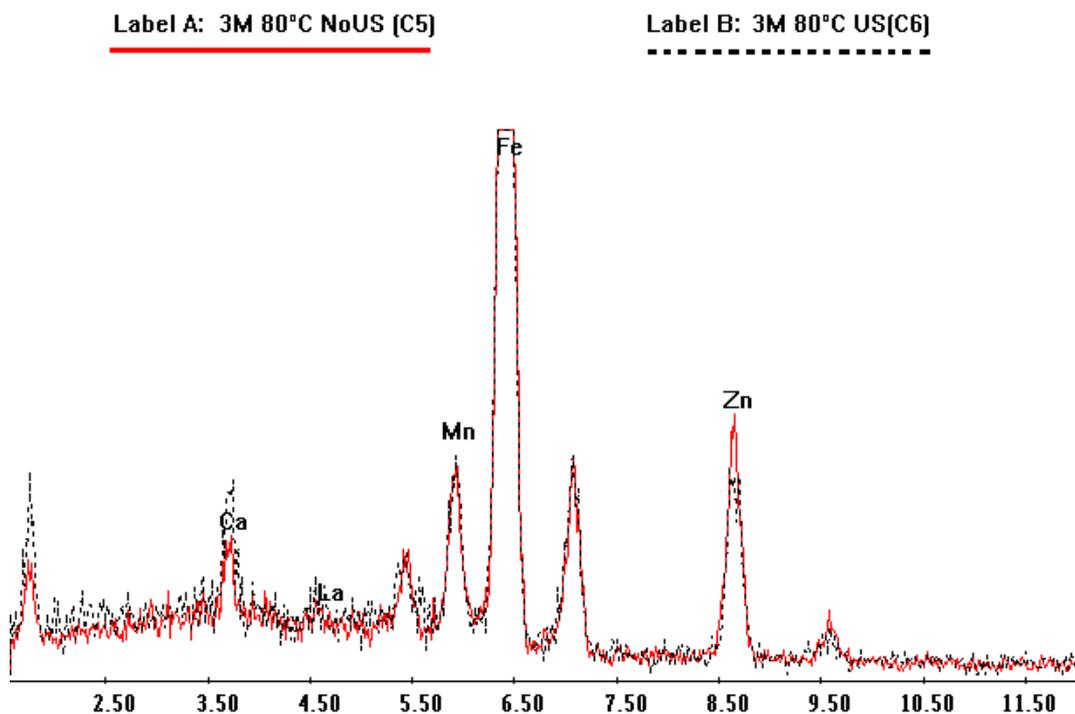


Grafico 4.4.2.6 Confronto spettri EDS dei residui solidi delle prove a 3M e 80°C. Zoom del picco caratteristico dello zinco.

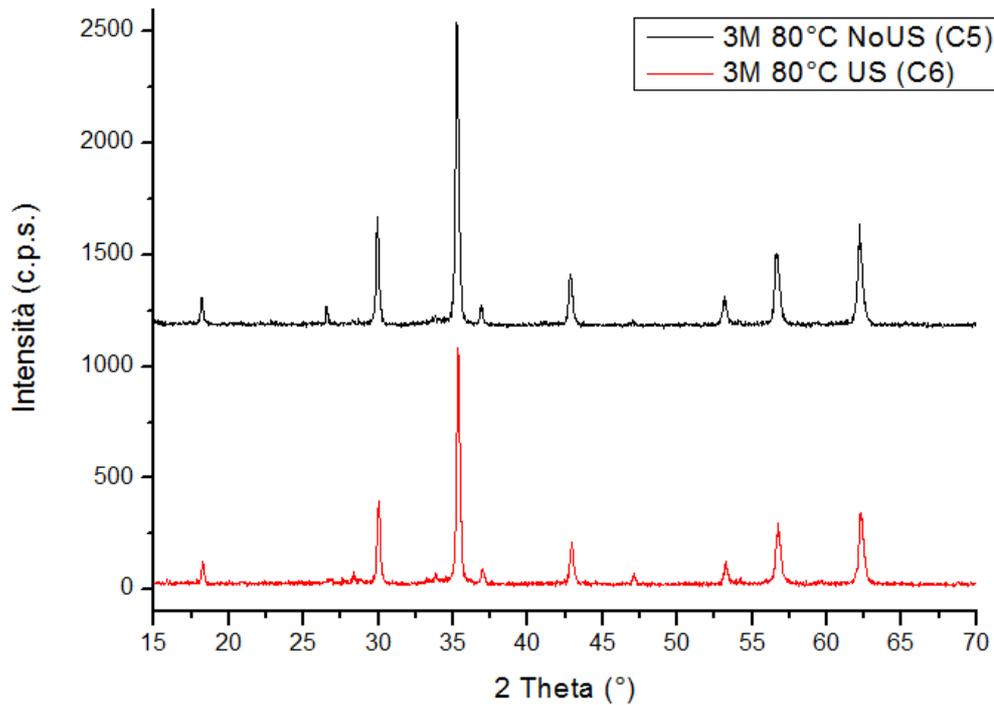


Grafico 4.4.2.7 Confronto spettri XRD dei residui solidi delle prove a 3M e 80°C.

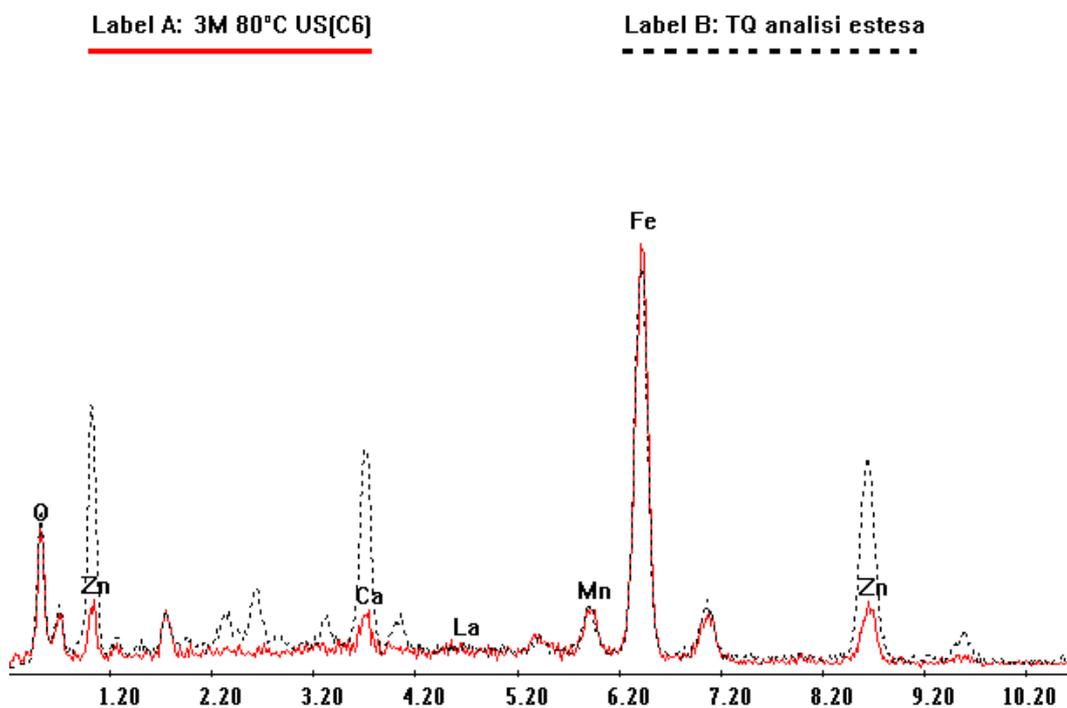


Grafico 4.4.2.8 Confronto delle analisi EDS del residuo solido della prova C6 e delle EAFD.

Dal confronto si osserva che la lisciviazione realizzata con la soluzione a base di HCl, anche nelle condizioni più severe, consente l'estrazione dello zinco lasciando pressoché immutato il contenuto di ferro. Ciò conferma ancora una volta come questa tipologia di attacco non riesca ad aggredire la zinco-ferrite.

4.4.2.1 Conclusioni Prove con Acido Cloridrico

L'acido cloridrico, con cui è stata realizzata la soluzione di attacco per il processo di leaching, esercita un'azione selettiva verso lo zinco in quanto all'aumentare della molarità della soluzione si ottiene un incremento della sua dissoluzione risultando, però, inefficace verso il ferro.

Inoltre, l'associazione dell'azione della sonicazione all'attacco con l'acido cloridrico permette un lieve miglioramento nell'estrazione solamente dello zinco. Infatti, anche nelle condizioni a maggiore concentrazione, l'attacco alla zinco-ferrite risulta essere ancora troppo debole sebbene il processo lisciviante venga affiancato dall'utilizzo degli ultrasuoni, non consentendo, così, una sufficiente estrazione del ferro.

Per questi motivi, l'acido cloridrico è inadatto per il processo idrometallurgico che si vuole realizzare.

4.4.3 Prove con Acido Solforico

Un possibile metodo idrometallurgico per la dissoluzione della zinco-ferrite è l'utilizzo di acido solforico concentrato che consente la quasi completa estrazione dello zinco, ma comporta anche la dissoluzione di altri elementi come, ad esempio, il ferro. Una lisciviazione con acido solforico diluito, invece, riduce la dissoluzione del ferro ma non permette una buona estrazione dello zinco. Bisogna, dunque, ricercare la corretta molarità della soluzione di acido solforico con la giusta combinazione dei vari parametri di processo come la temperatura e con l'implementazione di specifiche soluzioni come l'uso degli ultrasuoni.

Parametri costanti di lisciviazione:

- Soluzione acquosa di cloruro di ammonio: 200 ml
- Polvere di eaf: 20 g
- Pulp density: 10%
- Velocità di agitazione: 500 giri/min

Parametri variabili di lisciviazione:

- Molarità: 1.5, 2 M
- Con ultrasuoni, Senza ultrasuoni
- Temperatura: 60, 80 °C

A differenza delle prove eseguite in precedenza, il tempo di lisciviazione è stato modificato da prova a prova con l'obiettivo di verificare e determinare possibili variazioni nella dinamica di estrazione.

Altra diversità rispetto ai casi precedenti è che al termine del trattamento di leaching, per tutte le prove, la separazione solido/liquido è avvenuta per centrifugazione con le modalità riportate in precedenza. Una volta separate le due fasi, i residui solidi, prima di essere analizzati, sono stati sottoposti ad un processo di lavaggio. Il residuo di lisciviazione secco è stato tritato con un mortaio e ridotto nuovamente a polvere. Quest'ultima è stata posta su un filtro Millipore, con porosità di 0,45 μm , all'interno del porta-filtro posto su una beuta a sua volta collegata con una pompa da vuoto. Sul residuo è stata versata dell'acqua distillata a 80°C e contemporaneamente si è filtrata la soluzione così formata.

Il residuo lavato ed essiccato e la fase liquida, ottenuti dal processo di lisciviazione, sono stati poi analizzati.

Le prove eseguite con le corrispondenti condizioni di processo sono riportate nella tabella 4.4.3.1 sottostante.

Campioni	Molarità	US	Temperatura [°C]	Tempo [h]	Vel. Agit. [giri/min]
D1	1,5	NO	60	1	500
D2	1,5	SI	60	1	500
D3	1,5	NO	80	1	500
D4	1,5	SI	80	1	500
D5	2	NO	80	2	500
D6	2	SI	80	2	500
R	2	NO	80	6	500
S	2	SI	80	8	500
T	2	NO	60	8	500
A15	1	NO	80	1	500

Tabella 4.4.3.1 Prove di leaching su EAFD con acido solforico

Le molarità scelte per la realizzazione di queste prove sono state selezionate basandosi su articoli e lavori compiuti in precedenza [19].

Nei grafici sotto 4.4.3.1, 4.4.3.2 e 4.4.3.3 sono riportati rispettivamente i confronti dei risultati delle analisi quantitative realizzate con l'EDS sui residui solidi di lisciviazione delle prove D2 - D1, D3 - D4 e D6 - D5.

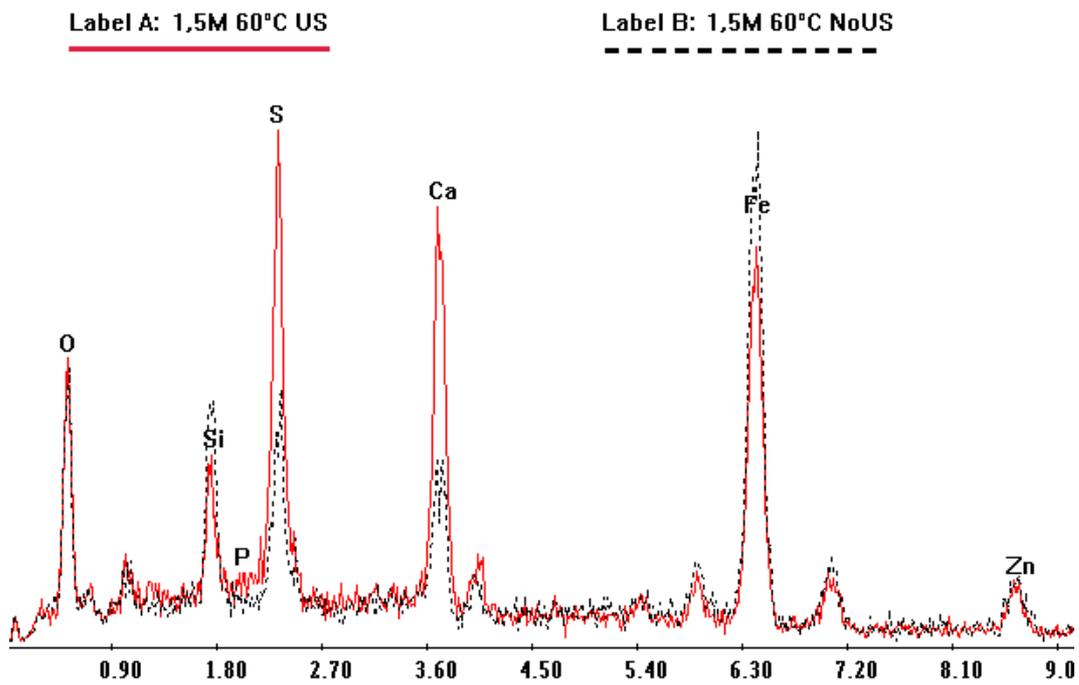


Grafico 4.4.3.1 Confronto analisi quantitative EDS dei residui solidi delle prove D2 - D1

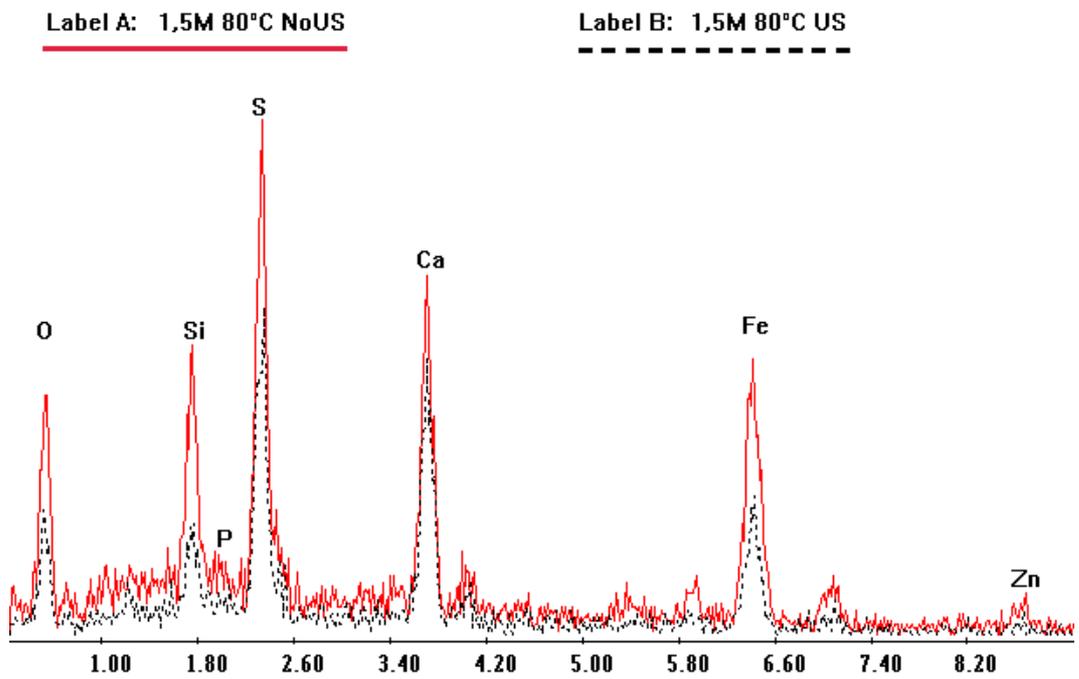


Grafico 4.4.3.2 Confronto analisi quantitative EDS dei residui solidi delle prove D3 - D4

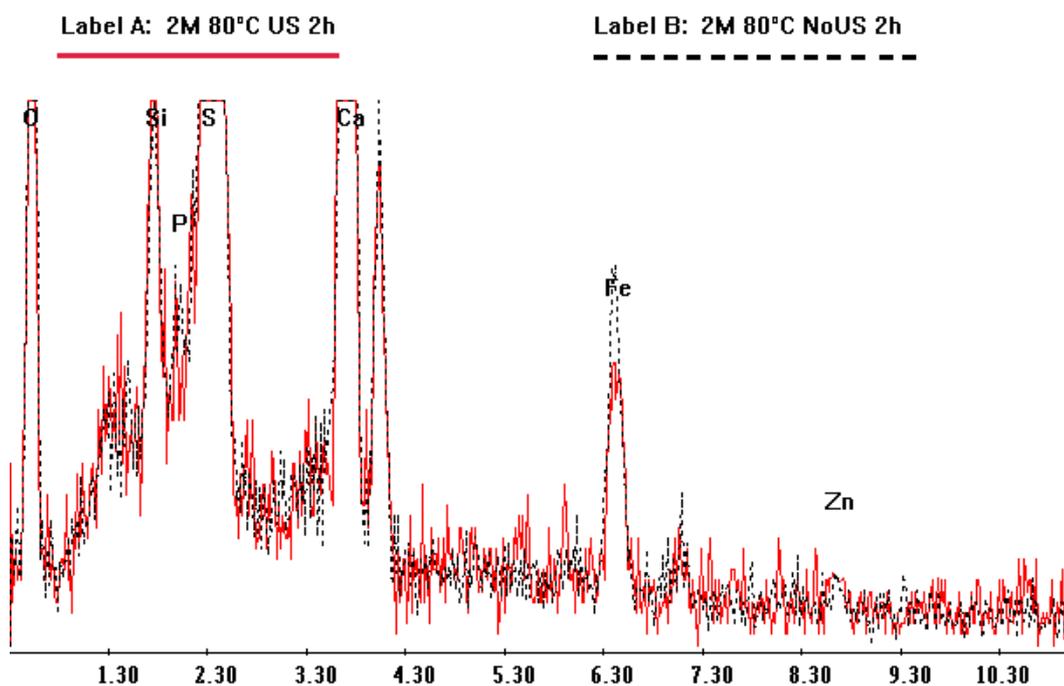


Grafico 4.4.3.3 Confronto analisi quantitative EDS dei residui solidi delle prove D6 - D5

Dalle analisi si deduce come con delle soluzioni liscivianti sia 1,5 sia 2 molare, l'applicazione degli ultrasuoni comporta un decisivo miglioramento nell'estrazione del ferro dall'EAFD come è visibile, in tutti e tre i grafici, dalla minore concentrazione di ferro presente nel residuo di lisciviazione delle prove realizzate con ultrasuoni rispetto a quella delle prove eseguite senza sonicazione.

L'estrazione dello zinco, invece, non rileva evidenti incrementi con l'uso degli ultrasuoni probabilmente per la già sua significativa estrazione che si realizza con il solo attacco della soluzione nelle condizioni riportate. Infatti, nel grafico 4.4.3.3 dall'assenza del picco caratteristico dello zinco è evidente come con una soluzione liscivante di acido solforico 2 molare a 80°C si raggiunga la quasi completa estrazione dello zinco dall'EAFD.

Infine, nei grafici 4.4.3.4 e 4.4.3.5 si riportano rispettivamente il confronto delle analisi EDS e XRD tra il residuo solido della prova D6 e le EAFD.

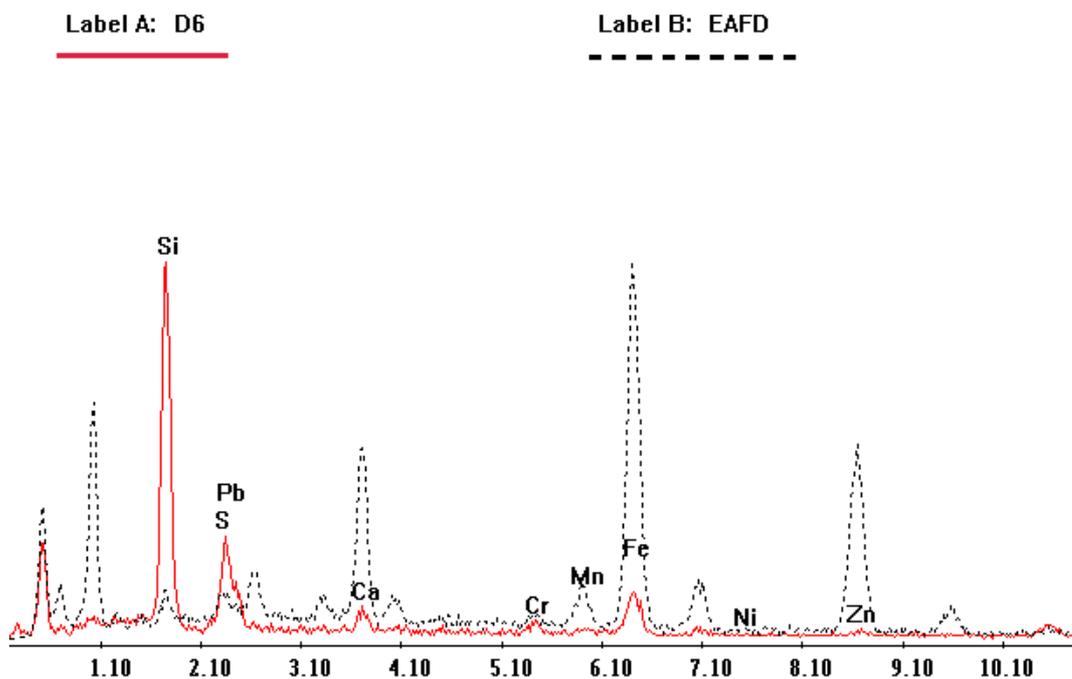


Grafico 4.4.3.4 Confronto delle analisi quantitative EDS tra il residuo solido della prova D6 e le EAFD.

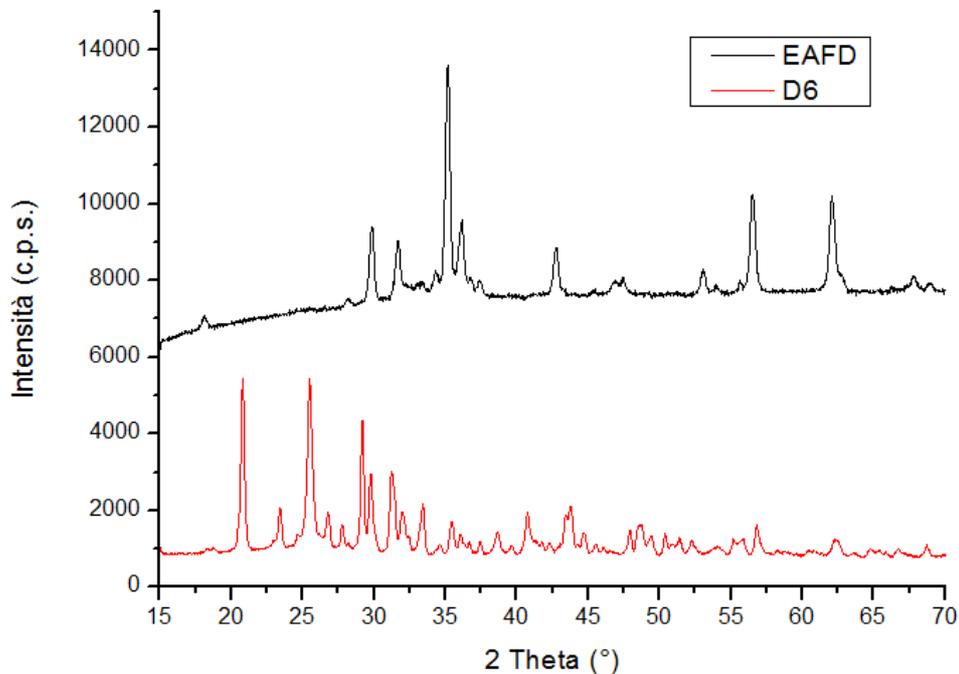


Grafico 4.4.3.5 Confronto delle analisi XRD tra il residuo solido della prova D6 e le EAFD.

Nel grafico 4.4.3.4 si osserva l'elevata estrazione raggiunta di ferro e zinco. Questi risultati sono confermati dalla mancanza dei picchi caratteristici dell'ossido di zinco, dell'ossido di

ferro e della zinco-ferrite nel grafico 4.4.3.5. I nuovi picchi presenti nello spettro XRD del residuo della prova D6 sono relativi ai solfati di calcio e di piombo che si sono formati durante il leaching.

4.4.3.1 Conclusioni Prove con Acido Solforico

L'acido solforico, come sostanza lisciviante, consente la realizzazione del processo di leaching voluto soddisfacendo ai requisiti richiesti. Esso, infatti, se in concentrazione opportuna, come verificato per esempio nella prova D6, permette il raggiungimento di una elevata estrazione del ferro e la contemporanea quasi totale estrazione dello zinco. Ciò significa che con l'acido solforico, a differenza delle altre sostanze studiate, è possibile attaccare anche la zinco-ferrite estraendo i suoi costituenti.

Inoltre, si è rilevato che l'associazione della sonicazione al processo di lisciviazione consente di ottenere un significativo incremento dell'efficienza estrattiva dei due metalli di interesse.

L'acido solforico si dimostra essere la scelta più corretta per la realizzazione del processo idrometallurgico di questo lavoro.

4.5 PROVE DI PRECIPITAZIONE

La prima parte del lavoro sulla fase di precipitazione è stata dedicata all'individuazione del valore di pH che porta alla precipitazione del ferro al variare della molarità della soluzione considerata e alla successiva caratterizzazione con il SEM-EDS dei precipitati ottenuti.

La ricerca dell'intervallo del pH ottimale per le soluzioni di lisciviazione con acido solforico con molarità 2 è stata eseguita utilizzando come riferimento la soluzione della prova "T".

L'andamento del pH al variare del contenuto in ammoniaca introdotto per la prova T è riportato nella tabella 4.5.1.

Prova	NH₃ [ml]	pH	PRECIPITATO
-	0,7	2,5	No
-	0,8	2,5	No
-	0,9	3	No
E3	0,95	3,5	Sì
-	1,0	4	Sì
E2	1,1	4	Sì
E1	1,2	4,5	Sì

Tabella 4.5.1 Valori del pH al variare del volume di ammoniaca introdotto nella soluzione della prova T 2 molare

Inoltre, in tabella 4.5.1 è riportata anche l'indicazione sulla formazione o meno di un precipitato in corrispondenza a un determinato valore di pH.

Dall'osservazione diretta dei campioni, è possibile osservare come il precipitato si formi solo nelle prove nelle quali i valori di pH sono maggiori o uguali a 3,5 e, quindi, la caratterizzazione dei precipitati è avvenuta per le prove E1, E2, E3.

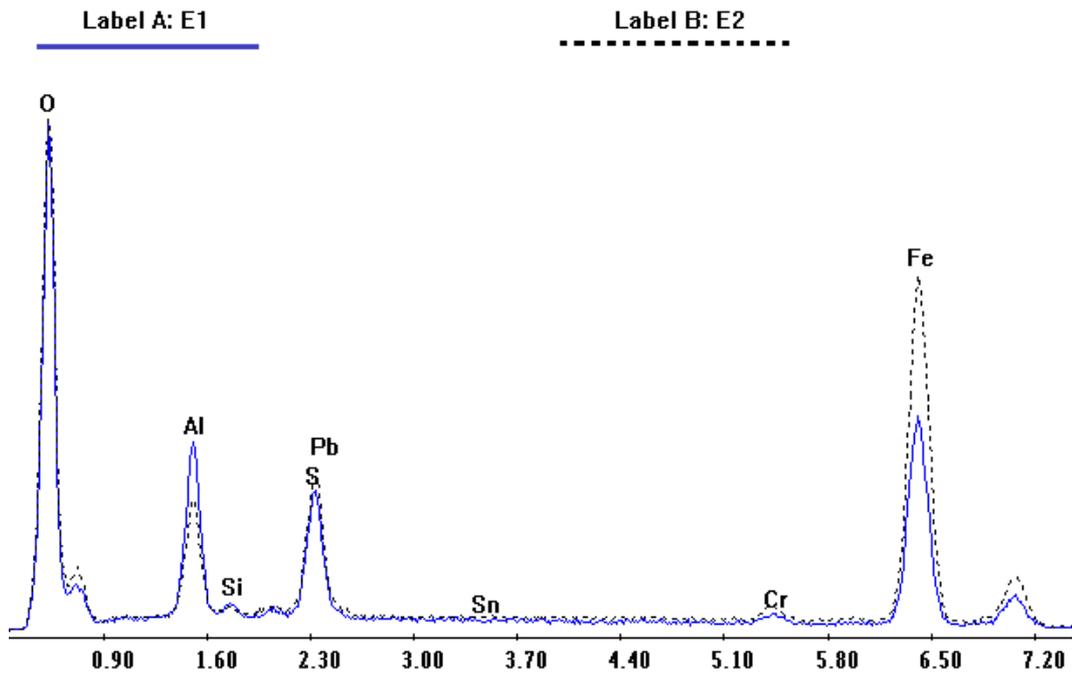


Grafico 4.5.1 Confronto delle analisi EDS dei precipitati a diversi pH tra le prove E1 e E2

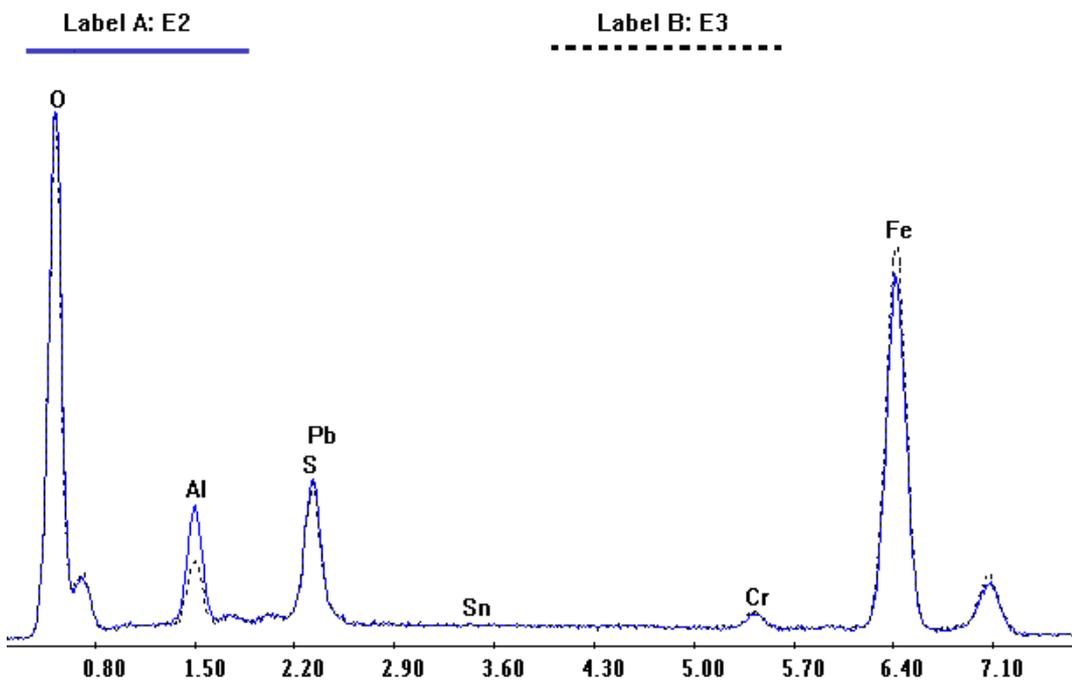


Grafico 4.5.2 Confronto delle analisi EDS dei precipitati a diversi pH tra le prove E2 e E3

Dai grafici 4.5.1 e 4.5.2, ottenuti dalle analisi nelle quali si confrontano i tre campioni tra loro, si deduce che tutti e tre i precipitati E1, E2, E3 contengono ferro, mentre non vi è alcuna traccia dello zinco che è, quindi, rimasto in soluzione. Inoltre, si osserva che la massima precipitazione del ferro è raggiunta in corrispondenza del valore di pH di 3,5 ovvero nella prova E3, mentre per valori superiori e crescenti il contenuto di ferro nel precipitato diminuisce.

La ricerca dell'intervallo di pH per le soluzioni di lisciviazione con acido solforico 1 molare è stata eseguita utilizzando come riferimento la soluzione della prova "A15". In tabella 4.5.2 è riportato l'andamento del pH al variare del contenuto di ammoniaca introdotto.

Prova	NH₃ [ml]	pH	PRECIPITATO
-	0,8	2,5	No
-	0,9	2,5 – 3	No
-	1,0	3	No
E4	1,1	3	Sì
E5	1,2	3,5	Sì
E6	1,25	5	Sì
-	1,3	5-5,5	Sì
E7	1,35	5,5	Sì

Tabella 4.5.2 Valori del pH al variare del volume di ammoniaca introdotto nella soluzione della prova A15 1 molare

Le prove che hanno prodotto dei precipitati sono quelle che nelle quali è stato raggiunto un valore di pH uguale o superiore a 3. Sono stati, quindi, presi in considerazione i campioni E4, E5, E6, E7.

Dallo studio dei dati delle analisi si ottiene che in tutti i vari campioni è precipitato ferro, tuttavia, risulta particolarmente evidente come nella prova E7, nella quale il pH è di 5,5, sia presente anche dello zinco.

Concentrando, di conseguenza, l'attenzione sulle sole prove E4, E5 e E6, dal loro confronto si osserva che il campione ottenuto con pH 3,5 contiene una maggiore quantità di ferro, mentre non si rileva alcuna significativa differenza tra le prove E5 e E6.

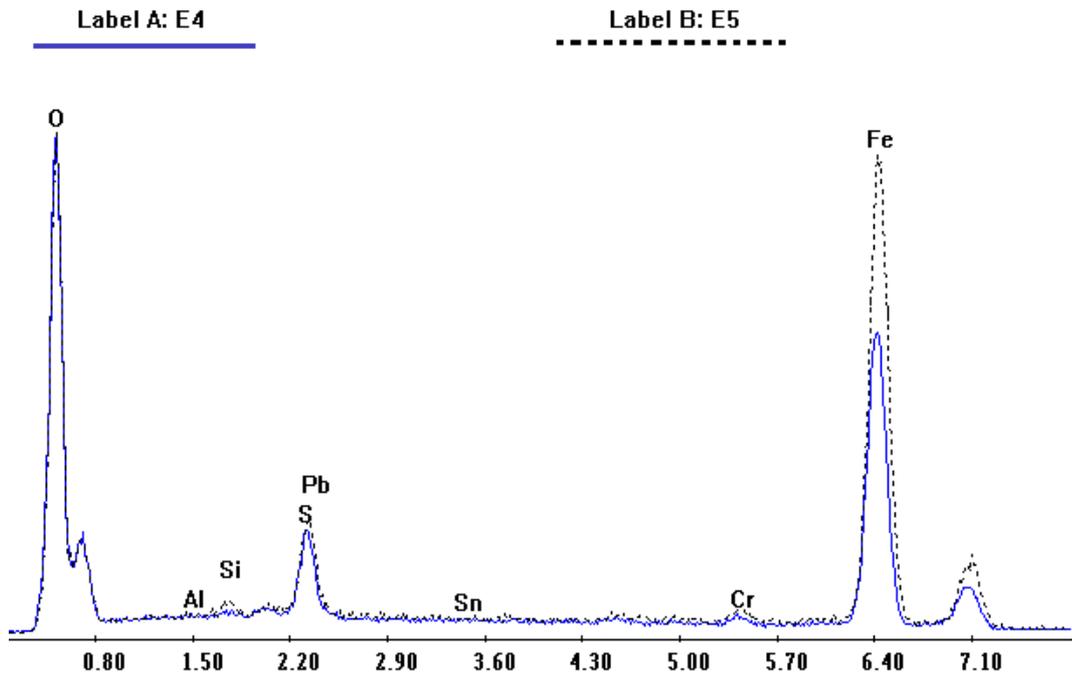


Grafico 4.4.3 Confronto delle analisi EDS dei precipitati a diversi pH tra le prove E4 e E5

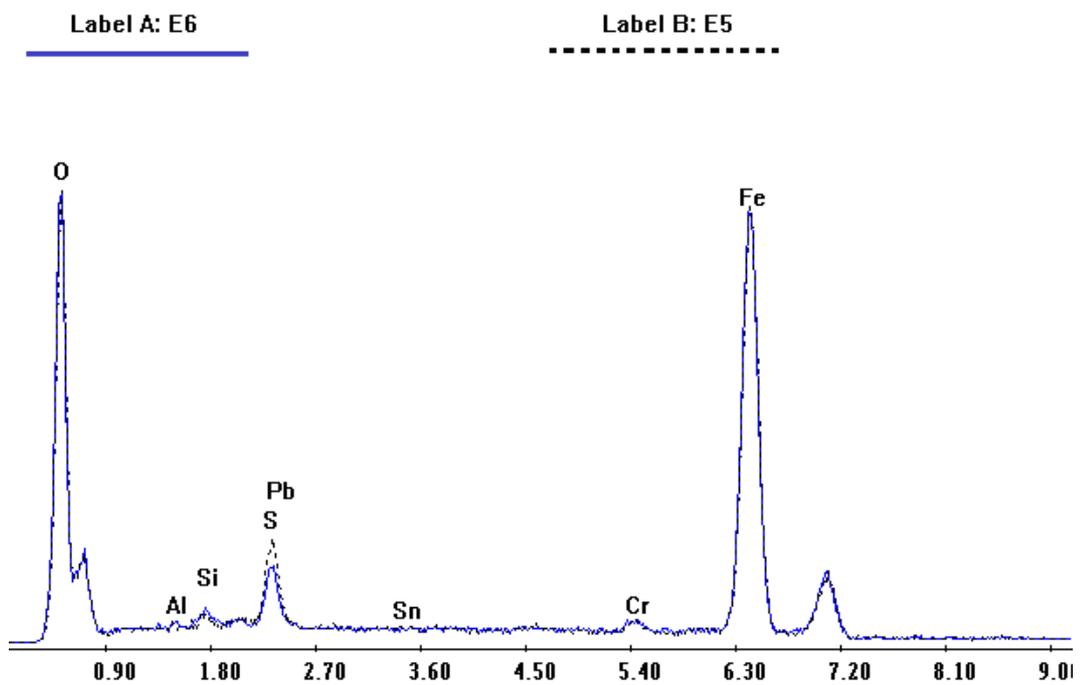


Grafico 4.4.4 Confronto delle analisi EDS dei precipitati a diversi pH tra le prove E6 e E5

Label A: E7

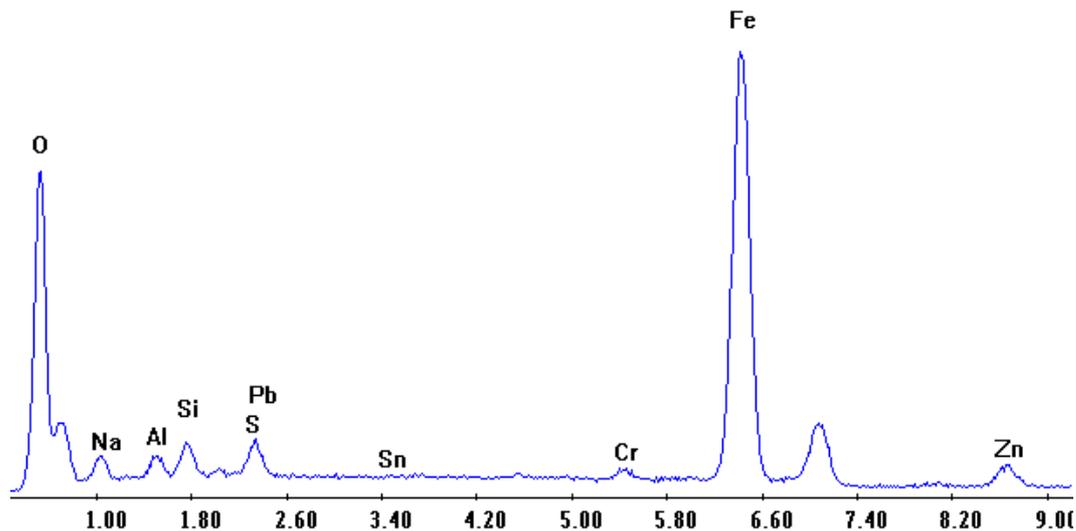


Grafico 4.5.5 Analisi EDS del precipitato ottenuto aumentando il pH a 5,5.
Si osserva la presenza di zinco nel precipitato finale.

4.5.1 Conclusioni Prove di Precipitazione

Dalle prove di precipitazione eseguite sulla soluzione di leaching 2 molare si è ottenuto che:

- La formazione di un precipitato si ha solo per valori di pH maggiori o uguali a 3,5.
- Nell'intervallo di pH tra 3,5 e 4,5 si ha la precipitazione del ferro, mentre non precipita lo zinco che è mantenuto all'interno della soluzione.
- La maggiore concentrazione di ferro si riscontra al pH 3,5, mentre essa cala al crescere del pH.

Dalle prove di precipitazione eseguite sulla soluzione di leaching 1 molare si è ottenuto che:

- La generazione del precipitato avviene da un valore del pH di 3.
- In corrispondenza di valore del pH di 5,5 si ha la precipitazione anche dello zinco oltre che a quella del ferro. Dal punto di vista della realizzazione del processo idrometallurgico bisogna, quindi, operare in un intervallo di pH di 3-5.
- La maggiore precipitazione di ferro, evitando la precipitazione dello zinco, si riscontra in corrispondenza dei valori di pH 3,5 (prova E5) e 5 (prova E6).

4.6 PROVE DI ELETTRODEPOSIZIONE

Prove di Voltammetria 1

Per le prove di voltammetria sono stati utilizzati 50ml di soluzione dei quali 20ml provenienti dalla soluzione lisciviata della prova R, dopo che è stato realizzato il processo di precipitazione del ferro ad un pH di 3,5, e 30ml di soluzione 2 molare di acido solforico in modo da mantenere il pH della soluzione invariato a 3,5.

Sotto sono riportati i grafici 4.6.1 e 4.6.2 della suddetta prova rispettivamente prima e dopo l'aggiunta della polvere di zinco.

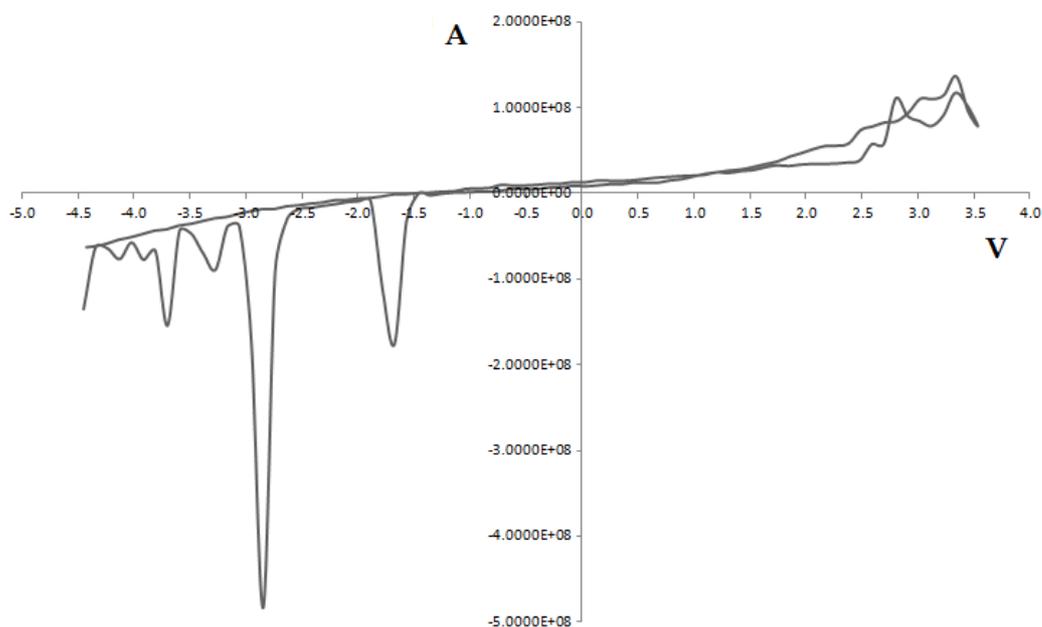


Grafico 4.6.1 Rappresentazione del ciclo voltmetrico sulla soluzione prima dell'aggiunta della polvere di zinco

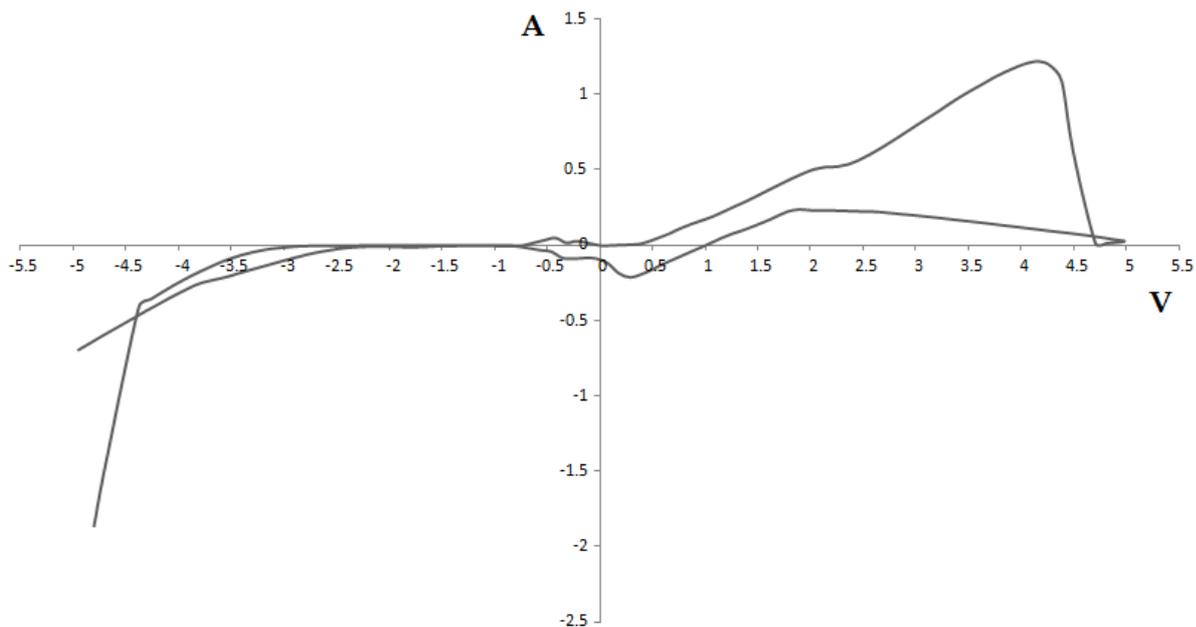


Grafico 4.6.2 Rappresentazione del ciclo voltmetrico sulla soluzione dopo l'aggiunta della polvere di zinco

Dalla prima prova voltammetrica, grafico 4.6.1, si ricavano i valori della tensione corrispondenti ai picchi relativi a processi di ossido-riduzione dei vari metalli rimasti nella soluzione che avvengono al suo interno.

Dalla seconda prova, grafico 4.6.2, si osserva che non vi sono più i picchi come nel precedente caso e ciò indica che, in seguito all'aggiunta della polvere di zinco, i metalli rimasti in soluzione non partecipano più ai processi ossido-riduttivi e, perciò, non interverranno nel successivo processo di elettrodeposizione permettendo così la deposizione del solo zinco.

Prove di Elettrodeposizione 1

Sono state realizzate differenti prove di elettrodeposizione variando alcuni dei parametri.

Prova A

Catodo: Platino

Anodo: Platino

Tensione: 4,2 V

Durata della prova: 20 min

La soluzione utilizzata è quella ottenuta dalla prova R dopo il trattamento di precipitazione del ferro a Ph 3,5 e il successivo processo di filtraggio.

Come riportato nel grafico 4.6.3, il materiale depositatosi sull'elettrodo di platino presenta visivamente una variazione di colore man mano che ci si sposta dalla base dell'elettrodo verso l'alto lungo la parete. Sia il deposito formatosi alla base, sia il materiale sulla parete sono costituiti principalmente da zinco. Inoltre, vi è in entrambi i casi, una piccola presenza di ferro.

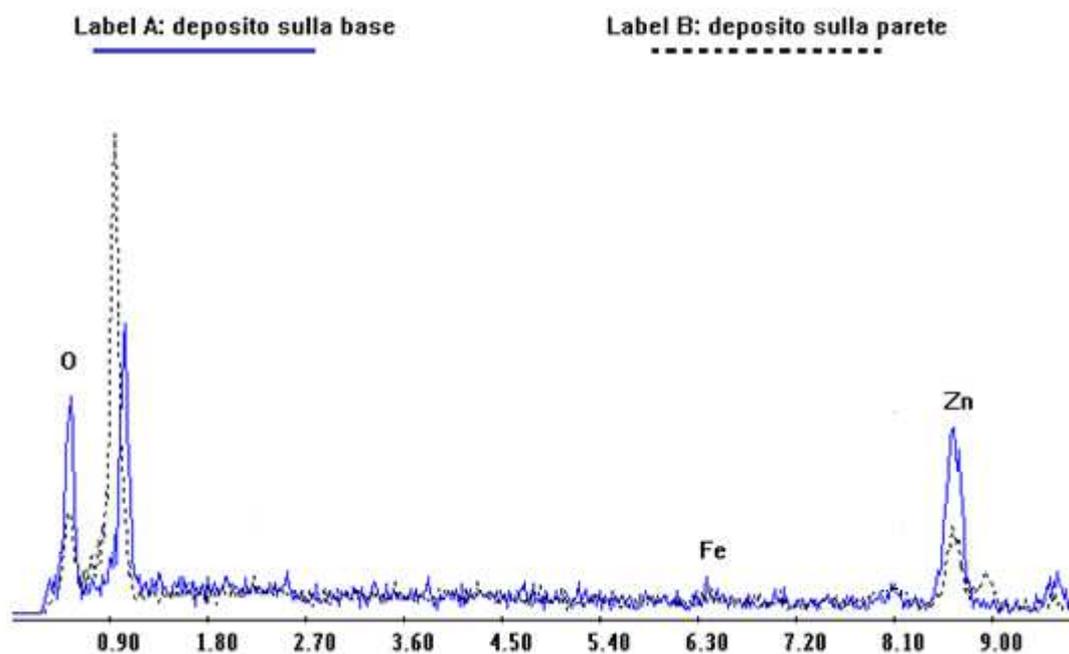


Grafico 4.6.3 Rappresentazione della variazione della composizione del deposito sull'elettrodo al Pt in seguito alla prova di elettrodeposizione.

Prova B

La soluzione utilizzata è ancora la stessa della prova precedente previa filtrazione e aggiunta di 3g di zinco in polvere.

Catodo: Platino

Anodo: Platino

Tensione: 4,2 V

Durata della prova: 20 min

Nel grafico 4.6.4 è riportata l'analisi della composizione del materiale depositatosi sul catodo di platino a termine della prova.

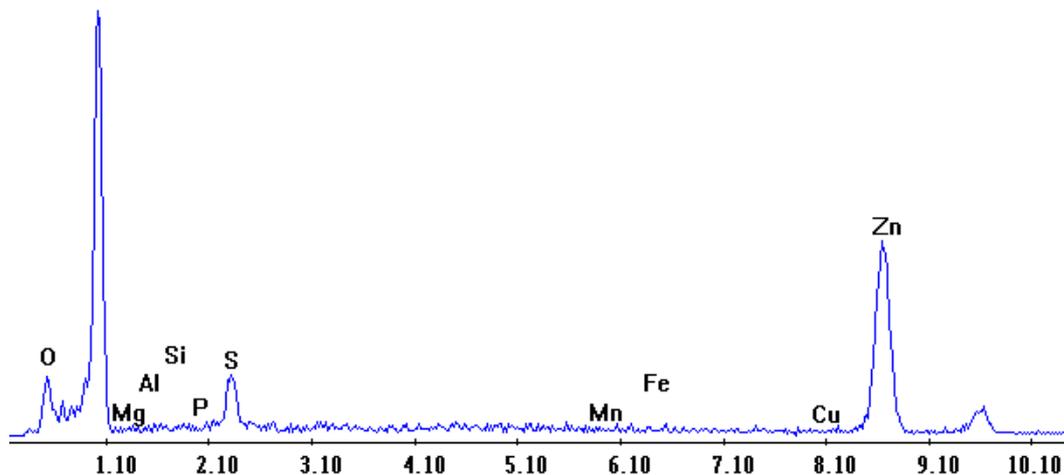


Grafico 4.6.4 Rappresentazione della composizione del depositato sul catodo della prova B

Si osserva che, a differenza della prova A, il materiale depositatosi è costituito principalmente da solo zinco. Anche in questo caso, però, il ferro è ancora presente. Il rame è presente in minore concentrazione rispetto alla prova precedente probabilmente per l'aggiunta della polvere di zinco nella fase di purificazione. Sotto sono riportate le immagini 4.6.1, 4.6.2, 4.6.3, 4.6.4 rappresentative delle particolari strutture formatesi nel deposito costituito principalmente da zinco. Inoltre, è riportata l'analisi della composizione della zona più scura visibile nella figura 4.6.1: dal grafico 4.6.5 si osserva che questa non presenta alcuna variazione della composizione.

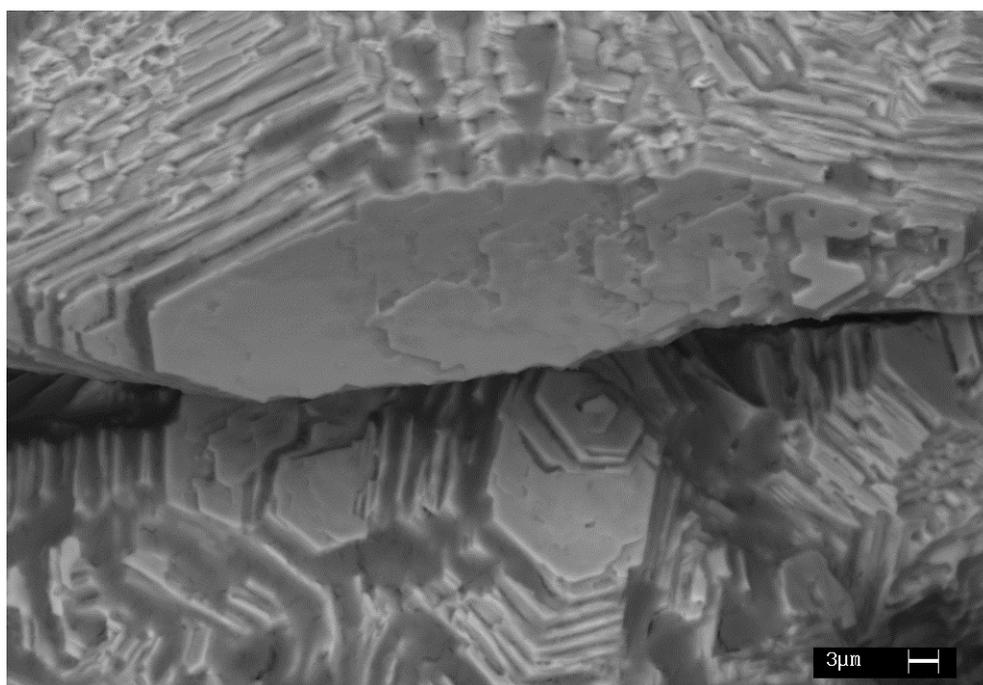


Figura 4.6.1 Immagine del deposito formatosi sul catodo con la prova B

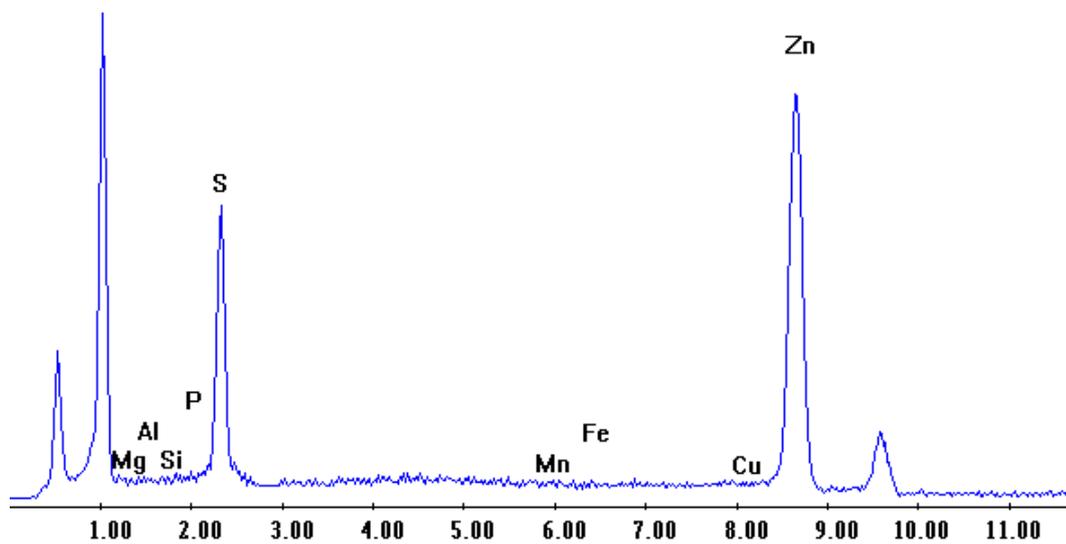


Grafico 4.6.5 Rappresentazione della composizione della zona scura visibile in figura 4.6.1

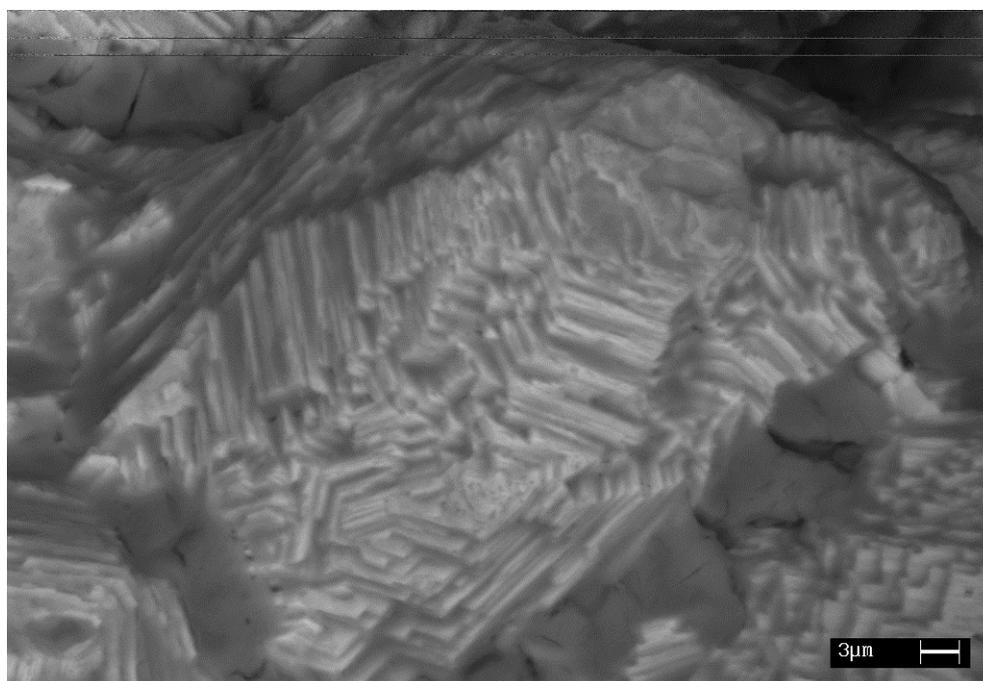


Figura 4.6.2 Immagine del deposito formatosi sul catodo con la prova B

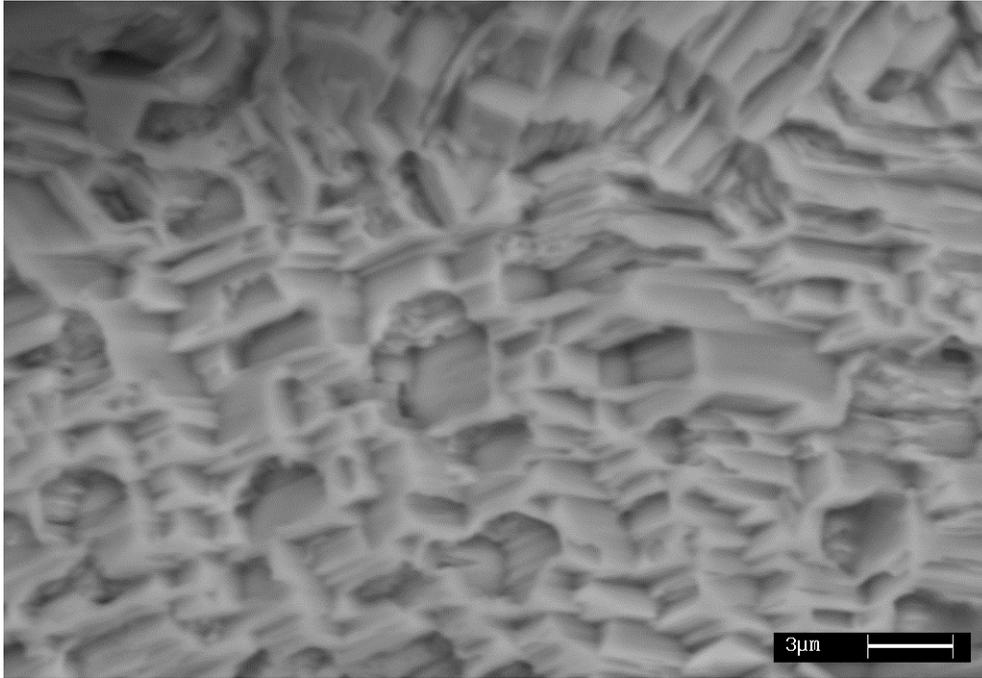


Figura 4.6.3 Immagine del deposito formatosi sul catodo con la prova B

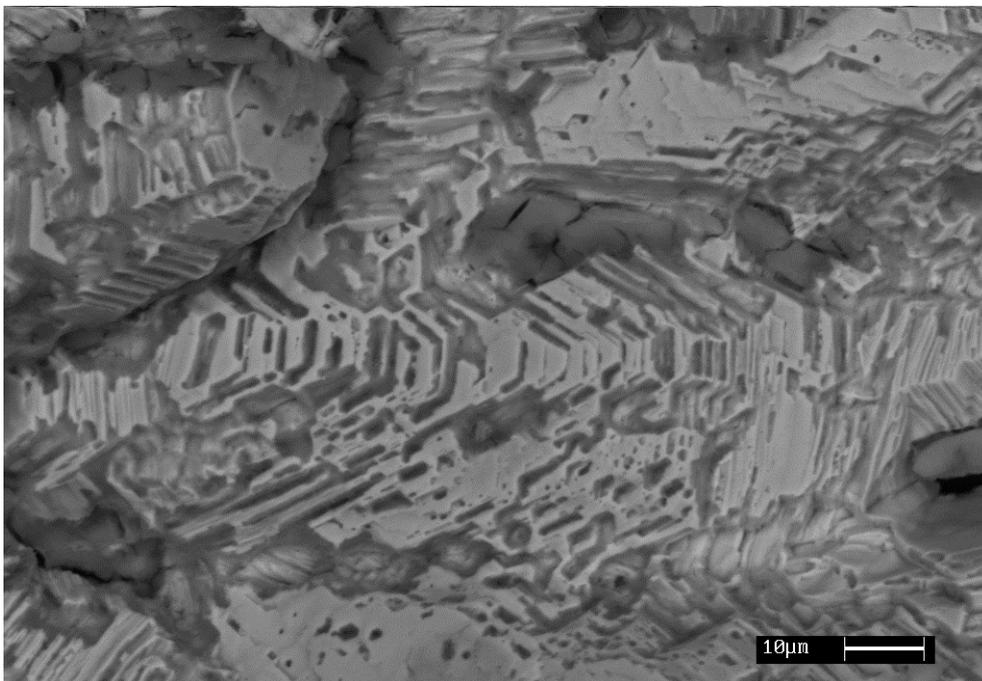


Figura 4.6.4 Immagine del deposito formatosi sul catodo con la prova B

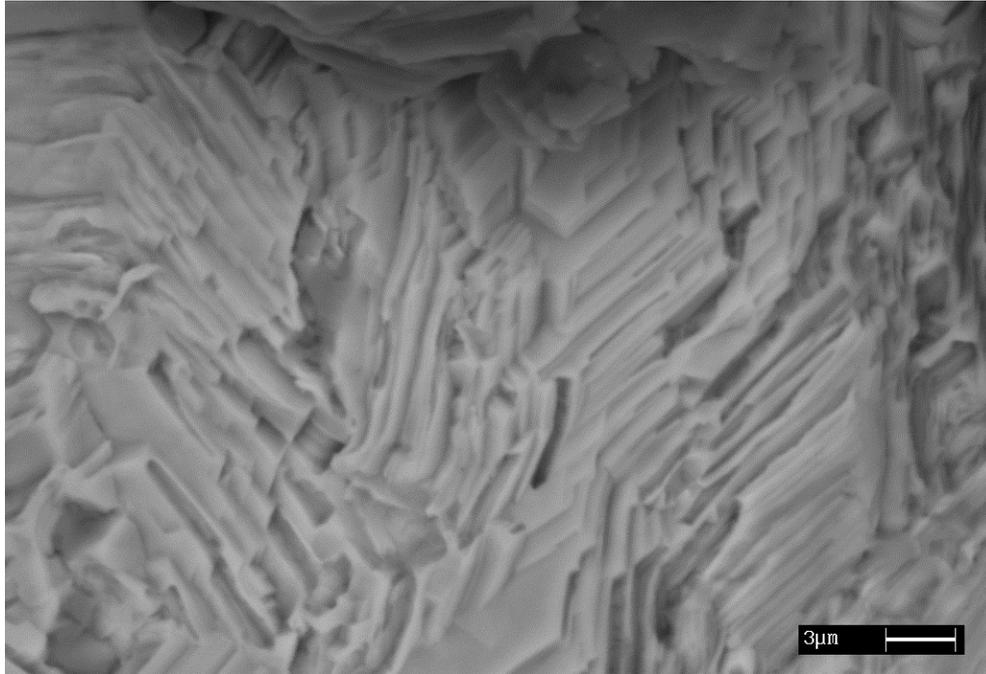


Figura 4.6.5 Immagine del deposito formatosi sul catodo con la prova B

Prova C

Catodo: Platino

Anodo: Platino

Tensione: 3 V

Durata della prova: 2h

Questa prova è stata realizzata utilizzando una nuova soluzione identica però a quella di partenza della prima prova.

Dall'analisi della composizione del materiale depositatosi, riportata nel grafico 4.6.6, si osserva come esso sia costituito da zinco mentre il rame è praticamente assente. Assente è pure il ferro.

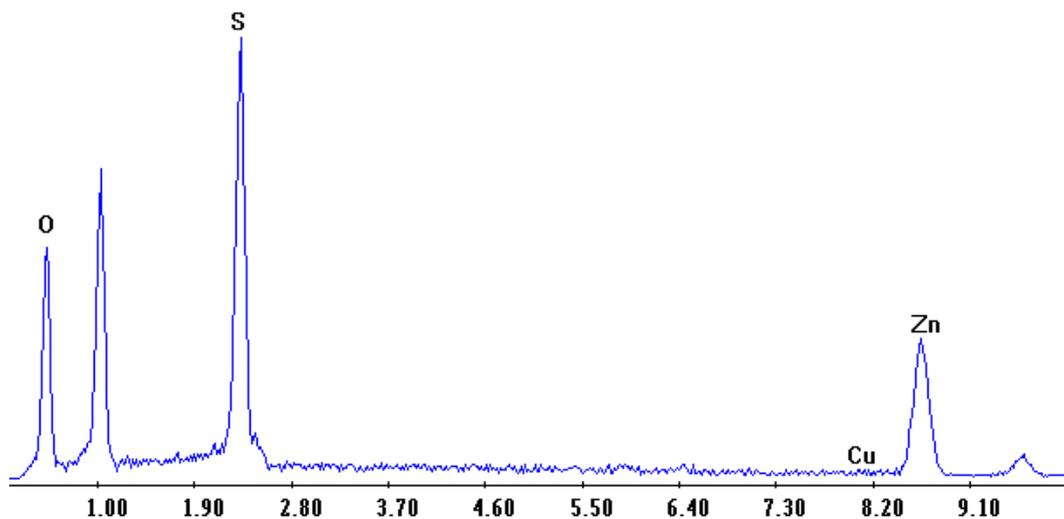


Grafico 4.6.6 Composizione del depositato dell'elettrodeposizione a 3V

Di seguito sono evidenziate le strutture formatesi durante l'elettrodeposizione in questione nelle figure 4.6.6 e 4.6.7 e le corrispondenti analisi della composizione rispettivamente nei grafici 4.6.7 e 4.6.8.

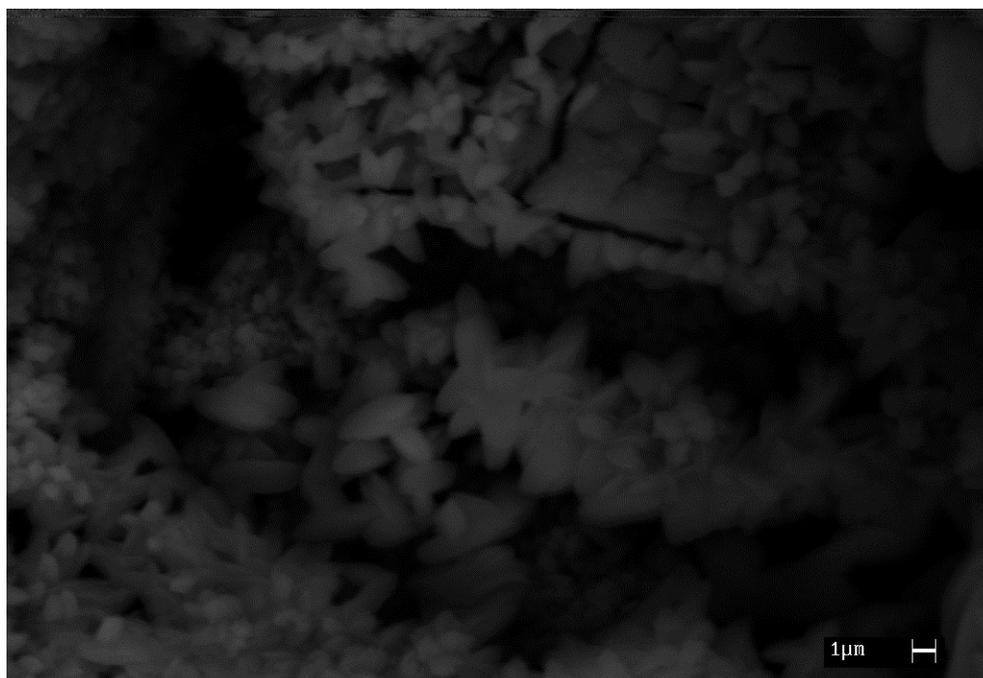


Figura 4.6.6 Immagine del depositato dell'elettrodeposizione a 3V

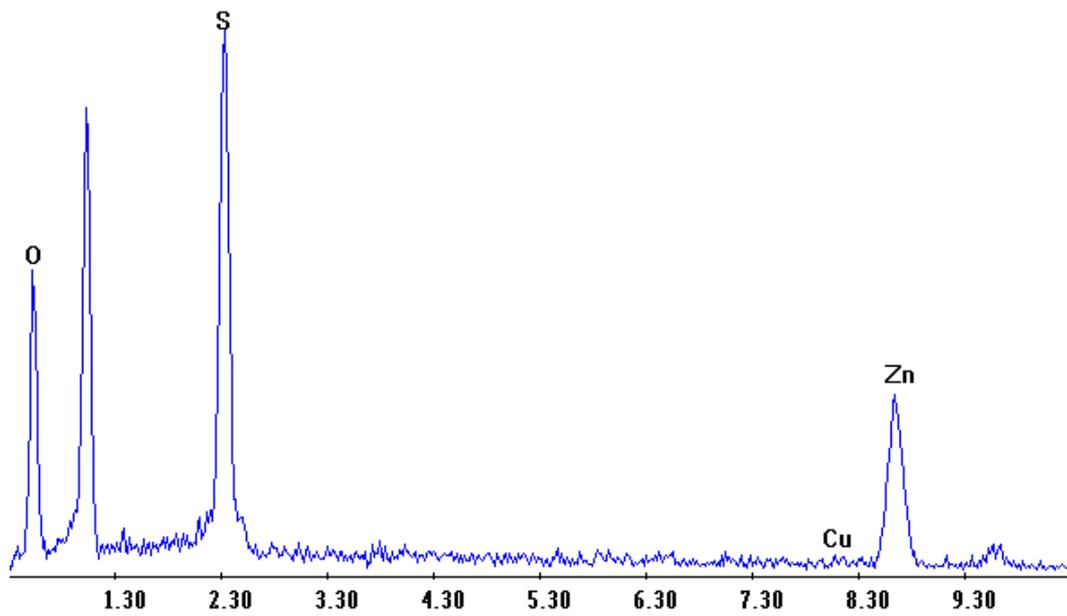


Grafico 4.6.7 Composizione del depositato in figura 4.6.6

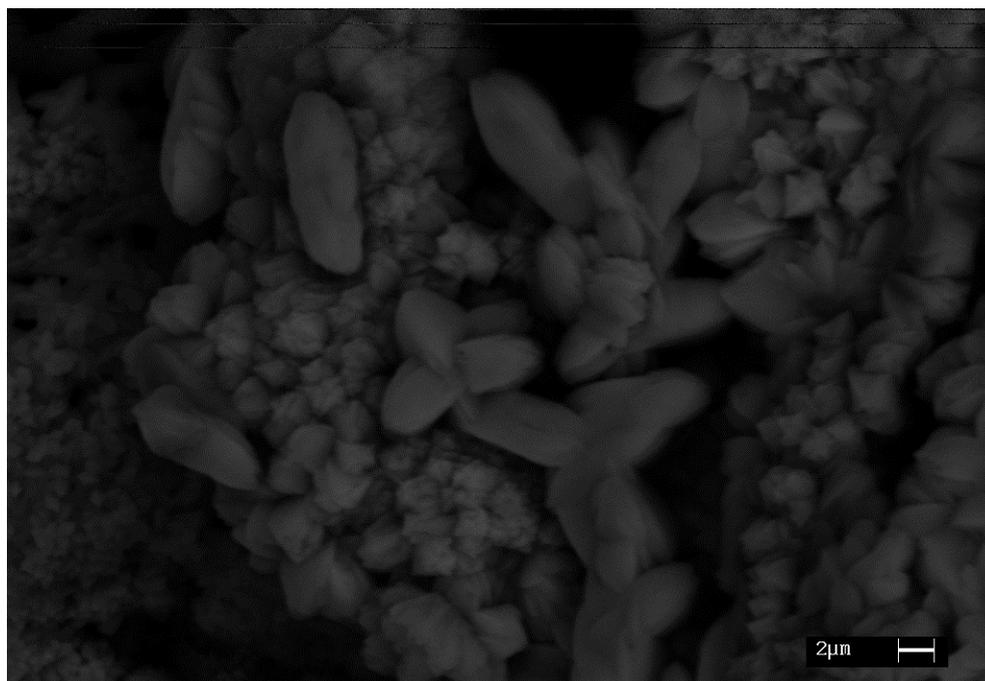


Figura 4.6.7 Immagine del depositato dell'elettrodeposizione a 3V

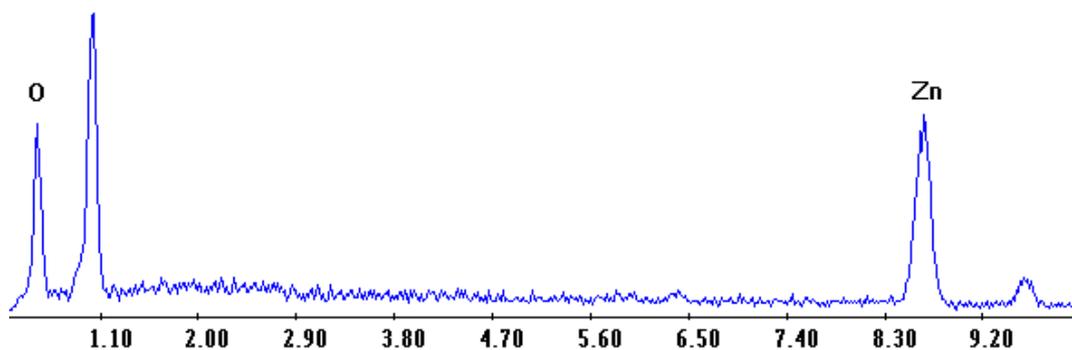


Grafico 4.6.8 Composizione del depositato in figura 4.6.7

Dalle analisi si evidenzia come la composizione del campione di precipitato analizzato sia caratterizzata, ovunque e in tutte le varie strutture, dalla presenza del solo zinco.

Prova E

Catodo: Platino

Anodo: Platino

Tensione: 4,2 V

Durata della prova: 5 min

Anche questa prova è stata realizzata utilizzando una nuova soluzione sempre derivante dalla prova di lisciviazione R ma, a differenza dei casi precedenti, non è stata sottoposta alla fase di purificazione con la polvere di zinco.

Dopo 5 minuti di elettrodeposizione, è stata verificata la composizione del materiale depositatosi sul catodo di platino. I risultati dell'analisi sono riportati nel grafico 4.6.9.

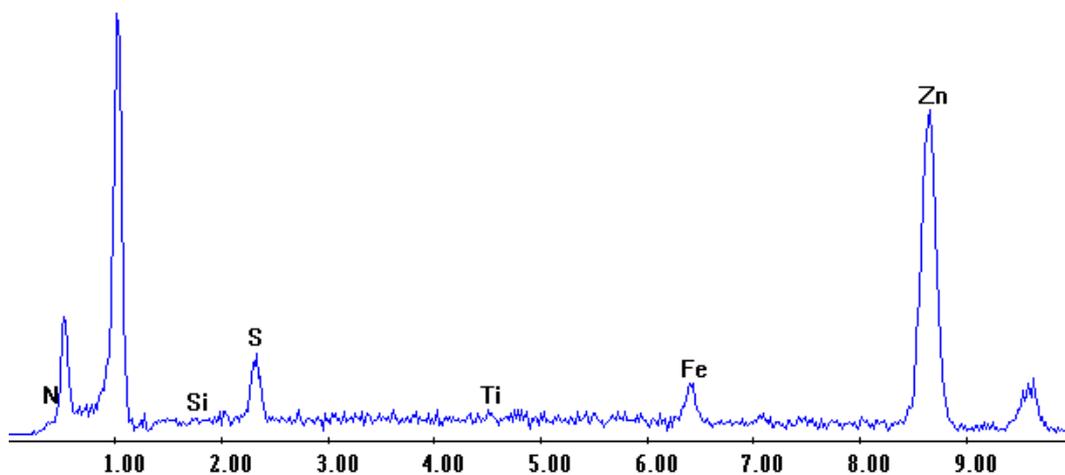


Grafico 4.6.9 Composizione del depositato della prova E a 4,2V

Dal grafico si osserva che il materiale è anche in questo caso composto da zinco ma è avvenuta pure la deposizione sul catodo di una piccola quantità di ferro.

In figura 4.6.8 è riportata un'immagine del campione.

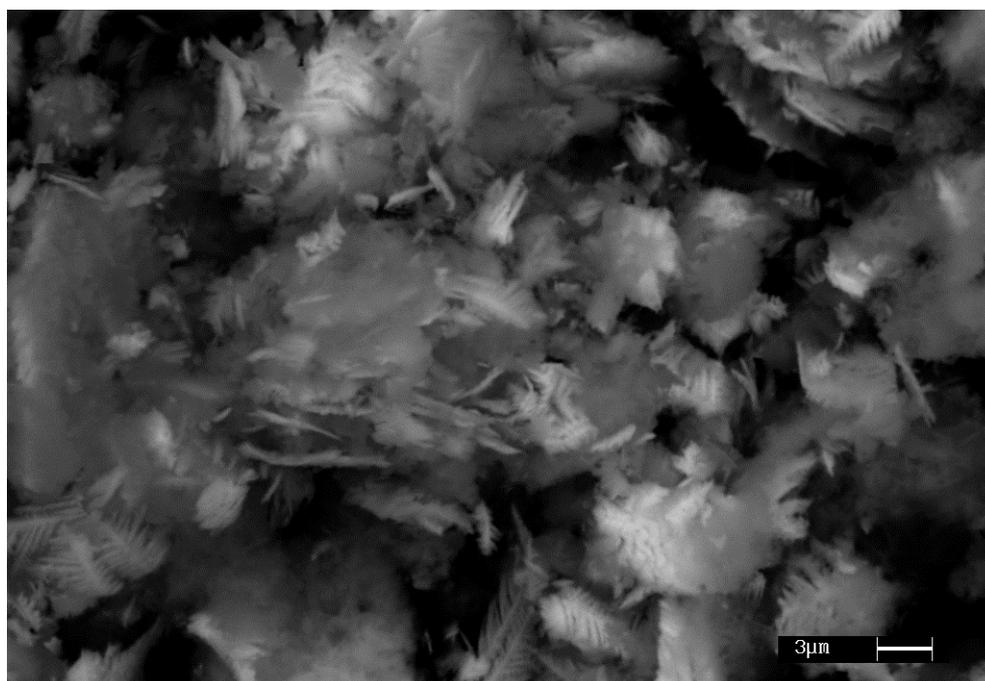


Figura 4.6.8 Rappresentazione della struttura del campione di precipitato della prova E

In figura 4.6.8 si osservano zone chiare e scure. Di seguito sono riportate le composizioni rilevate in ciascuna delle due zone nei grafici 4.6.10 e 4.6.11.

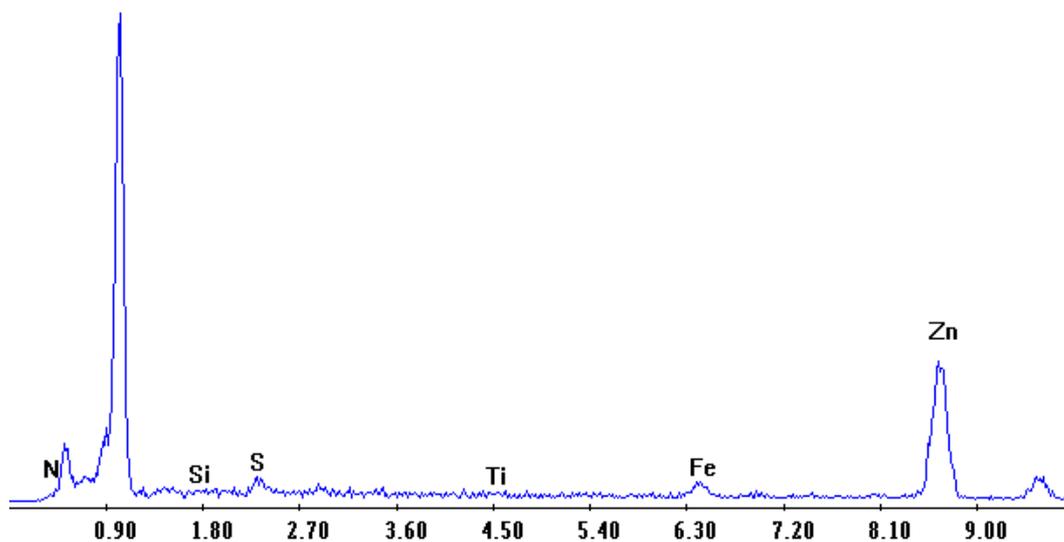


Grafico 4.6.10 Composizione della zona chiara

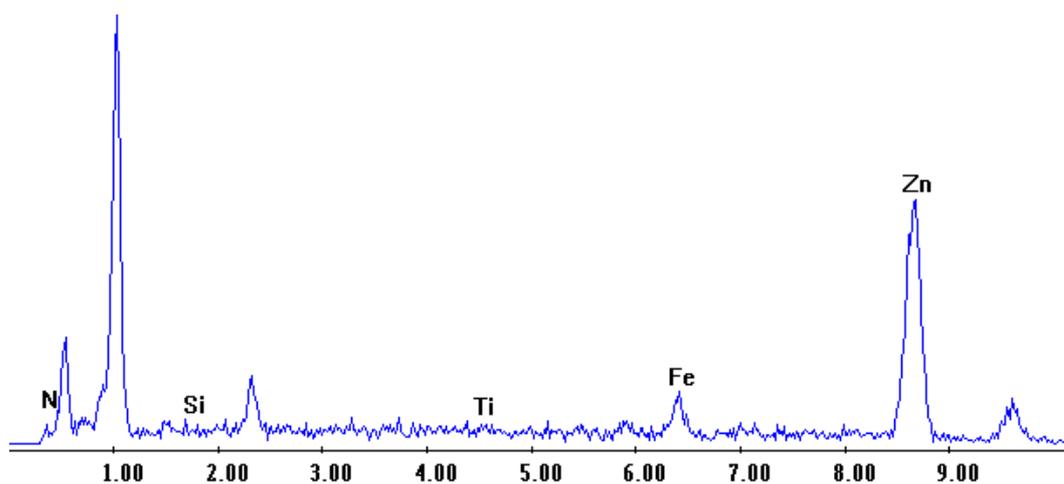


Grafico 4.6.11 Composizione della zona scura

In entrambe le zone la composizione è la medesima evidenziando sempre come oltre allo zinco vi sia anche una piccola concentrazione di ferro.

Prove di Voltammetria 2

Non riuscendo ad ottenere una buona elettrodeposizione dello zinco, senza che avvenga anche la deposizione di altre specie metalliche, si è cercato di ottimizzare ulteriormente il processo. Per fare ciò si è deciso di eseguire ulteriori controlli sul corretto valore di tensione da utilizzare per ottenere la migliore deposizione dello zinco. Sono state, quindi, realizzate ulteriori prove voltammetriche su delle soluzioni acquose di solfato di zinco. In queste condizioni, infatti, a differenza delle prove precedenti, si è posta l'attenzione sull'elettrodeposizione del solo zinco e non si sono considerati tutti gli altri elementi presenti nella soluzione reale che si ricava dal processo idrometallurgico.

La soluzione acquosa considerata è costituita da 250ml 0,076 molare di solfato di zinco, in modo da avere disciolto in soluzione 5g di zinco, e da 10 μ l di acido solforico, in modo da portare il pH ad un valore di 3,5.

Sono stati eseguiti due cicli voltammetrici a 100mV/s e utilizzando tre elettrodi: due di platino per l'elettrodo di lavoro e il controelettrodo e un elettrodo a calomelano come elettrodo di riferimento

Successivamente è stata rieseguita la stessa prova voltammetrica raddoppiando, tuttavia, il contenuto di zinco nella soluzione utilizzata.

Nel grafico 4.6.12 sono riportati, rispettivamente, i risultati della voltammetria ciclica con 5 e 10 grammi di zinco.

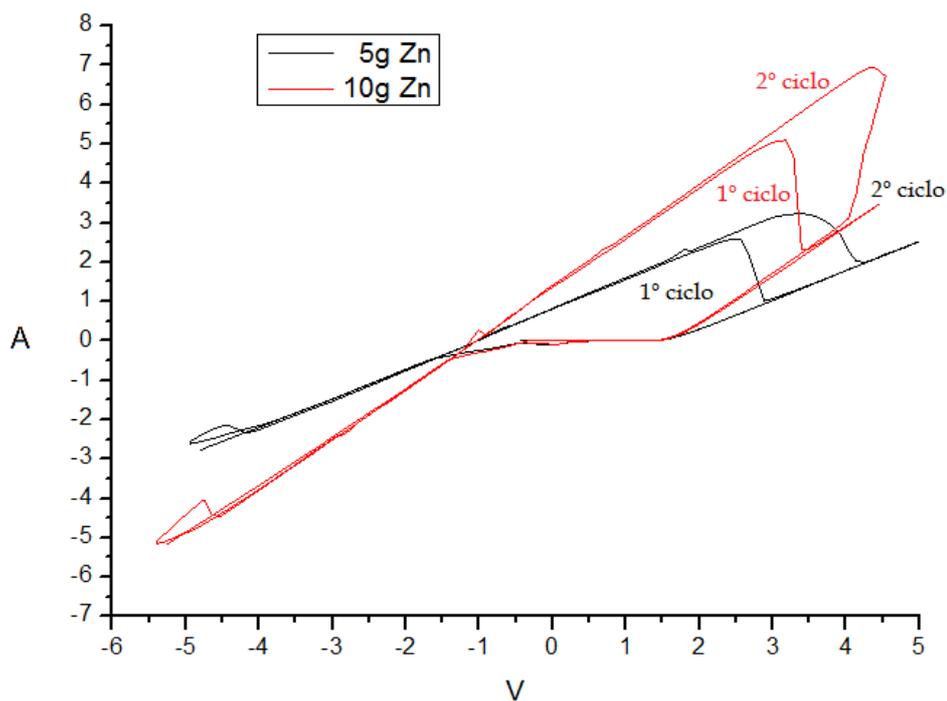


Grafico 4.6.12 Rappresentazione delle voltmetrie cicliche delle soluzioni di solfato di zinco con 5g (nero) e 10g (rosso) di zinco

Infine, sono state realizzate altre due voltammetrie cicliche con velocità di 50mV/s in entrambe eseguendo tre cicli consecutivi. In una voltammetria è stata utilizzata una soluzione con 12,346 g di solfato di zinco, mentre nell'altra la soluzione contiene il triplo della quantità precedente di zinco. Nel grafico 4.6.13 sono riportate le due voltammetrie ciascuna con i rispettivi tre cicli.

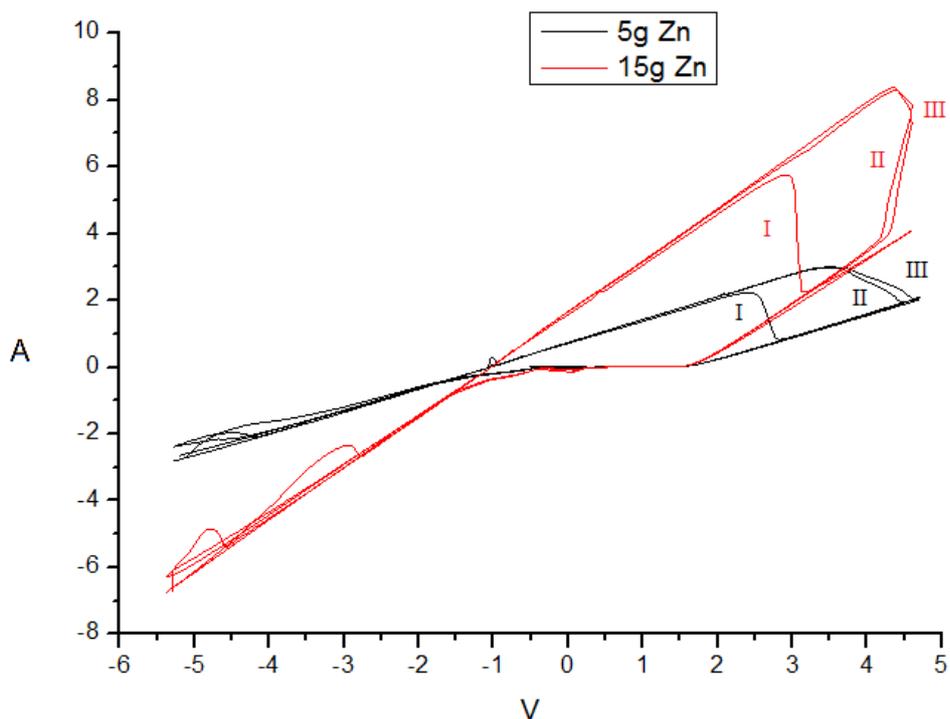


Grafico 4.6.13 Rappresentazione delle voltmetrie cicliche delle soluzioni di solfato di zinco con 5g (nero) e 15g (rosso) di zinco

Dalle prove voltmetriche realizzate risulta che più aumenta la concentrazione di solfato di zinco disciolto nella soluzione più il picco caratteristico della deposizione dello zinco sull'elettrodo trasla verso valori di tensione maggiori.

Prove di Elettrodeposizione 2

In riferimento alla prova voltmetrica con 15g di zinco, si è utilizzata la medesima soluzione per la realizzazione del processo di elettrodeposizione dello zinco.

La prova è durata trenta minuti mantenendo sempre la soluzione in agitazione con un'ancoretta magnetica e sono state utilizzate una tensione di 4,25V, dedotta dalla corrispondente prova voltammetrica, e una temperatura di 35°C.

Nel grafico 4.6.14 è riportato l'andamento della corrente durante la prova di elettrodeposizione in cui si è ottenuta la deposizione dello zinco sull'elettrodo.

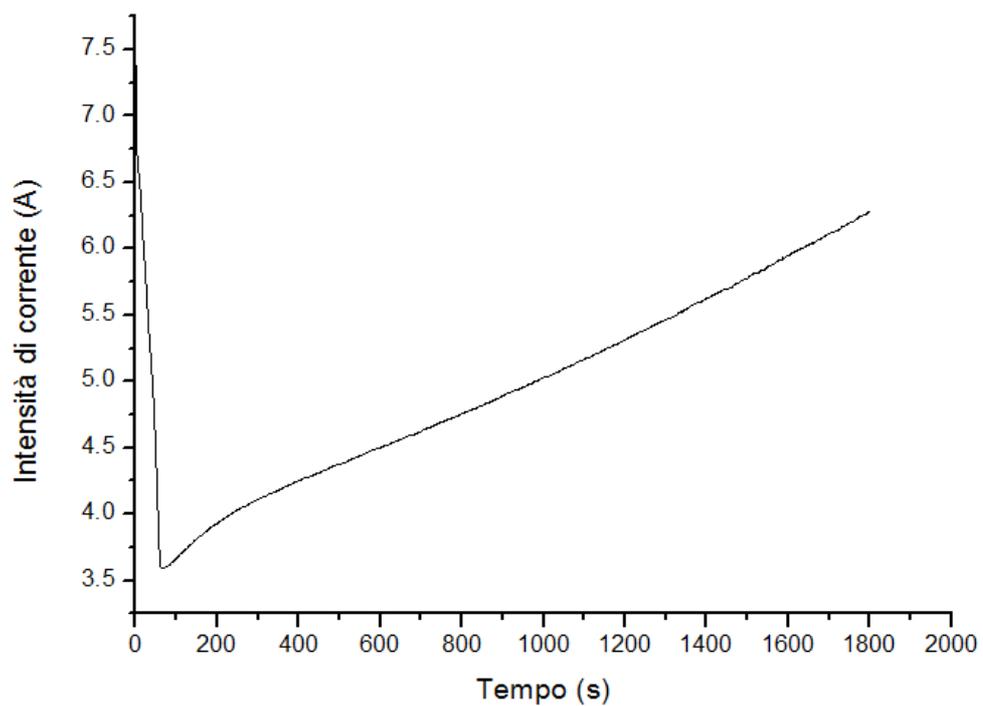


Grafico 4.6.14 Rappresentazione dell'andamento della corrente nel tempo nella prova di elettrodeposizione della soluzione di solfato di zinco con 15 g di zinco a 4,25 V

CONCLUSIONI

Il processo produttivo dell'acciaio all'interno dell'acciaieria ad arco elettrico è accompagnato dalla contemporanea formazione di polveri che sono bloccate dal sistema di filtraggio. Queste polveri, poiché contengono oltre ad elevate percentuali di ferro e di zinco anche metalli pesanti come Pb, Cd e Hg, sono classificate come rifiuto pericoloso e devono essere stoccate in speciali discariche con notevoli costi di smaltimento.

In questo lavoro di tesi è stato applicato un processo idrometallurgico, con l'ausilio degli ultrasuoni, per recuperare sia lo zinco che il ferro contenuti nella polvere EAF, fornita dall'Acciaierie Venete S.p.a. di Padova. L'analisi XRD ha evidenziato che le principali fasi presenti in tale polvere sono l'ossido di Fe e di Zn e la franklinite (zinco-ferrite).

Per la lisciviazione della polvere sono state provate tre sostanze a diverse concentrazioni e temperature: cloruro di ammonio, acido cloridrico e acido solforico.

Il cloruro di ammonio e l'acido cloridrico hanno permesso una buona estrazione dell'ossido di zinco, ma non risultano efficaci nella dissoluzione della zinco-ferrite. L'utilizzo degli ultrasuoni migliora l'estrazione dell'ossido di zinco, come evidenziato dalle analisi EDS dei residui di lisciviazione.

La soluzione lisciviante a base di acido solforico è l'unica che ha evidenziato buone capacità estrattive anche nei confronti della zinco-ferrite, permettendo quindi il recupero completo dello zinco e del ferro presenti nella polvere. Anche in questo caso l'utilizzo degli ultrasuoni ha consentito una maggiore estrazione degli elementi.

Le soluzioni provenienti dalle fasi di lisciviazione con acido solforico contengono ferro e zinco ed il ferro deve essere separato prima dell'elettrodeposizione dello zinco. La separazione del ferro è stata effettuata mediante variazione del pH e precipitazione dell'idrossido di ferro. Le condizioni operative adottate hanno permesso la totale precipitazione del Fe presente nella soluzione.

Mediante elettrodeposizione è stato ottenuto lo zinco metallico. I valori per la elettrodeposizione dello zinco sono stati determinati per mezzo di prove di voltammetria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Federacciai, La siderurgia italiana in cifre, The italian steel key statistics, Assemblea Annuale 2012.
- [2] C. Raggio, La tecnologia del recupero delle polveri degli impianti metallurgici: una panoramica sui processi, *La metallurgia italiana*, AIM, 11-12/2004.
- [3] APAT Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici, Il ciclo industriale dell'acciaio da forno elettrico in Italia, Rapporti 38/2003.
- [4] Indirizzi tecnici per la progettazione e l'esercizio degli impianti di captazione ed abbattimento fumi provenienti da forni ad arco elettrico per la produzione di acciaio, Allegato tecnico, Decreto del Direttore Generale. N. 22840 del 16 dicembre 2004..
- [5] G. Pansera, N. Griffini, Sviluppi tecnologici negli impianti di abbattimento fumi per forni elettrici, *La metallurgia italiana*, AIM, 11-12/2004.
- [6] G. Principi, "Caratterizzazione dei materiali"
- [7] G. Berti, Introduzione alla diffrattometria XRPD e alla calibrazione dei diffrattometri, *Università degli studi di Pisa per conto di Diffraction Measurements and Testing Centre (D.M.T.C.) Centro Diffrattometria-C.P.R.*
- [8] G. E. Gigante e S. Ridolfi , La tecnica della Fluorescenza a raggi X.
- [9] <http://www.brera.unimi.it/istituto/archeo/xrf.html>
- [10] <http://www.uniroma2.it/didattica/MA2/deposito/spettroscopiAA.pdf>
- [11] http://www.unirc.it/documentazione/materiale_didattico/598_2008_75_2407.pdf
- [12] Ed Metcalfe, Atomic Absorption and Emission Spectroscopy, Wiley, 1987.
- [13] T. J. Mason, A. Tiehm, Advances in sonochemistry.
- [14] T. J. Mason, J. P. Lorimer, Applied sonochemistry.
- [15] Francesco Baldassarre, Giuseppe Devincenzis, Pietro Garzone (ENEA, Unità Tecnica Tecnologie), Giuseppe Chita (CNR, Istituto di Cristallografia (Bari)), Idrometallurgia delle polveri provenienti dalle acciaierie elettriche: una proposta per il recupero del ferro e dello zinco in modo efficiente, *EAI Energia, Ambiente e Innovazione*, 1-2/201.
- [16] Dutrizac J.E., Chen T.T., The role of hydrometallurgy in the recycling of zinc, copper and lead, *Research Scientist, Mining and Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Natural Resources Canada, 555 Booth Street, Ottawa, Ontario, Canada KIA 0G1.*

- [17] M.K. Jha, V. Kumar, R.J. Singh, Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes, *Resources Conservation and Recycling*, 33 (2001) 1-22.
- [18] Šárka Langová □, Juraj Leško, Dalibor Matýsek, Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid, *Všb, Technical University Ostrava, Czech Republic*.
- [19] P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis, A. Katsiapi, S. Agatzini-Leonardou, Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid, *Department of Mining and Metallurgical Engineering, Laboratory of Metallurgy, National Technical University of Athens, 9, Iroon Polytechniou Street, 157 80 Zografou, Athens, Greece*

RINGRAZIAMENTI

Finalmente sono giunto all'ultima pagina e, di conseguenza, anche alla fine del mio percorso universitario. Sono stati anni con periodi a volte difficili ma anche ricchi di momenti molto felici e di divertimento.

Il primo e più importante ringraziamento lo devo alla mia famiglia per avermi sopportato in questi anni con i miei alti e bassi e con le mie pretese:

GRAZIE ai miei genitori, per la loro continua presenza, per i loro consigli, per il loro supporto sia morale sia economico.

GRAZIE a mia sorella Alessandra, per i suoi consigli, la sua immensa pazienza e disponibilità ad aiutarmi ogni volta che ne avessi avuto bisogno.

Alla mia famiglia non posso che dire che se sono riuscito a raggiungere questo traguardo è in gran parte merito loro e spero che questa mia soddisfazione sia anche la loro.

Grazie a mio Nonno Alvisè, a mia Zia Giovanna e a mia Nonna Rosina per il loro supporto morale e continuo incoraggiamento a proseguire.

Un ringraziamento d'obbligo va a tutti gli amici del Collegio San Francesco.

In particolare un grazie ai colleghi del "Circolo Sportivo e Ricreativo San Francesco" Junior, Mariano, Cugino It, Magnaboschetto, Magnabosco, Povolo, Maule e ai più seri ma non meno simpatici, Rigo, Francesco, Arbitro, Gianmaria, Aronne, per avere reso divertente e più leggera la vita di collegio aiutandomi a superare questi anni difficili.

Un ulteriore ringraziamento ai colleghi di università Sturaro, Luca, Ricky e Claudio per la vostra compagnia, "supporto tecnico" ricevuto in questi anni e per tutti i momenti divertenti trascorsi insieme a lezione, in tirocinio e, soprattutto, al bar.

Infine, vorrei dedicare un ringraziamento al mio relatore Prof. Dabalà, alla mia correlatrice Ing. Katya Brunelli, per avermi assistito nelle diverse attività del tirocinio e nella compilazione di questa tesi, e a Giulia, a Caterina e a Marco per la loro costante disponibilità ad aiutarmi.