



APAT

Agenzia per la protezione
dell'ambiente e per i servizi tecnici

Il ciclo industriale dell'acciaio da forno elettrico in Italia

Desidero ringraziare tutti coloro che con interesse ed entusiasmo hanno collaborato alla preparazione di questo documento sull'analisi del ciclo industriale dell'acciaio da forno elettrico. In particolare, desidero rivolgere un vivo ringraziamento all'Ing. Roberto Mussapi dell'APAT, alla dott.ssa Rosanna Laraia, al Prof. Mauro Cavallini ed alla Prof.ssa Carla Lupi dell'Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento ICMMPM, all'Ing. Daniela Pilone già ANPA ed oggi Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento ICMMPM, all'ing. Paolo Lombardi dell'APAT, alla D.ssa Gallini ed al Dott. Carasi dell'ASL di Brescia, ed infine all'Ing. Sandro Pescetelli della TEXECO srl, che con la sua grande esperienza nel campo ha contribuito significativamente alla stesura di questo volume.

Ing. Pietro Paolo Milella

APAT – Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma
www.apat.it

APAT, Rapporti 38/2003

ISBN 88-448-0112-4

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

APAT

Grafica di copertina: Franco Iozzoli

Foto di copertina: Center for Metals Production

Coordinamento tipografico

APAT - Servizio di Supporto alla Direzione Generale
Settore Editoria, Divulgazione e Grafica

Impaginazione e stampa

I.G.E.R. srl - Viale C. T. Odescalchi, 67/A - 00147 Roma

Stampato su carta TCF

Finito di stampare ottobre 2004

Presentazione

L'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici ha programmato una serie di "studi ambientali" dei principali settori produttivi ed industriali nazionali. In questo ambito si inserisce questa prima pubblicazione relativa al comparto produttivo dell'acciaio ottenuto attraverso i forni fusori alimentati con energia elettrica, detto anche acciaio elettrico.

L'iniziativa si pone come una delle attività strategiche dell'APAT dal momento che essa è funzionale a più obiettivi.

Gli studi dei comparti produttivi, innanzi tutto, rappresentano un'alternativa ormai collaudata e consolidata, all'acquisizione di conoscenza basata sulla verifica ed il controllo delle singole aziende. Da questo punto di vista, la disponibilità di studi sui principali comparti produttivi, opportunamente aggiornati, contribuisce ad arricchire il sistema informativo ambientale di supporto al decisore istituzionale, alle ARPA responsabili sul territorio, ai revisori ambientali, all'applicazione della direttiva IPPC, strumento di promozione dell'innovazione tecnologica in campo ambientale attraverso le BAT (Best Available Techniques), per l'attuazione della quale esiste una convenzione tra l'APAT ed il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, all'analisi dei siti di interesse nazionale ed, infine, consente di confrontare i dati di produzione e le stime di emissioni con i dati che si rendono disponibili attraverso i sistemi di censimento e raccolta dati sulle emissioni di inquinanti previsti dalla normativa vigente (MUD, inventario delle emissioni in atmosfera, catasto rifiuti, ...).

In questo senso lo studio si caratterizza come uno strumento primario di prevenzione dell'inquinamento industriale, dal momento che rende espliciti e quantifica i principali fattori di pressione indotti sull'ambiente dal sistema produttivo nazionale, nonché pianifica tutte le possibili strategie ed interventi di miglioramento, inclusi i programmi d'ispezione e controllo, secondo quanto previsto dalla Raccomandazione 2001/331/CE che stabilisce i criteri minimi per le ispezioni ambientali.

Gli studi di comparto saranno infine integrati e completati da una fase applicativa condotta in ambito CTN, finalizzata ad estrarre, dai dati di base, una serie di indicatori che, attraverso una procedura di periodico aggiornamento, consentano:

- il monitoraggio delle pressioni ambientali in atto;
- la valutazione dell'efficacia delle ispezioni;
- la valutazione previsionale dello sviluppo e dell'impatto ambientale del settore.

Tali indicatori sono di natura:

- tecnica (consumo di risorse, fattori di emissioni aggregate...);
 - economica (investimenti, fatturati, consuntivi spese per ricerca e sviluppo...);
 - socio-politica (costo del lavoro, numero di addetti, costo specifico degli addetti,...).
-

Uno strumento così concepito permette non solo di arricchire ulteriormente la capacità di prevenzione dell'inquinamento connesso alle attività produttive nazionali, ma anche di offrire al decisore politico uno strumento operativo di valutazione degli interventi sui singoli settori nell'ottica dell'integrazione tra politiche ambientali e politiche industriali o sociali.

Ing. Giorgio Cesari
Direttore Generale APAT

Prefazione

Si giunge, con questo rapporto sul ciclo dell'acciaio, alla prima pubblicazione APAT sui cicli industriali.

Essa contribuisce ad arricchire il sistema informativo ambientale di supporto al decisore istituzionale, alle ARPA responsabili sul territorio, ai revisori ambientali ed all'applicazione della Direttiva IPPC, strumento di promozione dell'innovazione tecnologica in campo ambientale..

Le risposte più idonee ed efficaci nascono solo dalla conoscenza approfondita. Questo rapporto vuole essere uno strumento di conoscenza. Esso rappresenta il primo sguardo lanciato su di un sistema produttivo estremamente complesso ed in forte evoluzione. Saranno, dunque, necessari ulteriori e sistematici aggiornamenti.

Parleremo del ciclo dell'acciaio. Anticipando quella che sarebbe divenuta una tendenza mondiale, l'Italia ha da tempo spostato il baricentro della sua produzione d'acciaio dagli altiforni ai forni elettrici. Con i suoi 16 milioni di tonnellate di acciaio, cosiddetto elettrico, l'Italia è oggi il primo produttore in Europa ed il quarto al mondo, dopo Stati Uniti, Giappone e Cina. Questa dimensione produttiva è fonte, al tempo stesso, di ricchezza e preoccupazione.

Da un punto di vista ambientale, infatti, il forno fusorio si presenta come un gigantesco smaltitore di rifiuti speciali che riciclando rottame di ferro produce acciaio.

Le sue dimensioni sono davvero enormi. In Italia si riciclano ogni anno oltre 16.000.000 di tonnellate di rottame ferroso, di cui oltre 10 provengono dal mercato nazionale.

Tuttavia, il forno elettrico è anche un gigantesco distillatore nel quale tutti i composti, ed in particolare quelli a bassa temperatura di fusione, finiscono nei fumi.

Il problema nasce dal fatto che il rottame di ferro contiene di tutto, dallo zinco al cadmio, dal piombo all'arsenico, al mercurio etc., che finisce, dunque, nei fumi i quali, per tale ragione, non possono essere avviati direttamente al camino, ma devono essere filtrati ed abbattuti andando a costituire quella che è la polvere delle acciaierie elettriche.

Anche in questo caso le dimensioni sono gigantesche. Si calcola che il forno fusorio produca qualcosa come 15-20 kg di polveri per ogni tonnellata di acciaio prodotto.

Il risultato è che in Italia si genera, ogni anno, qualcosa come 300.000 tonnellate di polveri (inclusive di quelle provenienti dai convertitori degli altiforni, contenenti elementi pericolosi. L'elevato tenore di zinco e, negli acciai speciali, di nickel e cromo, elementi con un certo valore commerciale, ha reso conveniente l'uso di queste polveri come materie prime seconde. Nelle oltre 300.000 tonnellate di polveri sono contenute almeno 40-50.000 tonnellate di zinco recuperabile. Il processo di recupero dello zinco oggi largamente diffuso, si basa sul processo pirometallurgico del forno Waelz. In Italia esiste un impianto Waelz, a Pontenossa, che ricicla ogni anno circa 80.000 ton di polveri di

acciaieria elettrica. Le rimanenti 220.000 ton devono essere avviate alle discariche speciali.

Data la dimensione del problema ed il ruolo che il Paese deve avere come primo produttore europeo di acciaio elettrico, non era pensabile non interessarsi del problema anche da un punto di vista prettamente tecnologico-scientifico. È per questo che già dal 1996 l'Agencia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, ANPA, ha avviato una collaborazione con il Dipartimento d'Ingegneria Chimica, dei Materiali, Metallurgia e Materie Prime dell'Università di Roma "La Sapienza", al fine di studiare un metodo innovativo di tipo idrometallurgico, alternativo a quello pirometallurgico, per il recupero, in particolare, dello zinco dalle polveri d'acciaieria elettrica.

Il metodo, mutuato dall'industria primaria dello zinco, è ormai stato ampiamente verificato in laboratorio, ma richiede la necessaria verifica di fattibilità, soprattutto economica, su scala industriale.

Nuovi problemi si aggiungono oggi a quelli antichi. Con oltre 4.000.000 di tonnellate di rottame importato ogni anno, l'Italia è anche il maggior importatore al mondo di rottame di ferro. Il controllo del rottame di ferro e, soprattutto, di quello importato si presenta particolarmente impegnativo. Il pericolo è che, come già accaduto, esso contenga sorgenti radioattive dimenticate quando non volutamente occultate. La loro fusione nel forno elettrico, assieme al rottame che le cela, risulta nella contaminazione dell'impianto e delle sue polveri.

Molto è stato già fatto in Italia per impedire che ciò accada, ma molto ancora si deve fare.

L'acciaio, dunque, rappresenta per un paese come l'Italia una sfida tecnologica ancora aperta. Non ho dubbi che il Paese e l'APAT sapranno affrontarla e risolverla con serietà, impegno e competenza.

Ing. Pietro Paolo Milella
Responsabile del progetto

INDICE

1	DESCRIZIONE DEL SETTORE PRODUTTIVO	11
1.1	PRODUZIONE E CONSUMI MONDIALI	11
1.2	PRODUZIONE E CONSUMI NEI PAESI UE	17
1.3	PRINCIPALI PRODUTTORI EUROPEI	28
1.4	PROFILO DELL'INDUSTRIA SIDERURGICA IN ITALIA	35
1.4.1	<i>Produzioni e consumi</i>	35
1.4.2	<i>Bilancio import/export</i>	36
1.4.3	<i>Analisi delle produzioni in Italia per prodotto</i>	39
1.4.4	<i>Analisi dei consumi in Italia per prodotto</i>	56
1.4.5	<i>Principali produttori italiani</i>	58
1.4.6	<i>Il profilo dei produttori italiani</i>	69
2	DESCRIZIONE ED ANALISI DEL CICLO PRODUTTIVO	75
2.1	PRATICHE PRODUTTIVE	75
2.1.1	<i>Il ciclo integrale</i>	77
2.1.2	<i>Forno elettrico</i>	79
2.1.3	<i>Processi di riduzione diretta</i>	82
2.1.4	<i>La produzione di acciaio elettrico in Italia e nel mondo</i>	83
2.2	TECNOLOGIE COSTRUTTIVE DELLE ACCIAIERIE AD ARCO ELETTRICO	90
2.2.1	<i>Apparecchiature e lay-out</i>	90
2.2.2	<i>I refrattari</i>	93
2.2.3	<i>Gli elettrodi</i>	94
2.2.4	<i>Il raffreddamento</i>	95
2.2.5	<i>Captazione ed abbattimento fumi</i>	97
2.2.6	<i>Potenziamento dei trasformatori</i>	101
2.3	TECNOLOGIE DI PROCESSO	102
2.3.1	<i>Principi di esercizio del forno ad arco</i>	102
2.3.2	<i>Vari tipi di condotta dell'affinazione al forno elettrico</i>	104
2.3.3	<i>Preriscaldamento del rottame</i>	106
2.3.4	<i>Utilizzo di bruciatori ossicomcombustibile e di lancia ad ossigeno</i>	107
2.3.5	<i>Forno EBT</i>	107
2.3.6	<i>Impiego di scorie schiumose</i>	108
2.3.7	<i>Forni elettrici ad arco a corrente continua</i>	109
2.3.8	<i>Processo Consteel</i>	109
2.3.9	<i>Forno "Twin shell"</i>	110
2.3.10	<i>Forno a tino</i>	111
2.3.11	<i>Forno Contiarc</i>	111
2.3.12	<i>Forno Comelt</i>	111

2.3.13 Rottame e soluzioni alternative per la carica	112
2.3.14 Metallurgia secondaria in siviera	112
2.4 PRODUZIONE E CLASSIFICAZIONE DEI RIFIUTI.....	114
2.4.1 Le scorie	114
2.4.2 Polveri provenienti dal sistema di trattamento dei fumi	116
2.4.3 Altri rifiuti	119
2.5 RECUPERO E SMALTIMENTO DEI RIFIUTI	120
2.5.1 Polveri provenienti dal sistema di trattamento dei fumi	120
2.5.2 Monitoraggio e controllo delle emissioni.....	121
2.6 BIBLIOGRAFIA	123
3 FATTORI FISICI.....	125
3.1 IL CICLO DELLE MATERIE PRIME.....	125
3.2 UTILIZZO DEI ROTTAMI NEI DIVERSI PROCESSI DI ACCIAIERIA.....	129
3.3 IL CICLO DEL ROTTAME IN ITALIA.....	131
3.3.1 Organizzazione del riciclaggio delle carcasse automobilistiche..	133
3.3.2 Ruolo del COBAT	137
3.3.3 Metodi di trattamento del rottame	139
3.4 BILANCIO DI MATERIA ED ENERGIA	142
3.5 L'IMPATTO AMBIENTALE	145
3.5.1 Le polveri.....	145
3.5.2 Diossine e furani	148
3.5.3 Controllo delle emissioni di PCDD/F.....	152
3.5.4 La radioattività	155
3.6 EVENTI DI CONTAMINAZIONE RADIOATTIVA IN ITALIA	165
3.6.1 Il caso di Brescia	165
3.6.2 Dogana di Chiasso Brogeda	168
3.6.3 Porti di Genova e La Spezia	169
3.6.4 Venezia	169
ALLEGATO 1	173
3.7 IL RUMORE	174
3.8 LA NORMATIVA.....	176
3.9 BIBLIOGRAFIA	181
4 LE TECNICHE DI RICICLAGGIO DELLE POLVERI DI ACCIAIERIA	183
4.1 CRITERI DI CLASSIFICAZIONE DELLE TECNICHE	183
4.1.1 Obiettivi del trattamento.....	183
4.1.2 Scala di impianto - Localizzazione.....	187
4.1.3 Prodotti recuperati e loro destinazione	188
4.1.2 Processi	193
4.2 I PROCESSI PIROMETALLURGICI.....	196

4.2.1	Principi termodinamici	196
4.2.2	Classificazione dei processi pirometallurgici	205
4.2.3	Processi in fase solida	206
4.2.3.1	Forno rotativo	207
4.2.3.2	Rotary Hearth Furnace (RHF)	211
4.2.4	Processi in fase fusa	214
4.2.4.1	Processi al plasma	215
4.3	I PROCESSI IDROMETALLURGICI	216
4.3.1	I problemi della idrometallurgia dello zinco tradizionale	216
4.3.2	I processi di lisciviazione diretta	223
4.4	I PROCESSI MISTI	228
4.4.1	Generale	228
4.4.2	Processi misti	230
4.5	I PROCESSI DI INERTIZZAZIONE	232
4.5.1	Generale	232
4.5.2	Processi di inertizzazione a freddo	232
4.5.3	Processi di vetrificazione	233
4.6	LE TECNICHE E GLI IMPIANTI PIROMETALLURGI	233
4.6.1	Tecniche ed impianti consolidati	234
4.6.1.1	Processi pirometallurgici in fase fusa	236
4.6.1.2	Processi pirometallurgici in fase solida	256
4.6.2	Le tecniche e gli impianti in fase di sviluppo o valutazione	262
4.6.3	Tecniche "dormienti"	262
4.6.4	Tecniche abbandonate	265
4.7	LE TECNICHE E GLI IMPIANTI IDROMETALLURGICI	267
4.7.1	Le tecniche e gli impianti consolidati	267
4.7.1.1	Il processo ZINCEX	267
4.7.1.2	L'impianto EZINEX	271
4.7.2	Le tecniche ed i processi in via di sviluppo	277
4.7.2.1	- Processo UBC-Chaparral	277
4.7.2.2	- Processo SCEGI	281
4.7.2.3	- Processo ANPA - Università di Roma "La Sapienza"	282
4.7.2.4	- Processo MetWool	284
4.7.2.5	- Processo Enviroplas	285
4.7.2.6	- Processo Cashman	285
4.7.2.7	- Processo Rezada	285
4.7.2.8	- Processo Terra Gaia	285
4.8	BIBLIOGRAFIA	286
5	LA TECNICA E GLI IMPIANTI WAEZL	287
5.1	IL PROCESSO WAEZL	287

5.1.1	Background	287
5.1.2	Caratterizzazione delle materie prime.....	288
5.1.2	Processo	291
5.1.4	Problematiche di conduzione del forno WAE LZ	296
5.1.5	Varianti di processo: marcia basica e marcia acida	299
5.1.6	Indici tecnologici	303
5.1.7	Le scorie WAE LZ.....	304
5.2	GLI IMPIANTI WAE LZ EUROPEI.....	309
5.2.1	Principali impianti	309
5.2.2	Scenario Europeo – Limiti di capacità.....	314

CAPITOLO 1

DESCRIZIONE DEL SETTORE PRODUTTIVO

1.1 PRODUZIONE E CONSUMI MONDIALI

L'acciaio rientra sicuramente nel novero dei materiali più largamente diffusi nel mondo. Il suo ruolo insostituibile nel campo delle costruzioni, trasporti, macchinari, impiantistica, prodotti di consumo, etc., ha fatto sì che la capacità produttiva ed i volumi di produzione costituiscano una sorta di indicatore dello stato dell'economia non solo nei paesi a più avanzata industrializzazione, ma anche e soprattutto in quelli emergenti. Accanto a motivazioni puramente imprenditoriali, si sono aggiunte spesso considerazioni di prestigio o di strategia nel promuovere lo sviluppo di industrie siderurgiche nazionali. La disponibilità in loco di materie prime e di bacini fluviali hanno determinato, in passato, la nascita di enormi bacini siderurgici come quello della Ruhr, in Germania, o quello di Pittsburgh, in Pennsylvania, USA. Oggi, il basso costo dei trasporti, soprattutto via mare, e la disponibilità di energia hanno radicalmente cambiato la geografia dell'industria dell'acciaio permettendo la nascita di centri siderurgici litoranei in paesi, come l'Italia ed il Giappone, del tutto privi di risorse minerarie. La gran massa di materiali che si devono movimentare in un impianto a ciclo integrale per la produzione di massa (per ogni tonnellata di acciaio finito si devono movimentare circa tre tonnellate di prodotti grezzi) e l'avvento del forno fusorio hanno spesso reso obsoleti gli impianti nati presso le miniere di ferro e carbone, in particolare, che possono solo contare su trasporti terrestri. Ormai, ad esempio, il polo industriale dell'acciaio di Pittsburgh è solo un lontano ricordo. Le utilizzazioni dell'acciaio in un paese industrializzato sono sinteticamente raggruppabili in alcuni macro settori industriali come rappresentato nella figura 1.1.

Produzioni

La ripartizione della produzione di acciaio nel mondo, nel corso dell'anno 2001, è mostrata nel grafico 1.2 che evidenzia come l'Unione Europea contribuisca con un poderoso 19% del totale e come l'Asia nel suo insieme (incluso il Giappone) sia il più grande produttore di acciaio con il 40%, circa, della produzione mondiale.

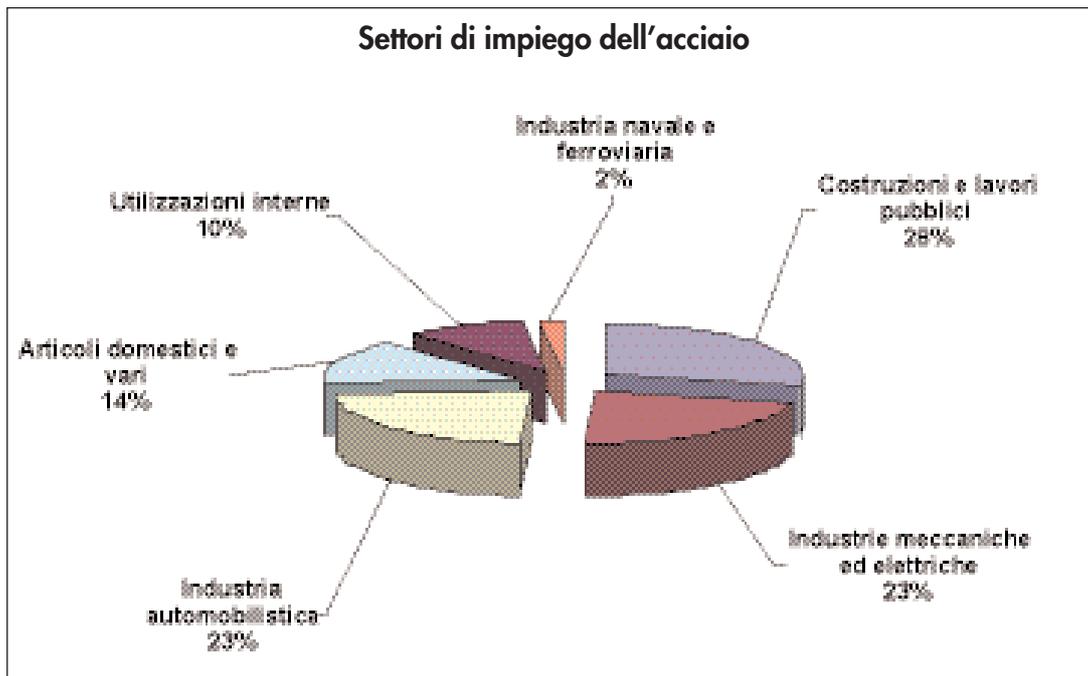


Fig. 1.1 - Ripartizione dei consumi di acciaio per macro settori

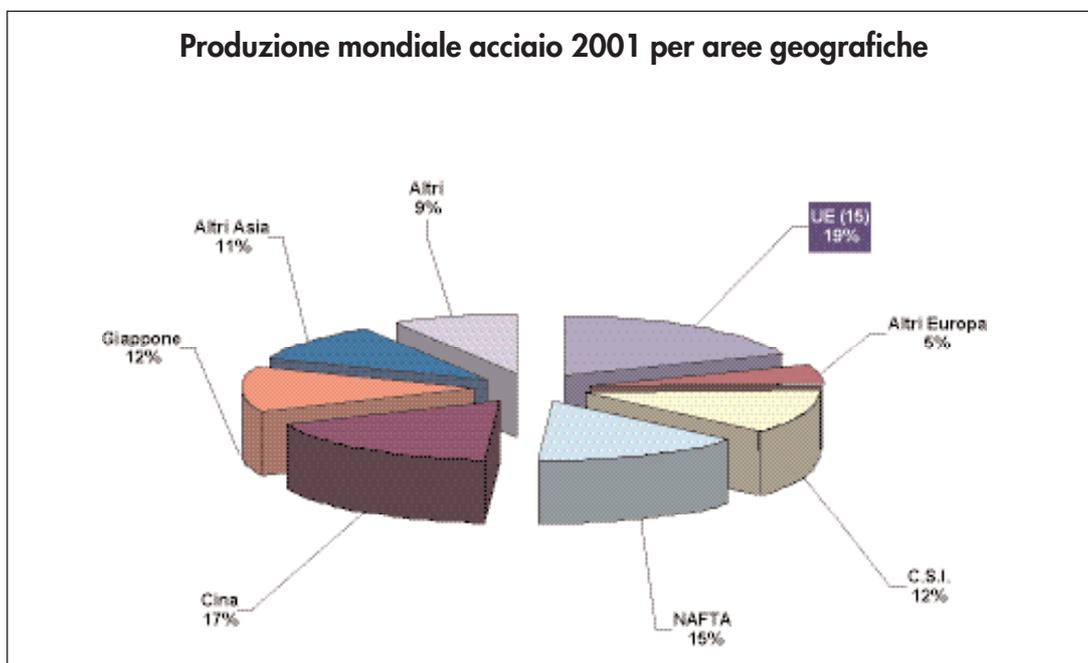


Fig. 1.2 - Ripartizione della produzione di acciaio nel mondo nel corso dell'anno 2001 (fonte: I.I.S.I. Steel Statistics).

Consumi

Nell'ultimo decennio si sono verificate forti oscillazioni nella produzione e nel consumo di acciaio nei paesi industrializzati. Ciò appare connesso ai mutamenti strutturali delle industrie e dei mercati: la riduzione dei grandi investimenti sociali e delle infrastrutture e lo spostamento verso un terziario sempre più dominato dall'industria elettronica diminuiscono progressivamente i consumi di acciaio. Le stesse industrie, d'altra parte, quando non si rivolgono a materiali alternativi o metallici diversi dal ferro (materie plastiche, compositi, leghe di alluminio...), utilizzano prodotti siderurgici di migliore qualità, ottenuti con tecnologie che riducono gli scarti (colata continua, sistemi di controllo e gestione degli impianti più efficaci). Il trend dell'industria siderurgica nei paesi industrializzati è quello di una stabilizzazione della produzione verso la copertura dei soli consumi interni e di uno spostamento verso prodotti più sofisticati. Tale tendenza emerge dal grafico di figura 1.3 che mostra come, con la sola eccezione della C.I.S. per altro neanche troppo vistosa, la ripartizione dei consumi nelle singole aree del mondo sia assai simile a quella della produzione, già vista in fig. 1.2.

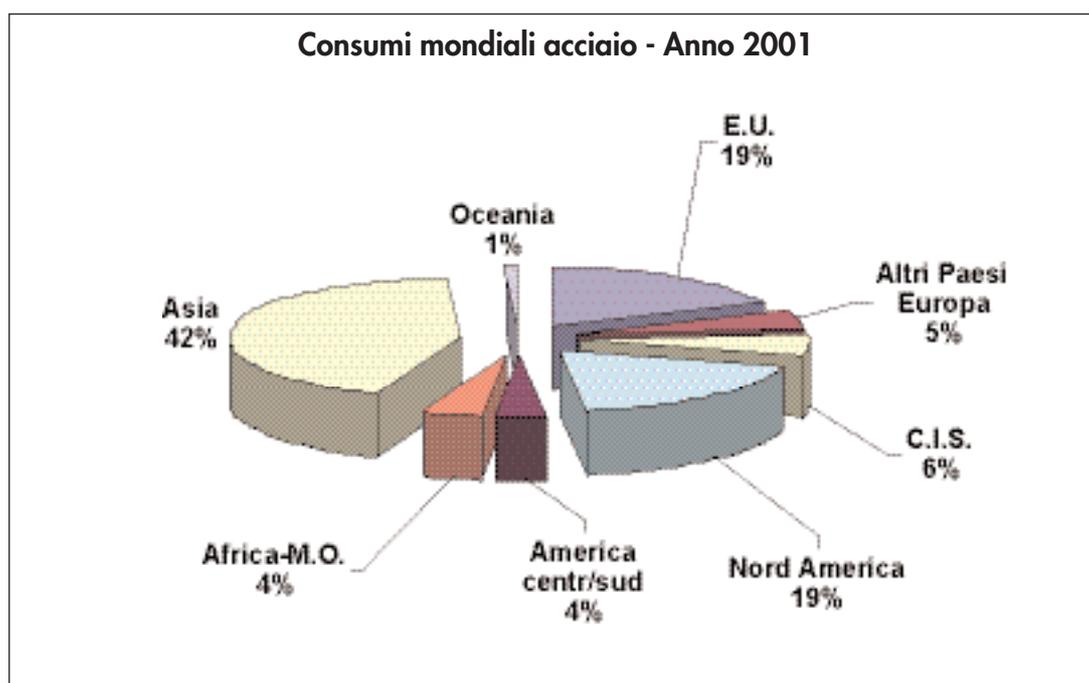


Fig. 1.3 - Ripartizione dei consumi di acciaio per aree geografiche (fonte: I.I.S.I. Steel Statistics).

I consumi di acciaio sono complessivamente in costante espansione, particolarmente nei paesi di recente industrializzazione, essendo legati in buona parte a investimenti in impianti, infrastrutture e beni di consumo durevoli.

Nel grafico di figura 1.4 è rappresentata l'evoluzione dei consumi apparenti di acciaio nel mondo negli ultimi 6 anni. La crescita complessiva nel periodo 1995-2001 è

stata pari al 17.5%, con una media del 2.9% medio annuo. Tuttavia gli incrementi di consumi sono concentrati nelle aree asiatiche, e in particolare nella Cina, mentre in particolare si è osservato un trend negativo nell'area Nord America, come risulta dal grafico 1.5.

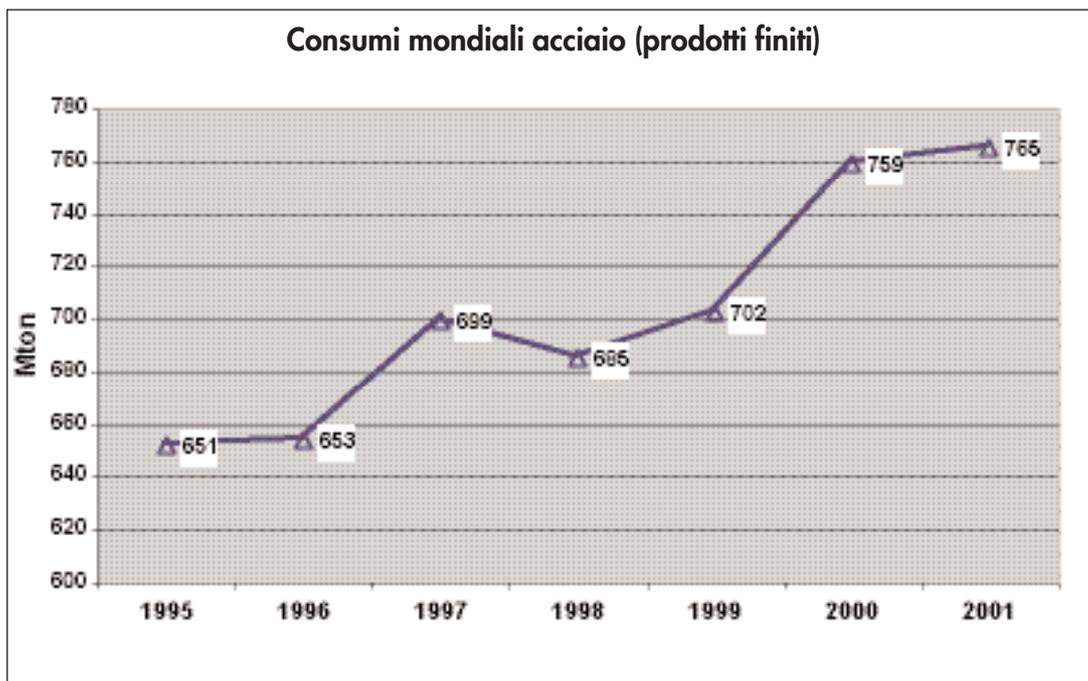


Fig. 1.4 - Variazione percentuale del consumo mondiale di acciaio nel periodo 1995-2001 (fonte: I.I.S.I. Steel Statistics).

I tassi effettivi annui di crescita hanno evidenziato un andamento estremamente variabile, come mostra il grafico di figura 1.6.

Come si può notare l'Asia nel suo complesso e la Cina in particolare hanno avuto tassi di crescita positivi segnale di una rapida espansione dell'economia, mentre il rallentamento dello sviluppo nei Paesi industrializzati (Europa, Nord America) trova la sua conferma nella marcata contrazione dei consumi di acciaio interrotta solo dalla favorevole congiuntura del 2000.

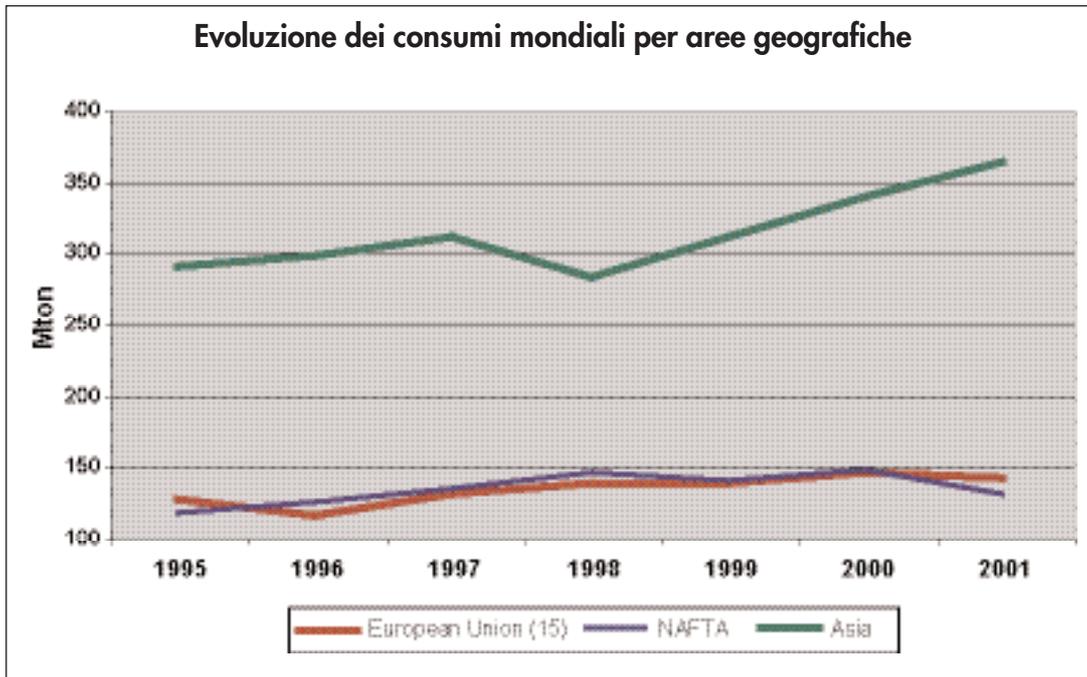


Fig. 1.5 - Evoluzione dei consumi di acciaio nelle principale aree mondiali (fonte: I.I.S.I.Steel Statistics).

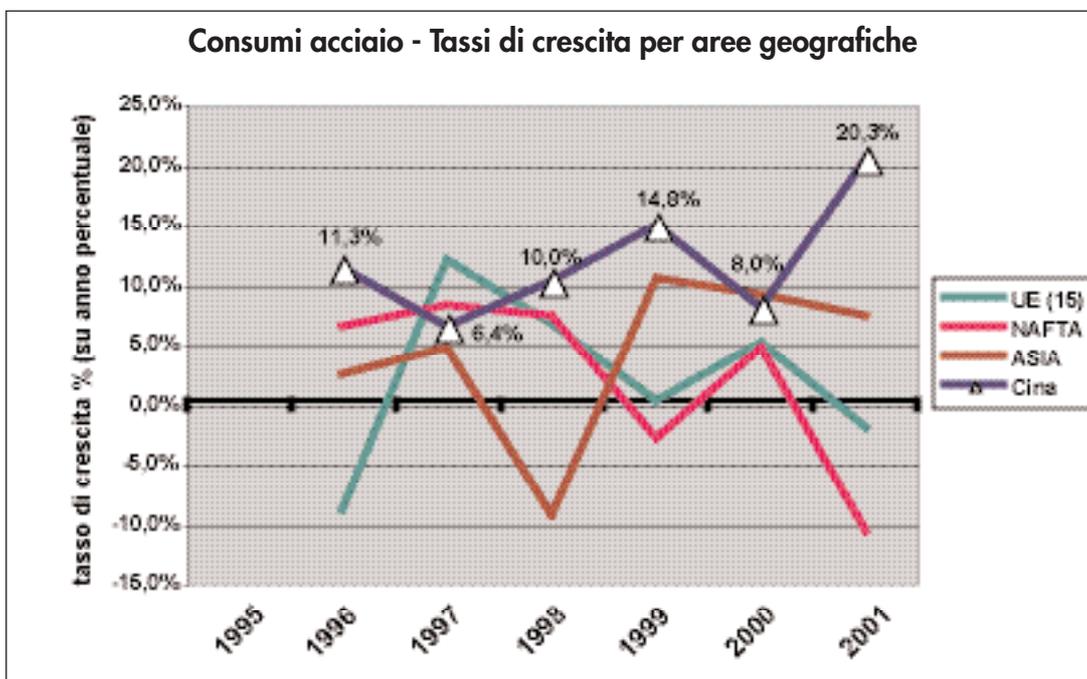


Fig. 1.6 - Tassi di crescita dei consumi di acciaio nelle principale aree mondiali (fonte: I.I.S.I.Steel Statistics).

Dal confronto della distribuzione % di produzioni e consumi di acciaio per aree geografiche (vedi grafico successivo) si nota tuttavia che Giappone ed Europa hanno tuttora delle marcate sovracapacità rispetto ai consumi regionali, mentre Cina, Nord America e altre aree geografiche hanno evidentemente capacità produttive inferiori ai fabbisogni: per cui è abbastanza ragionevole prevedere nei prossimi anni un aumento di investimenti nelle strutture produttive di Cina ed altri Paesi di recente industrializzazione, mentre i Gruppi europei e Giapponesi continueranno ad operare secondo il criterio delle ristrutturazioni delle attività produttive, oltre che negli adeguamenti ambientali e gli upgrading tecnologici.

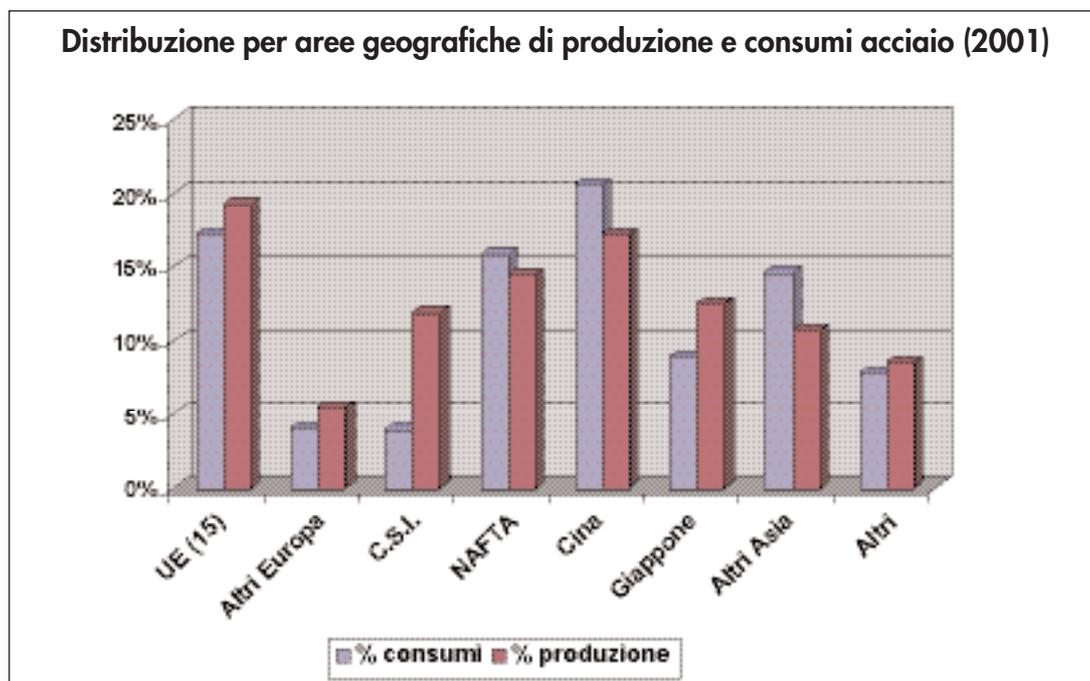


Fig. 1.7 - Produzioni e consumi di acciaio nelle principale aree mondiali (fonte: I.I.S.I. Steel Statistics).

Il riciclaggio dell'acciaio

Come vedremo nei capitoli successivi una importante materia prima per la produzione di acciaio è costituita dal rottame proveniente dalla demolizione di strutture, beni di investimento durevoli, ecc. nel cui procedimento di fabbricazione l'acciaio è impiegato come materiale base.

L'industria siderurgica utilizza il rottame ferroso in quantità significative ma in % diverse a seconda delle varie aree geografiche, in funzione di fattori complessi quali il contesto industriale, la disponibilità di approvvigionamenti di materie prime di origine minerale, la diffusione di beni di consumo durevoli, ecc.

Il risultato di tali fattori è rappresentato nel diagramma seguente:

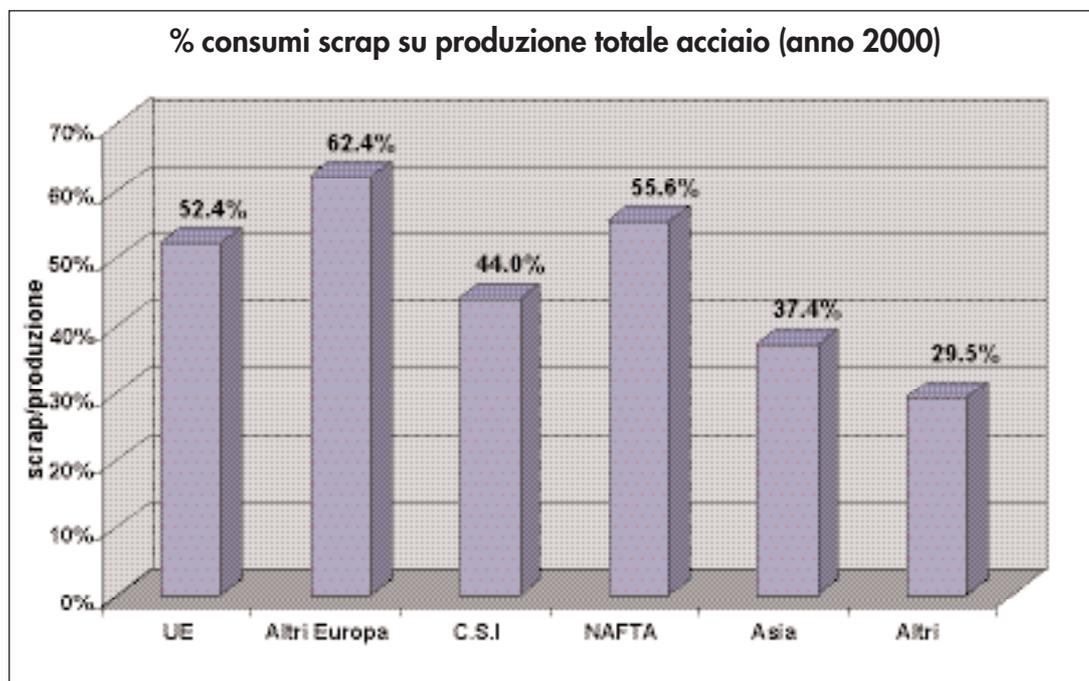


Fig. 1.8. - Utilizzazione scraps nelle principale aree mondiali (fonte: I.I.S.I.).

Il risultato è variamente interpretabile in quanto come ricordato diversi fattori orientano la generazione e il riciclaggio del rottame ferroso.

Ci limitiamo ad osservare che nel caso della Unione Europea le elevate % di rottame introdotto nel ciclo di fabbricazione dell'acciaio sono collegabili a:

3 Il progressivo esaurimento delle fonti di materie prime minerarie, nonché gli elevati costi di estrazione dei minerali e del carbone

3 La progressiva ristrutturazione degli impianti metallurgici con espansione delle capacità basate sull'impiego del forno elettrico, contro una riduzione degli impianti a ciclo integrale.

La ripartizione delle capacità produttive su un maggior numero di operatori e di siti produttivi localizzati in posizioni baricentriche rispetto alle fonti di raccolta del rottame.

1.2 PRODUZIONE E CONSUMI NEI PAESI UE

I consumi

Come abbiamo visto al paragrafo precedente, i consumi nei Paesi UE ammontano a circa il 19% di quelli mondiali. I tassi di crescita riflettono le contingenze economiche

della regione, e come si può vedere dai grafici delle figure 1.5 ed 1.6, dopo il pesante calo del 1996, il 2000 ha registrato anche in Europa un aumento di consumi notevole, in accordo con l'andamento generale della economia mondiale. Il consumo di acciaio è generalmente considerato un indicatore dell'andamento dell'economia, analogamente ai consumi energetici. La crescita complessiva dal 1995 al 2000 è stata pari al 11,9%, con una media annuale del 2,4%.

Questo periodo favorevole, come è noto, è stato seguito da un periodo di stagnazione economica, negativo per lo sviluppo e per gli investimenti.

Nei grafici successivi è riportato l'andamento del consumo apparente di acciaio grezzo nei Paesi U.E. 15 nel periodo 1995÷2001:

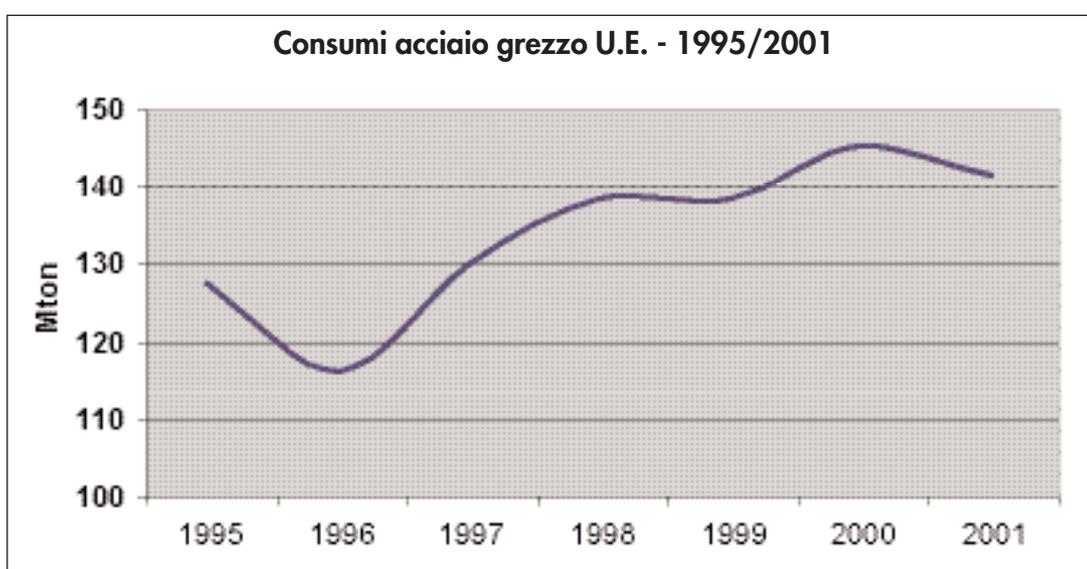


Fig. 1.9 - Evoluzione consumi di acciaio nelle principale aree mondiali (fonte: I.I.S.I.Steel Statistics)

e il corrispondente andamento del tasso di crescita, da cui si nota il sostanziale calo avvenuto nel 2001.

La produzione di acciaio grezzo

Il forte rallentamento dello sviluppo dell'economia mondiale nel corso del 2001 ha influito ancora una volta negativamente sull'andamento del mercato siderurgico ed ha portato un periodo fortemente problematico per i produttori nelle varie regioni del mondo.

La crescita del prodotto lordo mondiale nel 2001 si è quasi dimezzata, con effetti che si sono propagati in tutte le regioni. In particolare negli USA, in Giappone, in America Latina. Il rallentamento è stato meno marcato nei paesi in via di sviluppo dell'Asia (da 6,7% a 5,6%).

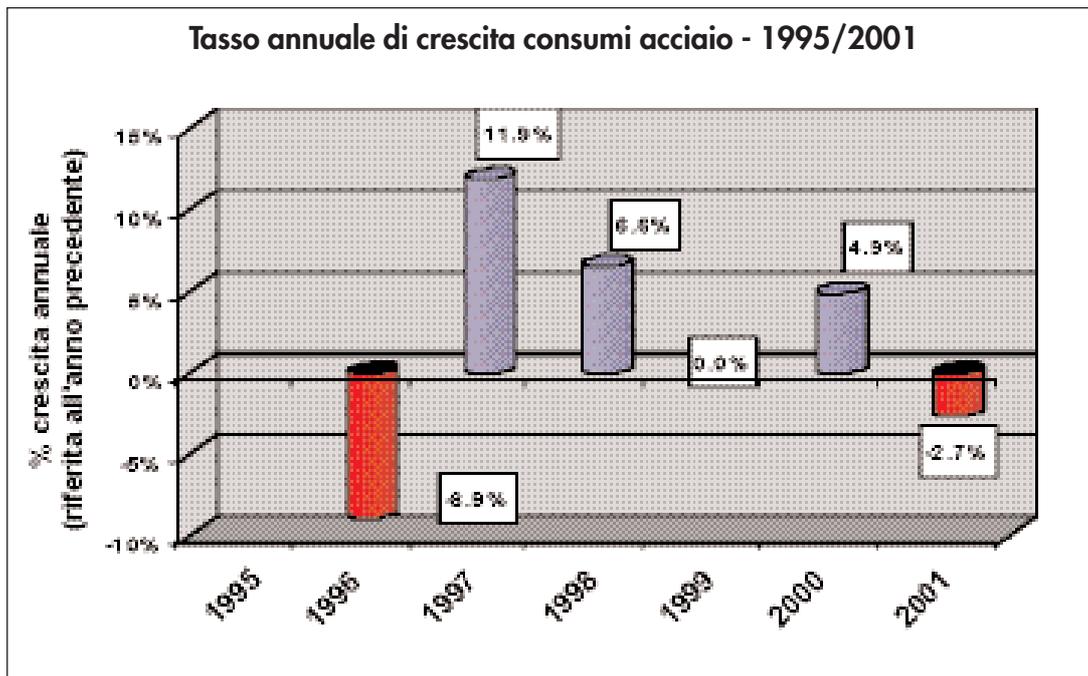


Fig. 1.10 - Tassi di crescita dei consumi di acciaio nelle principale aree mondiali

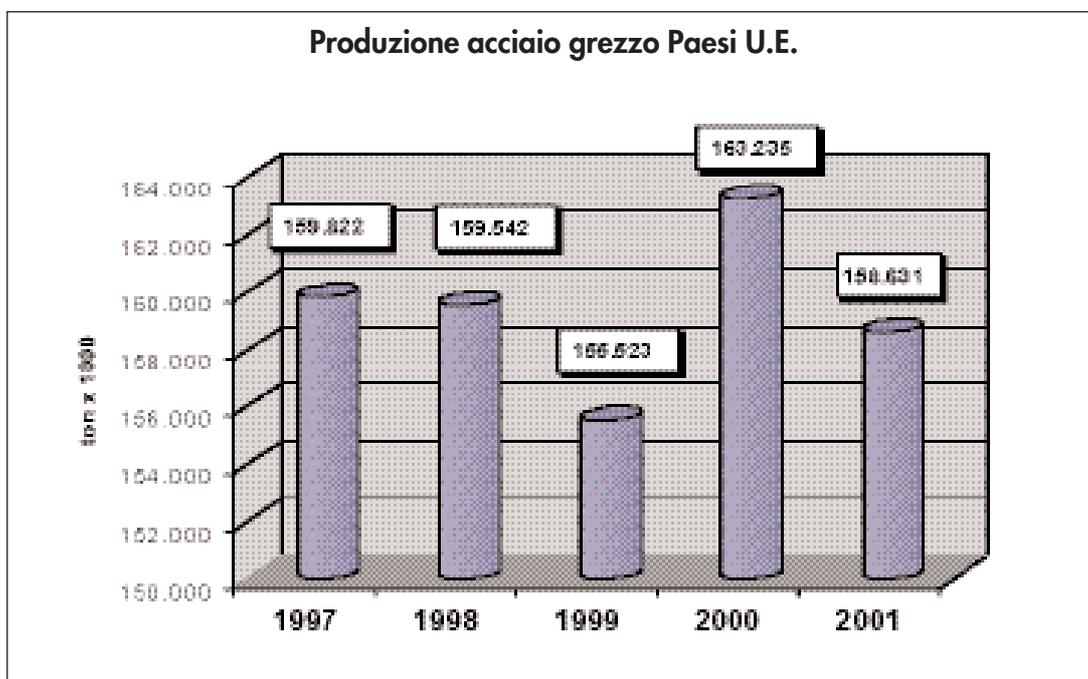


Fig. 1.11 - Produzione di acciaio nelle principale aree mondiali (fonte: EUROFER)

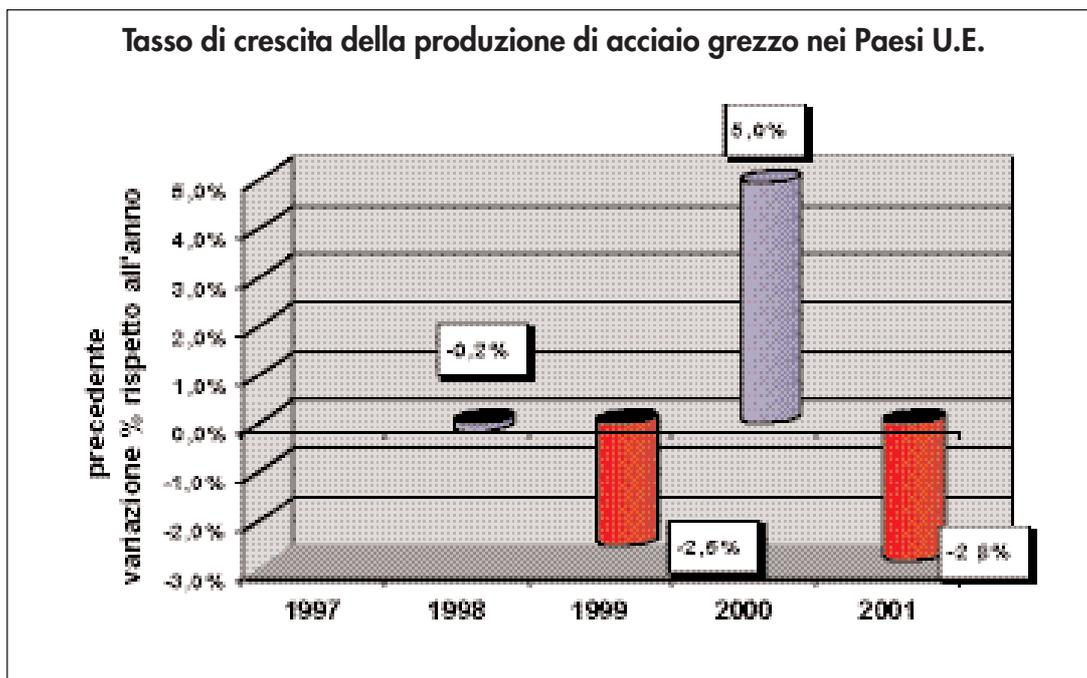


Fig. 1.12 - Tasso di crescita della produzione di acciaio nelle principale aree mondiali (EUROFER)

Anche nell'Unione Europea la crescita economica ha subito un brusco rallentamento passando da un aumento del PIL del 3,4% nel 2000 all'1,7% nel 2001. Ancora più importante per il settore siderurgico è l'andamento degli investimenti fissi, che ha ugualmente presentato un quadro negativo: negli USA si è passati da +6,7% nel 2000 a -0,9% del 2001 mentre nell'Unione Europea è diminuito dal 4,7% allo 0,1%. La flessione dell'economia mondiale, sebbene di portata più limitata rispetto a passati periodi, ha pertanto lasciato forti elementi di incertezza sui tempi effettivi e sull'intensità della ripresa, che alcuni esperti già segnalavano per la fine del 2001. Pertanto dopo le buone prestazioni dell'anno 2001 la produzione di acciaio grezzo in accordo con i consumi, ha mostrato una marcata riduzione nel 2001:

L'andamento del mercato e delle produzioni è rimasto sfavorevole nel corso del 2002: il progressivo della produzione a Settembre è pari a 118,7 Mton, e calcolando un forecast basandoci sulla media mensile su 9 mesi si dovrebbe registrare a fine anno una produzione di 152,1 Mton, con un conseguente calo del 4% rispetto alla produzione 2001.

L'andamento della produzione trimestrale del 2002 ha infatti già segnato dei cali produttivi notevoli rispetto ai corrispondenti periodi 2001:

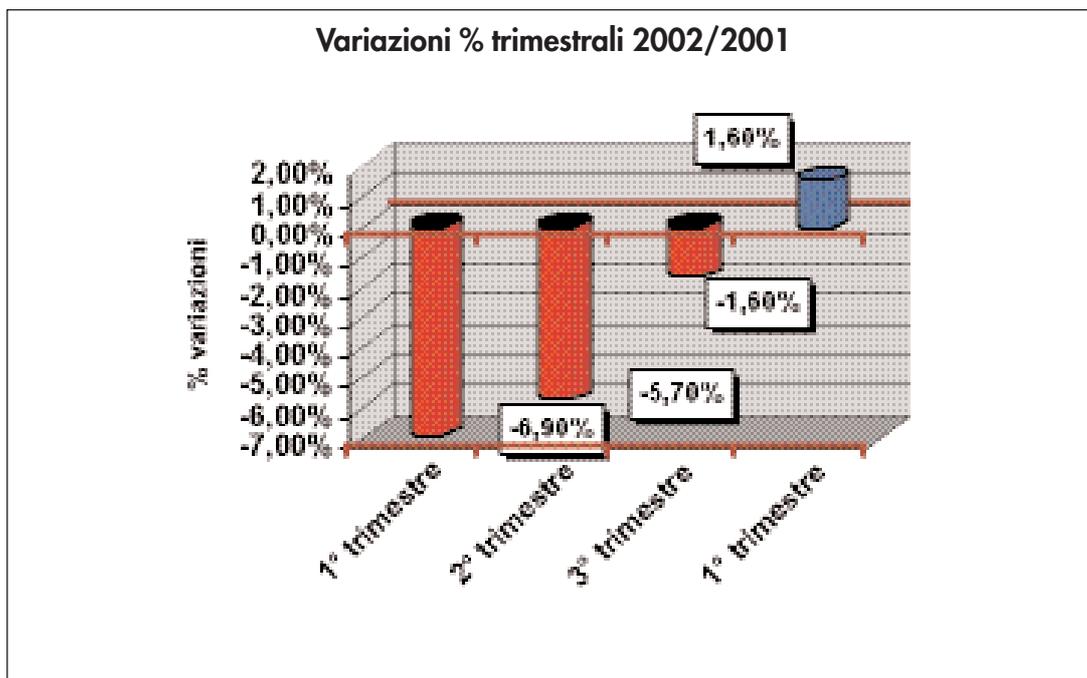


Fig. 1.13 - Variazioni consumi di acciaio nella UE (2002) (fonte: EUROFER)

Bilancio import-export

Nel complesso dei Paesi U.E. si registra un sostanziale equilibrio tra produzione e consumi. I flussi di import / export considerati nel periodo \1997/2001 ammontano mediamente al 12% del mercato. Ciò è confermato anche dai dati di import/export di figura 1.14 ed 1.15, dai quali appare come il saldo (positivo) import/export sia molto modesto con un valore massimo pari al 5% della produzione totale registrato nell'anno 1997. Si può notare come nel 1997 i Paesi UE abbiano esportato ben 8.410 ton di acciaio in più rispetto ai quantitativi importati. Si tratta di una prestazione mai più ripetuta nel corso degli anni seguenti che hanno fatto registrare saldi poco significativi, ancorché positivi.

Nel 2001 si è verificata per la prima volta un saldo negativo della bilancia produttiva anche se modesto (1% del mercato), segno oltre che della flessione dell'economia della UE, anche di ulteriori riduzioni della capacità produttiva.

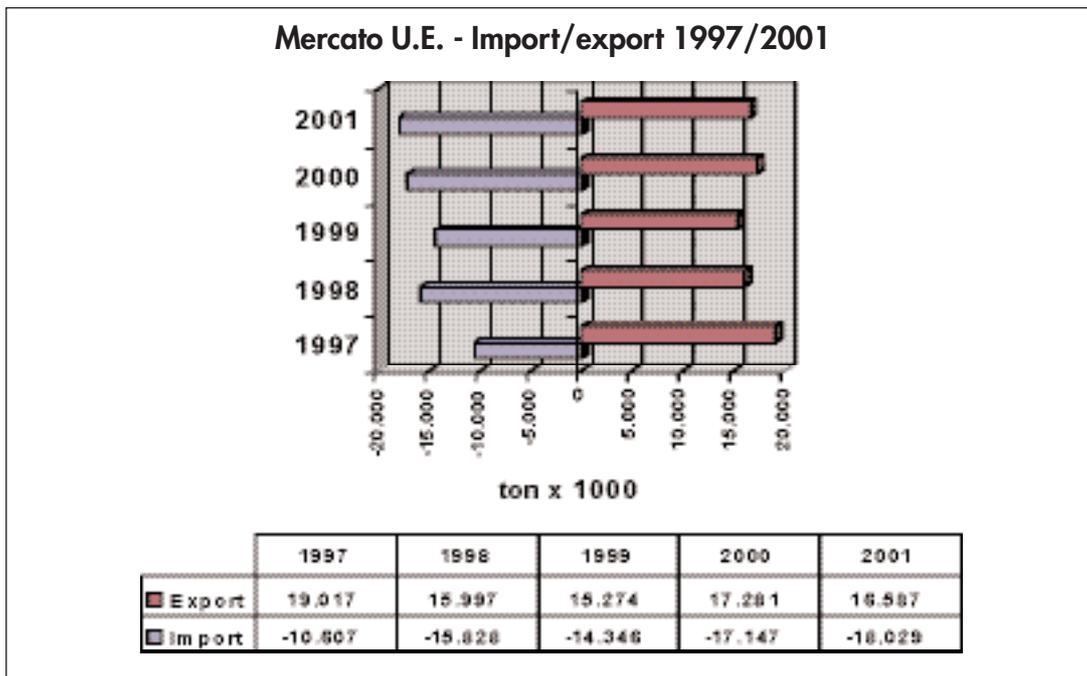


Fig. 1.14 - Andamento di import/export di acciaio nei Paesi UE, in migliaia di tonnellate, nel periodo 1997-2000. (Fonte EUROFER) .L'importazione di acciaio è indicata con il segno meno.



Fig. 1.15 - Andamento del saldo import/export di acciaio nei Paesi UE, in migliaia di tonnellate, nel periodo 1997-2001 (Fonte EUROFER).

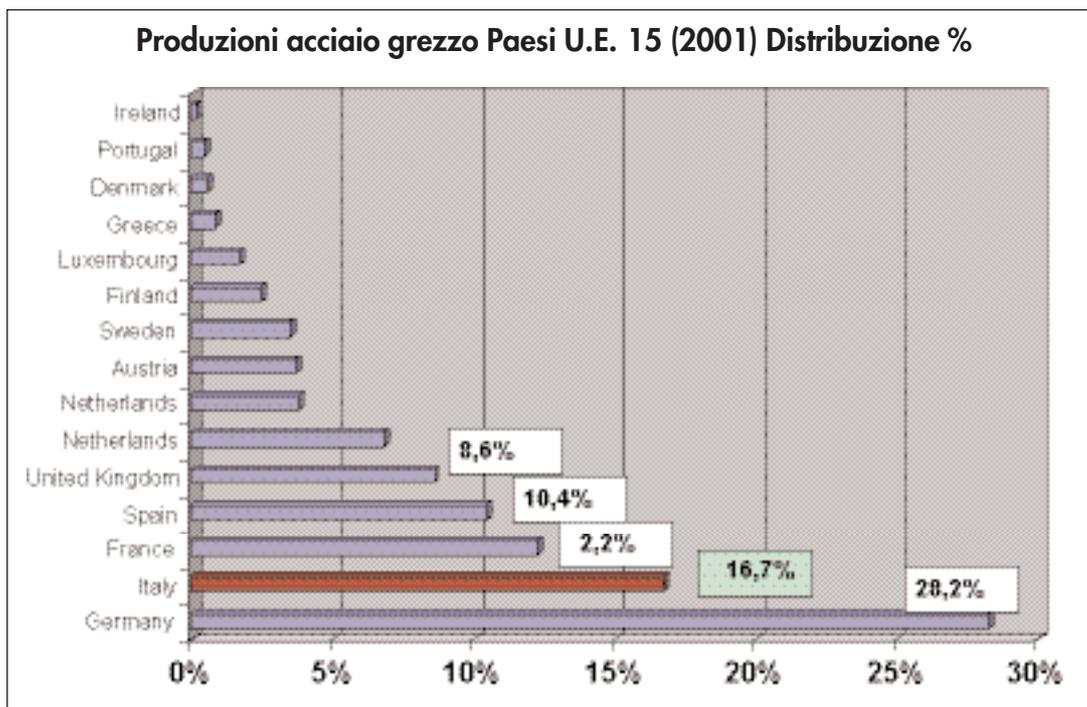


Fig. 1.16. - Distribuzione % produzione Paesi U.E. nel 2001 (Fonte EUROFER)

Distribuzione della produzione nei Paesi U.E.

La produzione di acciaio nei vari Paesi dell'U.E. è variamente distribuita, come appare dal grafico successivo di figura 1.9. Come si vede, nell'ambito della UE, la posizione dell'Italia è di rilevanza primaria, essendo seconda solo a quella tedesca, con 26 milioni di ton/anno di acciaio prodotto nell'anno 2000. Nel grafico seguente vengono rappresentate le quote di produzione dei singoli Paesi rispetto al totale della UE:

Produzione acciaio grezzo U.E. - Anni 2000/2001

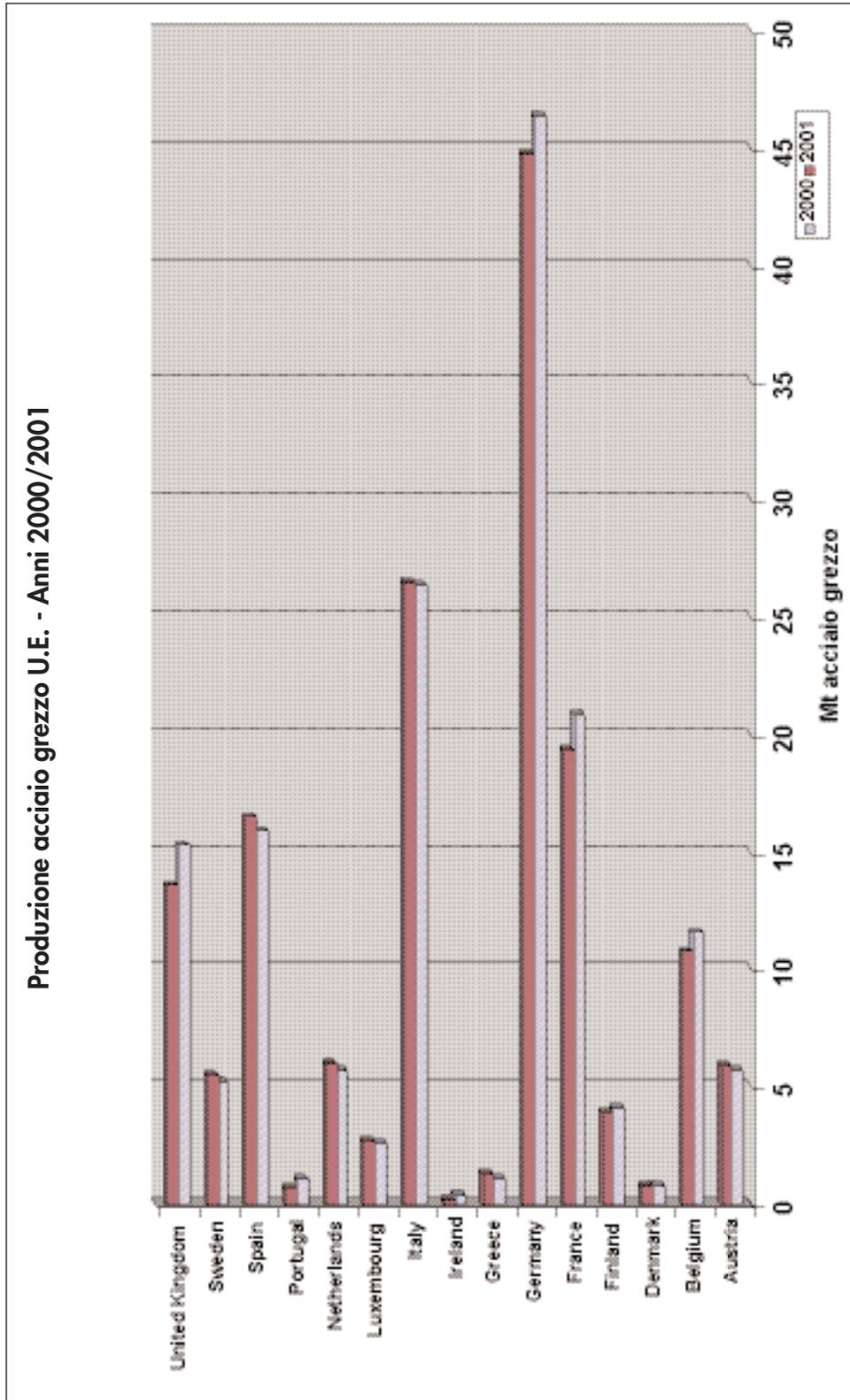


Fig. 1.17. - Produzione di acciaio nei paesi UE nel corso dell'anno 2000 / 2001 (Fonte IISI ed EUROFER)

Occupazione e produttività

L'industria dell'acciaio in Europa produce circa 160 Mton/anno e impiega circa 269.000 addetti. La riduzione della domanda ha comportato e comporta tuttora una riduzione delle capacità produttive con chiusura di impianti e pesanti costi sociali.

Il grafico seguente illustra l'evoluzione della occupazione nel settore siderurgico nei Paesi UE:

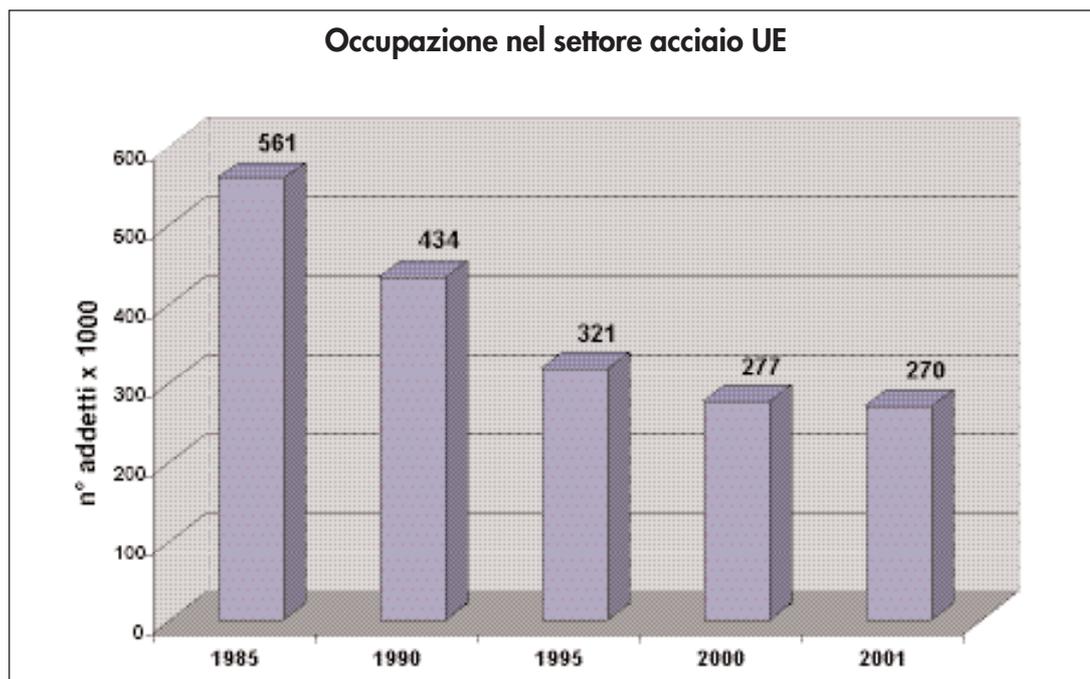


Fig. 1.18 - Produzione di acciaio nei paesi UE nel corso dell'anno 2000 / 2001 (Fonte EUROFER)

Tra il 1985 ed il 2001 nell'Unione Europea i posti di lavoro si sono ridotti del 52%, mentre nell'ultimo decennio (1990÷2001) si sono ridotti del 38%, quindi con un tasso medio annuo del 3,4%, in attenuazione negli ultimi anni. I processi di privatizzazione, e razionalizzazione delle strutture produttive hanno portato ad una flessione nei livelli occupazionali in varia misura nei Paesi della UE, come si può apprezzare da seguente diagramma:

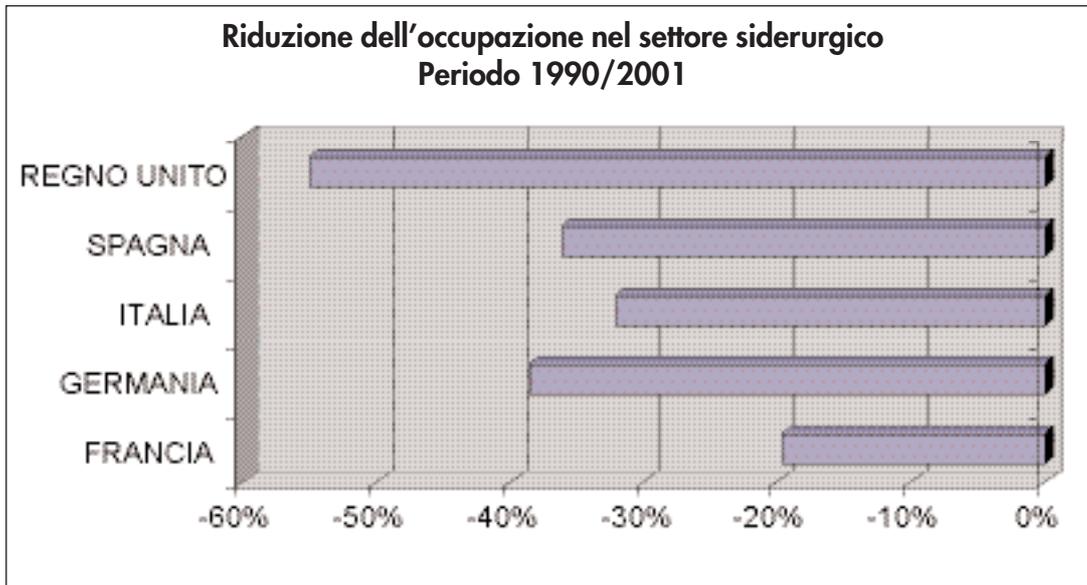


Fig. 1.19. - Evoluzione occupazione nel settore siderurgico nei paesi UE

da cui si vede che il Regno Unito è stato il Paese in cui maggiormente si sono sentiti gli effetti delle ristrutturazioni e delle chiusure. L'attuale situazione occupazionale nei Paesi UE è qui appresso rappresentata:

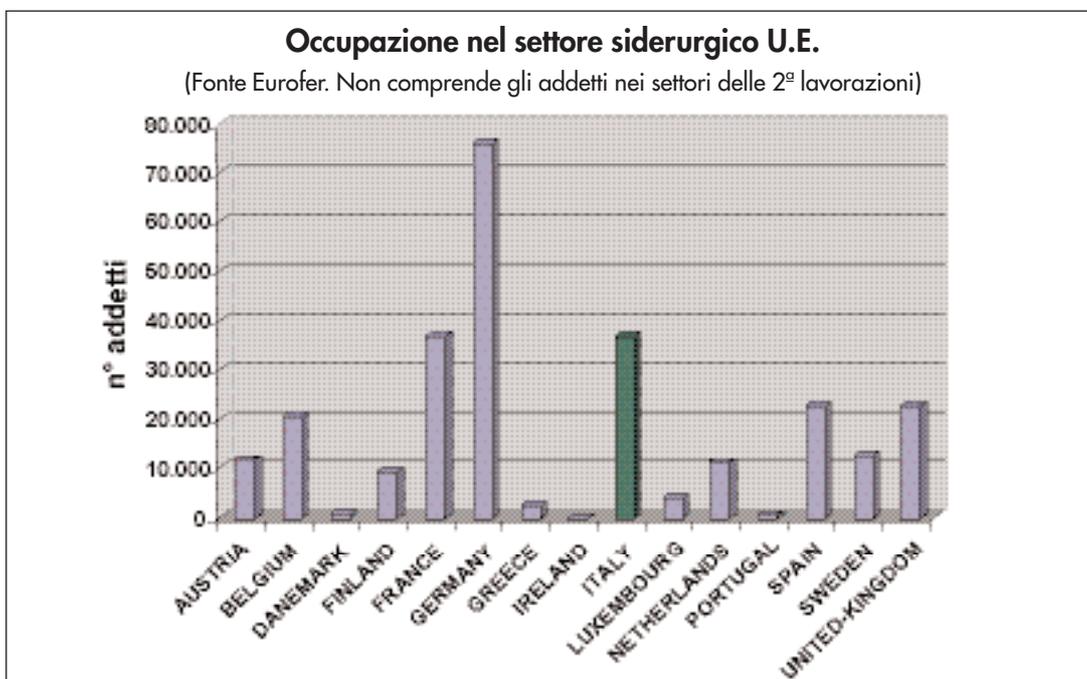


Fig. 1.20 - N° addetti settore siderurgico nei paesi UE nel 2001 (Fonte EUROFER)

Si osservi che l'occupazione in Francia è circa pari a quella Italiana, però con una produzione inferiore del 20% rispetto a quella Italiana, da cui si può ragionevolmente ipotizzare che la produttività del settore acciaio in Francia sia inferiore a quella in Italia.

Poiché nell'ultimo decennio a fronte di una riduzione media del 3.4% anno medio dell'occupazione nei Paesi UE non si è verificata una contrazione della produzione, che anzi nel periodo ha registrato un tasso di incremento medio annuo del 2.5%, si deve dedurre che la produttività del settore si è evoluta in modo molto positivo, soprattutto in virtù di razionalizzazione delle strutture produttive esistenti.

L'industria dell'acciaio in Europa può vantare la maggiore tradizione su scala mondiale ed in virtù della lunga esperienza accumulata essa ha potuto attuare una generale tendenza verso la riduzione dei costi e l'aumento di efficienza. I dati statistici di Settore indicano infatti un forte recupero della produttività nell'area Europea nell'arco degli ultimi 20 anni, dato Europeo che raggiunge le 600 ton/addetto medie contro le 520÷530 ton/addetto di Giappone e Nord America.

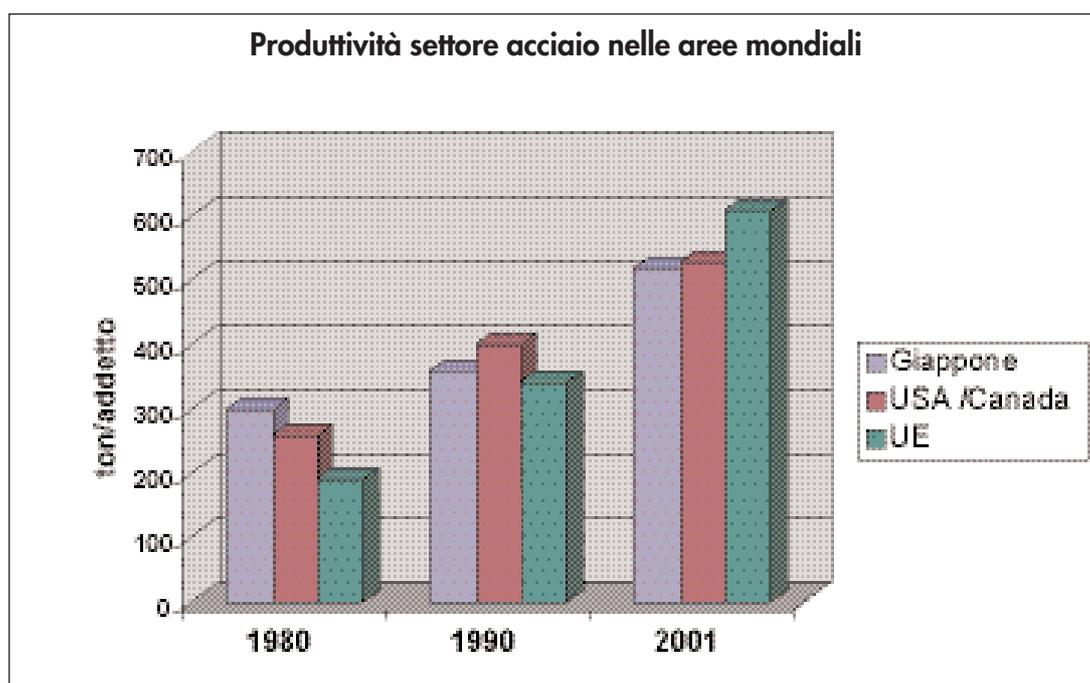


Fig. 1.21 - Evoluzione della produttività nel settore acciaio nelle varie aree mondiali (Fonte IISI)

Se si passa ad analizzare i dati di produttività disponibili per i Paesi UE, si rileva che i pesi a più elevata produttività sono Spagna e Italia che superano le 700 ton/addetto.

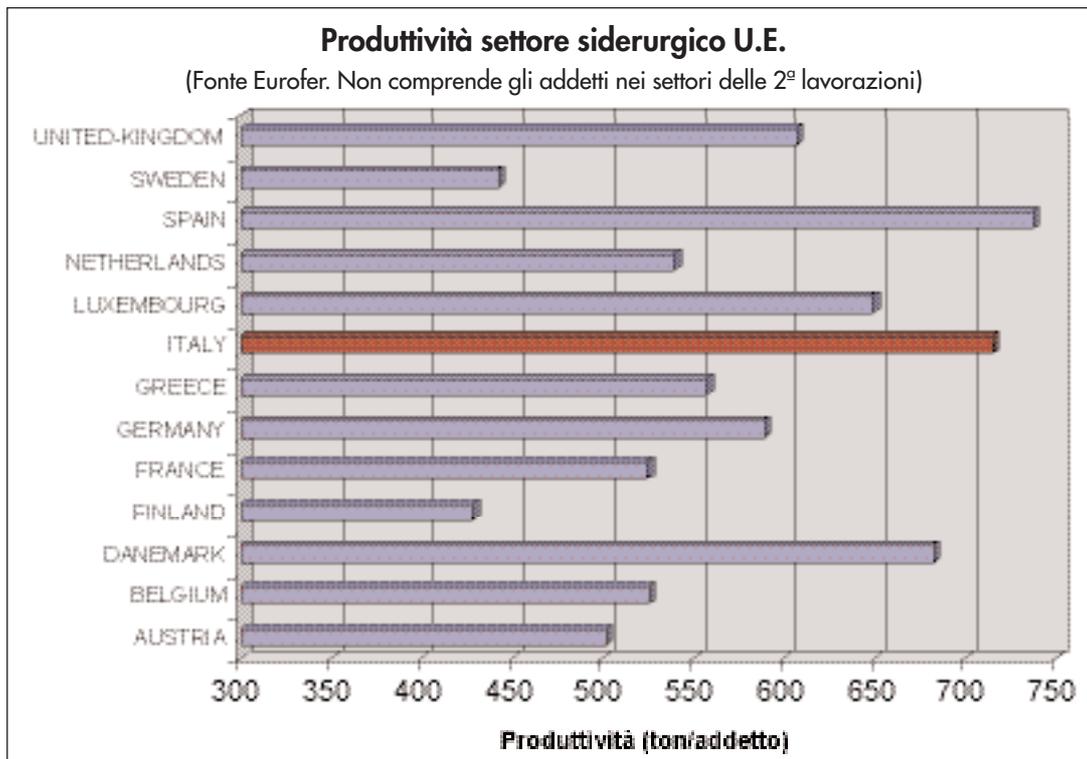


Fig. 1.22. - produttività nel settore acciaio nei Paesi UE nel 2001 (Fonte EUROFER)

Si tenga presente che i valori di produttività sono riferiti al settore acciaio escludendo le 2^e lavorazioni.

1.3 PRINCIPALI PRODUTTORI EUROPEI

Il più grande Gruppo Europeo produttore di acciaio grezzo e prodotti siderurgici è ARCELOR gruppo nato nel 2001 dalla fusione di Aceralia (Spagna) Usinor (Francia) e Arbed (Lussemburgo).

Arcelor è attualmente altresì il più grande produttore mondiale di acciaio con 45 Mton superiore di oltre il 50% al secondo produttore mondiale, la sud coreana PO-SCO.

I grandi processi di concentrazione della produzione di acciaio sono tuttora in evoluzione, in particolare in Giappone ove sono annunciate le seguenti operazioni di fusione societaria:

- Kawasaki Steel e NKK (produzione congiunta di 33.5 Mton)
- Nippon Steel, Sumitomo Metal Industries e Kobe Steel (produzione congiunta di 45.5 Mton)

Produzioni e addetti

Nel grafico seguente sono riportate le produzioni dei 25 maggiori produttori europei. Si considerino, tra gli altri, 3 aspetti che emergono da questa classifica:

- Oltre il 75% della produzione è concentrato nei primi 10 Gruppi, mentre il 7% è concentrato nei Gruppi che occupano dall'11^ al 20^ posto
- Tra i primi 10 Gruppi troviamo due Gruppi Italiani, Riva e Lucchini, mentre nella serie dall'11^ al 20^ posto si trovano Dalmine e Arvedi (entrambi presenti nel settore tubi)
- Tutti i Gruppi che si situano tra i primi 10 sono dotati di acciaierie a ciclo integrale.

Maggiori produttori - % della produzione U.E.

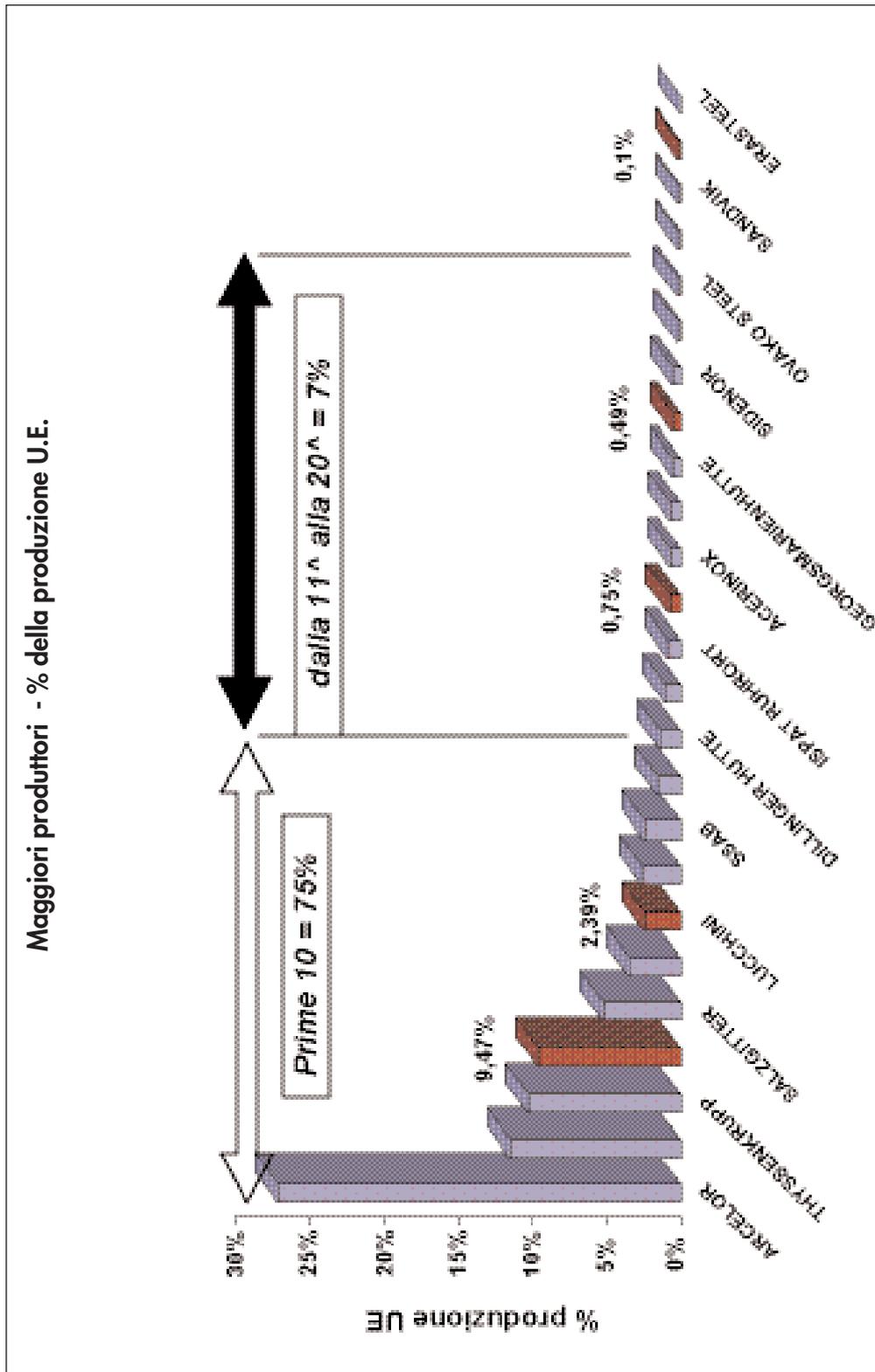


Fig. 1.23. - Produzioni dei 25 maggiori produttori europei nel 2001 (Fonte EUROFER)

Nella tabella seguente sono elencate i primi 10 maggiori produttori europei, con i dati di produzione e di addetti:

Società	Mt		% prod. U.E
	Produzione 2001	Occupazione	
Arcelos	43,1	110.000	27,1
Corus	18,1	64.900	11,4
Thyssenkrupp	16,2	5.865	10,2
Riva	15,1	25.781	9,5
Salzgitter	8,2	17.700	5,2
Voestalpine	5,4	14.262	3,4
Lucchini	3,8	13.084	2,4
Rautaruukki	4,2	13.000	2,6
Ssab	3,87	9.894	2,4
Saarstahl	2,5	5.150	1,6
Totale	132,4		75,7

da cui si vede come i primi Gruppi Europei fanno più dell'75% della produzione delle U.E. (dato 2001: 159 Mton)

Nei grafici seguenti sono evidenziate produzioni ed occupazione dei primi 10 Gruppi:

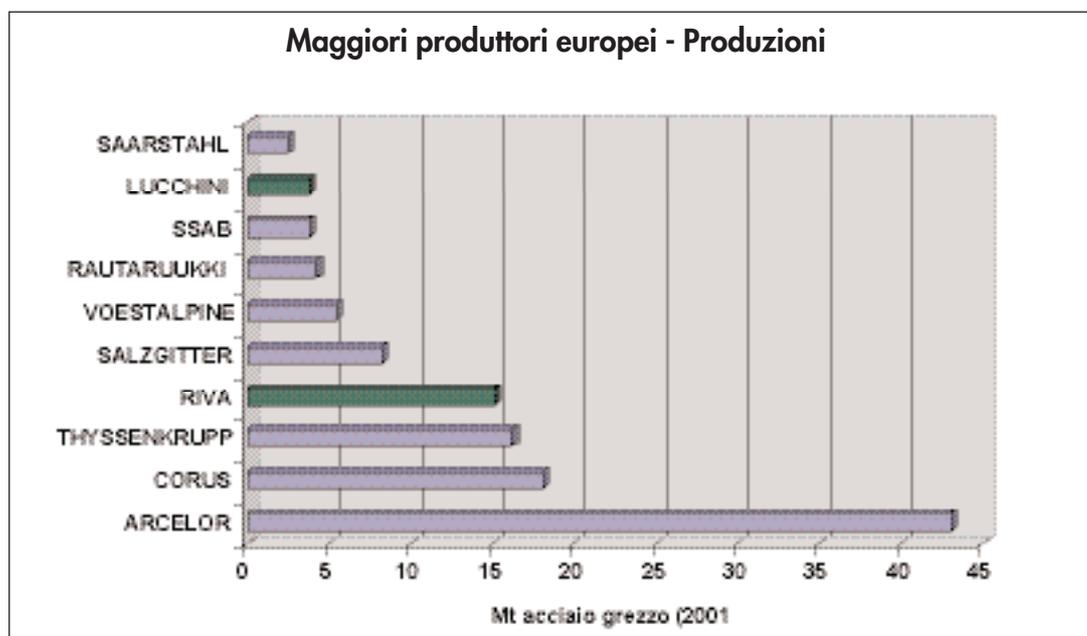


Fig. 1.24. - Produzioni dei primi 10 maggiori produttori europei nel 2001 (Fonte EUROFER)

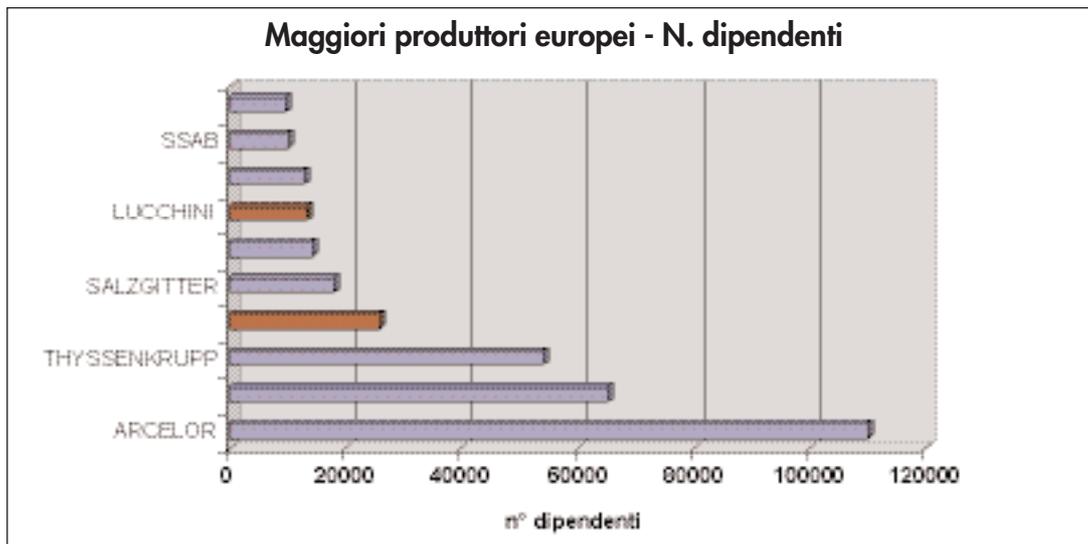


Fig. 1.25. - N° addetti dei primi 10 produttori europei nel 2001 (Fonte EUROFER)

I quattro gruppi Italiani coprono il 16% circa della produzione dei 25 Gruppi elencati da Eurofer, e l'11% circa dell'occupazione, si noti comunque che tali dati non hanno necessariamente una corrispondenza con i dati di classifica per produzione o occupazione per paese, essendo il Gruppo Riva presente in più Paesi UE ed anche extra europei, così come anche il gruppo Lucchini (vedi par. successivi).

Dai dati sopra esposti si ricava anche una indicazione media della produttività media del settore, che si aggira sulle 350 ton/addetto (il dato non è confrontabile con i dati di produttività esposti in grafico 1.22. in quanto quest'ultimo non comprende gli addetti alle 2^a lavorazioni).

Posizionamento nell'ambito dei maggiori produttori mondiali

E' altresì interessante confrontare la classifica dei maggiori gruppi europei con la classifica dei produttori su scala mondiale. A questo fine abbiamo considerato la classifica basata su dati I.I.S.I. dei primi 80 gruppi mondiali nella produzione di acciaio che nel loro insieme coprono i 2/3 circa della produzione totale mondiale del 2001, e cioè 570 Mton su 847 Mton.

Estraendo da quest'ultima classifica i primi dieci, il gruppo Riva passa dal 4^a all'8^a posto e il gruppo Lucchini non figura più tra i primi dieci ma è posizionato al 56^a posto. Nella classifica suddetta figura anche il Gruppo Techint (43^a posto) il quale però ha una prevalenza di attività ed impianti produttivi all'estero (in Italia il gruppo Tenaris di cui fa parte la Dalmine).

Si vede quindi che tra i primi 10 figurano 4 Gruppi Europei (Arcelor), Thyssen, Corus, e Riva), la cui produzione assomma al 43% della produzione delle prime 10, anche non

considerando ISPAT, che oltre ad impianti in Nord America e America Latina, gestisce impianti produttivi in Francia, Germania, U.K.

Gruppo	Ranking	Prodotto 2001 (Mt)
Arcelos	1	43,1
POSCO	2	27,8
Nippon Steel	3	26,2
Ispat International	4	19,2
Shanghai Baosteel	5	19,1
Corus	6	18,1
Thyssen Krupp	7	16,2
Riva	8	15,0
NKK	9	14,8
Kawasaki	10	13,3

Si nota comunque che fra gli 80 maggiori produttori mondiali solo 12 Gruppi sono della Unione Europea (o comunque sono multinazionali la cui proprietà risiede in paesi della UE, e/o hanno un consistente numero di unità operative installate in paesi U.E.), come dal seguente elenco (da cui è sempre esclusa ISPAT).

Produttori europei tra i maggiori 80 produttori mondiali

Gruppo	Ranking	Prodotto 2001
Arcelos	1	43,1
Corus	6	18,1
Thyssen Krupp	7	16,2
Riva	8	15,0
BHP	29	6
Voest-Alpine	34	5,3
Salzgitter	37	5,1
Techint	43	4,5
Rautaruukki	46	4,2
SSAB	53	3,8
Lucchini	56	3,8
Saarstahl	78	2,5
Totale prod.		127,6
% produ. 1° 80		22,4
% produz. Mondiale		15,1

Quindi i maggiori Gruppi Europei controllano il 22% della produzione dei primi 80 maggiori produttori mondiali, e possiedono una quota della produzione mondiale pari al 15%.

Abbiamo inoltre effettuato una analisi dei dati produttivi dei primi 80 gruppi mondiali al fine di individuare la distribuzione dei Gruppi per classi di dimensione produttiva pervenendo ai seguenti risultati:

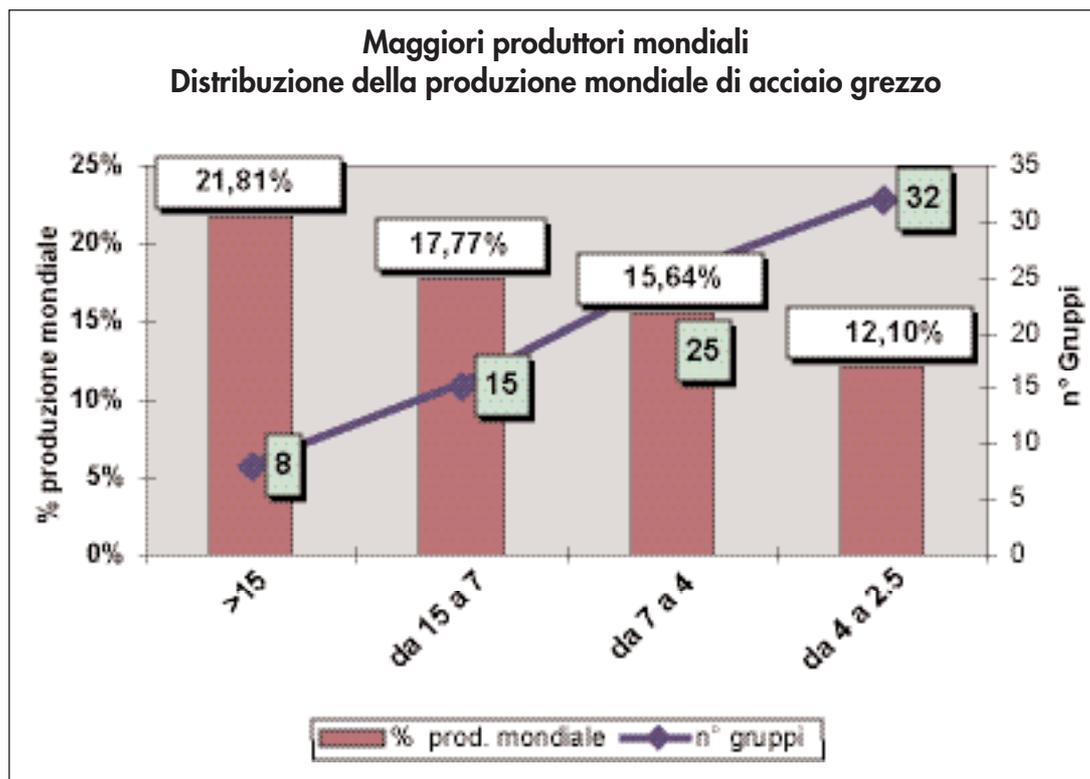


Fig. 1.26. - Distribuzione della produzione fra le maggiori gruppi mondiali (Fonte IISI)

Gli 80 maggiori produttori mondiali sono stati suddivisi in 4 classi di dimensioni produttive, mentre le quote % di produzione sono riferite alla produzione mondiale (dato 2001).

Si nota come il 40% delle produzioni mondiali sono concentrate in 23 Gruppi, tra i quali 4 Europei.

1.4 PROFILO DELL'INDUSTRIA SIDERURGICA IN ITALIA

1.4.1 Produzioni e consumi

Abbiamo detto nei paragrafi precedenti della posizione rilevante occupata dall'industria Italiana nell'ambito dei Paesi UE.

L'analisi del comparto produttivo acciaio in Italia parte dalla rappresentazione di produzione e consumi di acciaio in Italia negli 8ultimi 7 anni.

Si ricorda che per consumo apparente si intende convenzionalmente la somma algebrica di produzioni, importazioni, esportazioni, e variazioni delle scorte nell'anno considerato.

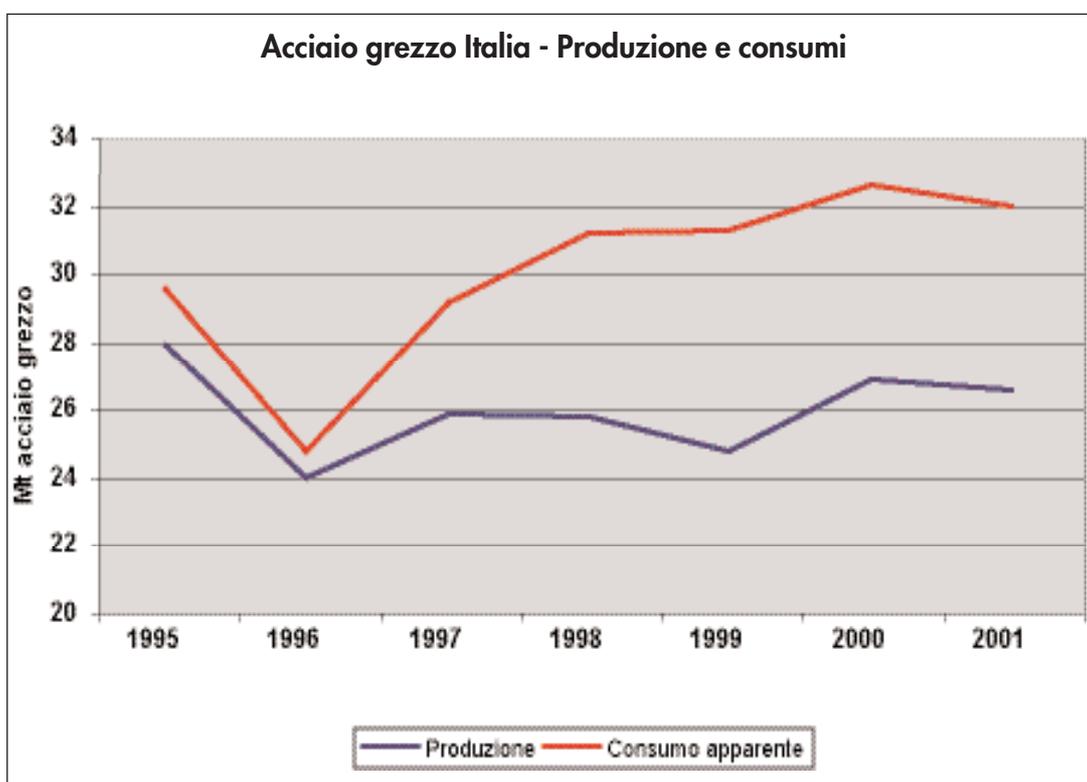


Fig. 1.27. - Produzioni e consumo apparente di acciaio in Italia dal 1995 al 2001 (fonte FEDERACCIAI)

Si possono facilmente notare:

- un andamento abbastanza vicino a quello dei dati Europei, vista la forte integra-

zione delle economie dei Paesi UE

- una progressiva necessità di coprire con importazioni i fabbisogni nazionali. Negli ultimi 4 anni lo sbilancio tra produzioni e consumi si è attestato costantemente in torno ai 6 Mton.

1.4.2 Bilancio import/export

I dati import export espressi in ton di acciaio grezzo sono riportati nel grafico seguente

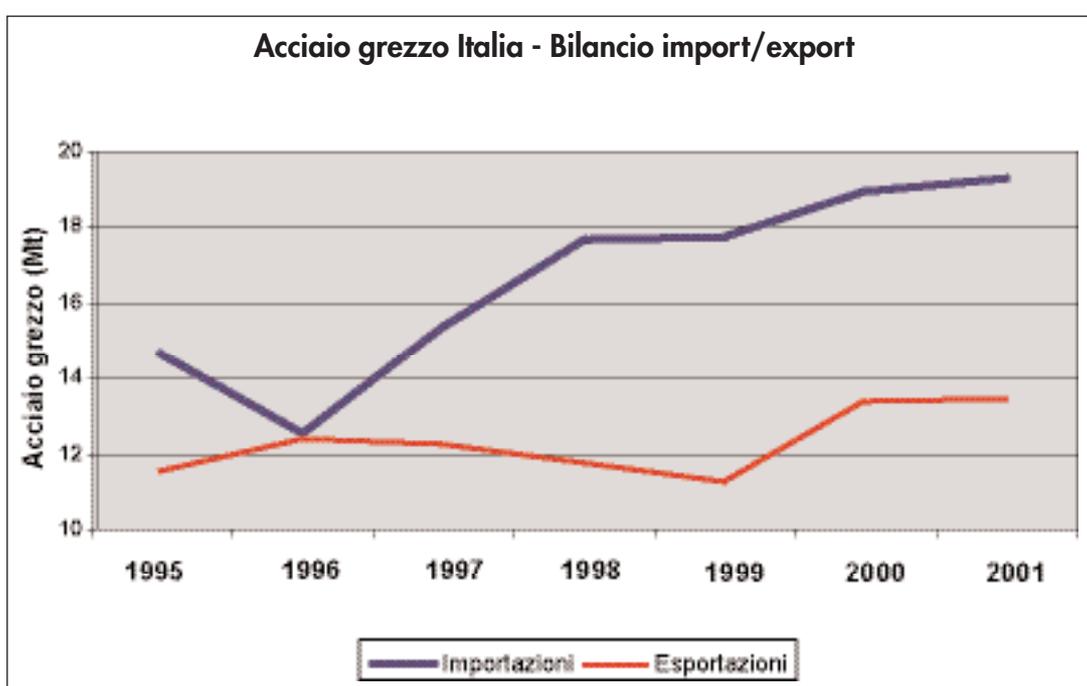


Fig. 1.28. - Import/export di acciaio in Italia dal 1995 al 2001 (fonte FEDERACCIAI)

Anche in questo caso si osserva uno sbilancio tra import export di circa 6 Mton negli ultimi 4 anni. Il complesso dei dati visti finora conduce ad una interpretazione abbastanza intuitiva: la sfavorevole congiuntura Italiana del 1996 con relativo drastico calo degli investimenti e quindi dei consumi di acciaio ha lasciato un segno negli anni successivi. L'industria dell'acciaio ha subito profonde ristrutturazioni accompagnate da una riduzione delle capacità produttive e/o da uno spostamento di risorse verso prodotti e processi più specializzati e a maggiore valore aggiunto quali quelli delle 2^a lavorazioni. E' infatti interessante notare come la bilancia valutaria del settore acciaio (vedi grafi-

co 1.30 a pag. successiva) si sia mantenuta attiva anche nel quinquennio 1997/2001. Sinteticamente si può affermare che il positivo risultato commerciale è stato frutto dei processi di ristrutturazione sopra detti e che avrebbe potuto essere anche migliore se non fosse stato eroso dal generale diminuzione del livello dei prezzi dei prodotti siderurgici dovuto fra l'altro anche alla crescente offerta di prodotti provenienti da aree mondiali di recente industrializzazione. In quanto alle fonti di approvvigionamento dei quantitativi di acciaio destinati alla copertura del deficit produttivo nazionale si può osservare dal grafico successivo che è andata costantemente aumentando il rapporto fra quote provenienti da Paesi Terzi rispetto a quote da Paesi UE a seguito appunto della maggiore offerta da parte dei primi e delle maggiori aperture del mercato mondiale.

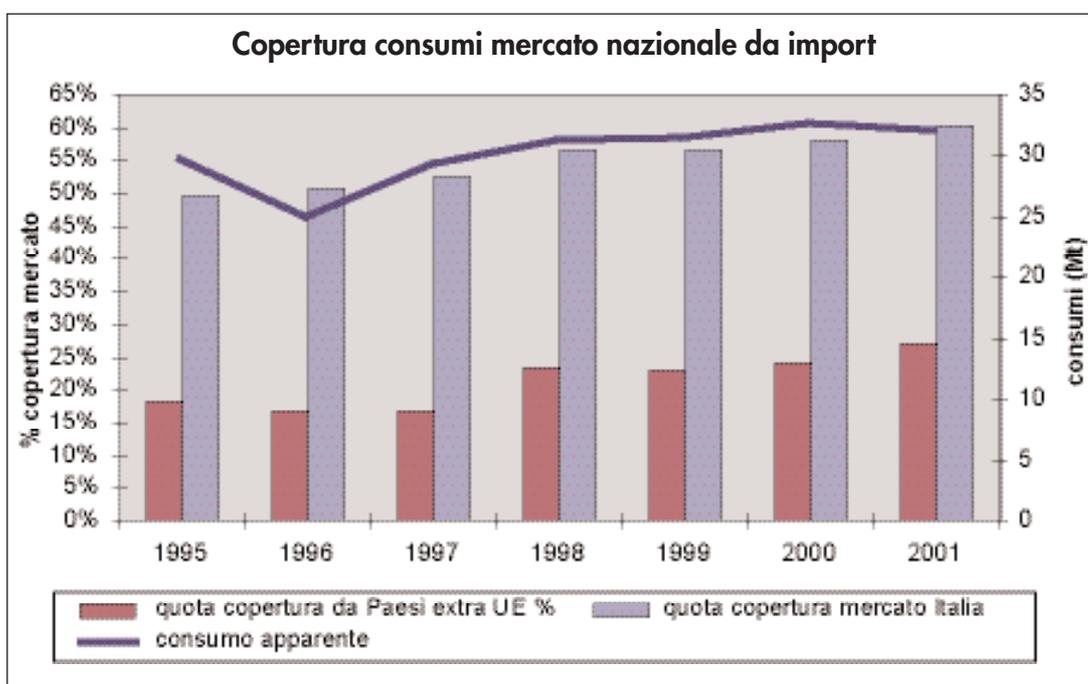


Fig. 1.29. - Quote provenienza importazioni in Italia (fonte FEDERACCIAI)

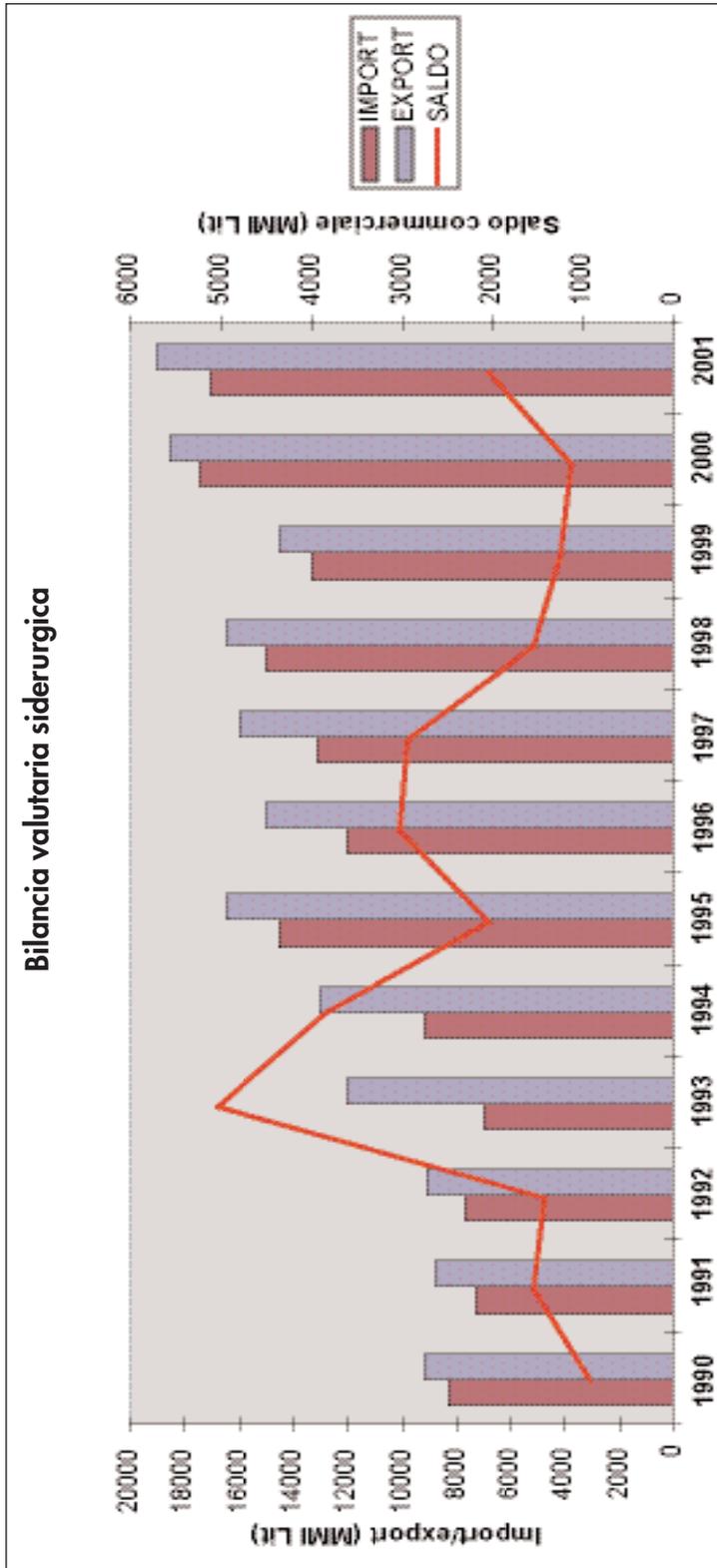


Fig. 1.30 - Bilancia valutaria siderurgica in Italia dal 1990 al 2001 (fonte FEDERACCIAI)

Dal confronto tra bilancia import/export espresso in quantità fisiche e bilancia valutaria, che come abbiamo appunto visto presentano segno opposto, è semplice dedurre che i flussi importativi riguardano soprattutto prodotti semi (lingotti, bramme, ecc.) mentre i flussi esportativi riguardano prodotti finiti (ad es. tubi).

1.4.3 Analisi delle produzioni in Italia per prodotto

E' quindi utile analizzare la distribuzione delle produzioni siderurgiche Italiane nei singoli comparti produttivi., quale elemento fondamentale per disegnare un profilo del settore. A questo punto, quale necessaria premessa si deve introdurre una classificazione sistemica dei prodotti siderurgici

La classificazione dei prodotti siderurgici

Dato il gran numero dei prodotti siderurgici esistono numerosissime classifiche che rendono altrettanto difficile la interpretazione ed il confronto di dati statistici forniti dalle organizzazioni commerciali o produttive che li pubblicano.

In via generale si può dire che quasi sempre come denominatore comune tra i vari sistemi di classifica (sempre parlando di prodotti finiti, cioè destinati alla industria manifatturiera o delle costruzioni, utilizzabili così come venduti, senza ulteriori cicli di lavorazione metallurgica) esistono almeno due criteri di classificazione dei prodotti:

- a seconda del processo da cui provengono (a caldo o a freddo)
- a seconda della forma geometrica del prodotto (prodotti larghi o piatti e prodotti lunghi).

Sono comunque due criteri che non permettono di caratterizzare direttamente il produttore, nel senso che non è agevole individuare solo in base alle informazioni sui prodotti immessi sul mercato da un certo produttore se il produttore abbia delle installazioni fusorie vale a dire se i suoi cicli partano dalla estrazione del metallo da fonti primarie (ciclo integrale dell'acciaio) o estrazione del metallo da fonti secondarie (fusione di rottame), o se invece abbia strutture produttive basate esclusivamente su 2^a lavorazioni (spesso indicate come lavorazioni a "freddo", anche se il termine è improprio) che partono da prodotti semi o intermedi.

A titolo esemplificativo riportiamo la suddivisione utilizzata dall'IPPC Bureau della Commissione Europea:

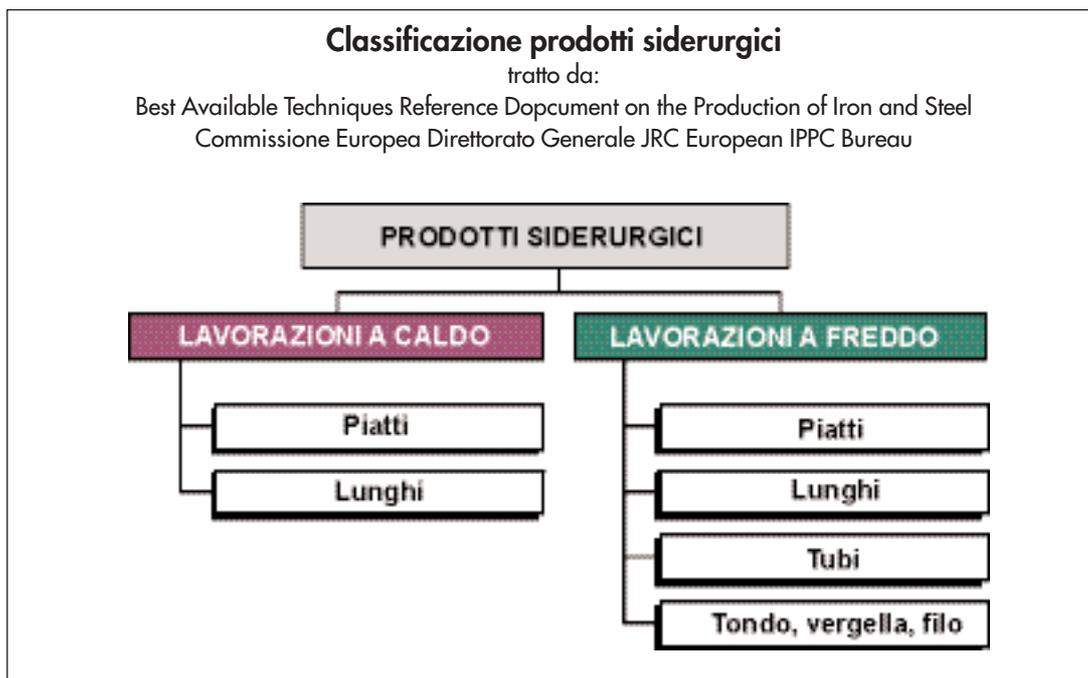


Fig. 1.31. - Classifica dei prodotti siderurgici secondo European IPPC Bureau

In questa sede faremo riferimento alla classifica ed alla relativa nomenclatura dei prodotti utilizzata da FEDERACCIAI, il cui schema (tipo A) è riportato alla pagina seguente. Questo tipo di classifica rispecchia la suddivisione degli Associati FederAcciai in Associazioni di Comparto (Prodotti piani e lunghi, Prima trasformazione e tubi, Acciai Speciali).

FederAcciai utilizza nelle sue statistiche anche un altro tipo di classifica che distingue i prodotti rientranti nei trattati CECA (prevalentemente prodotti di massa, da laminazione a caldo) da altri prodotti (prevalentemente prodotti specializzati derivanti da 1^a trasformazione), come illustrato nella figura successiva (tipo B).

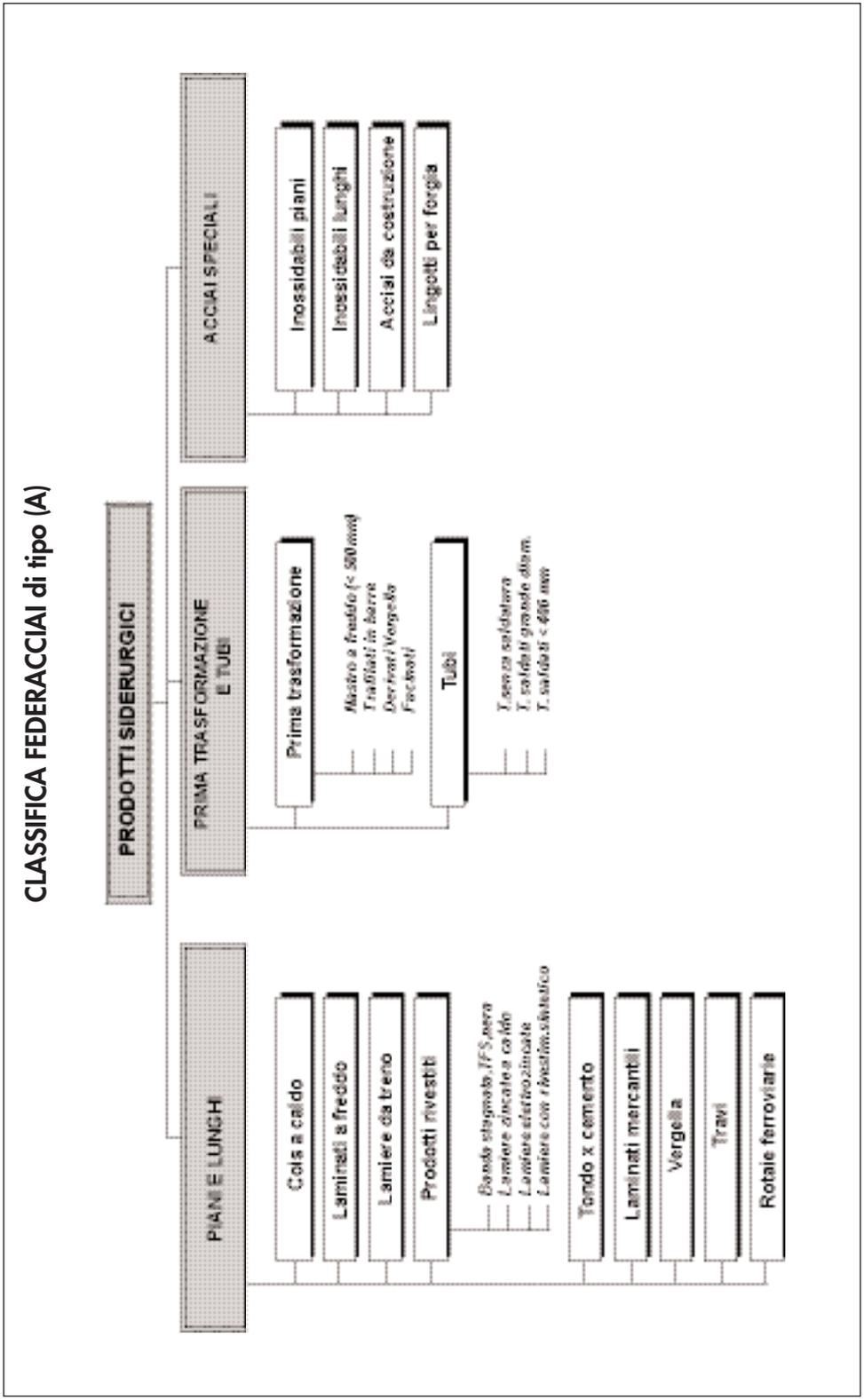


Fig. 1.32. – Classifica prodotti siderurgici secondo FederAcciai (ripartizione per comparti)

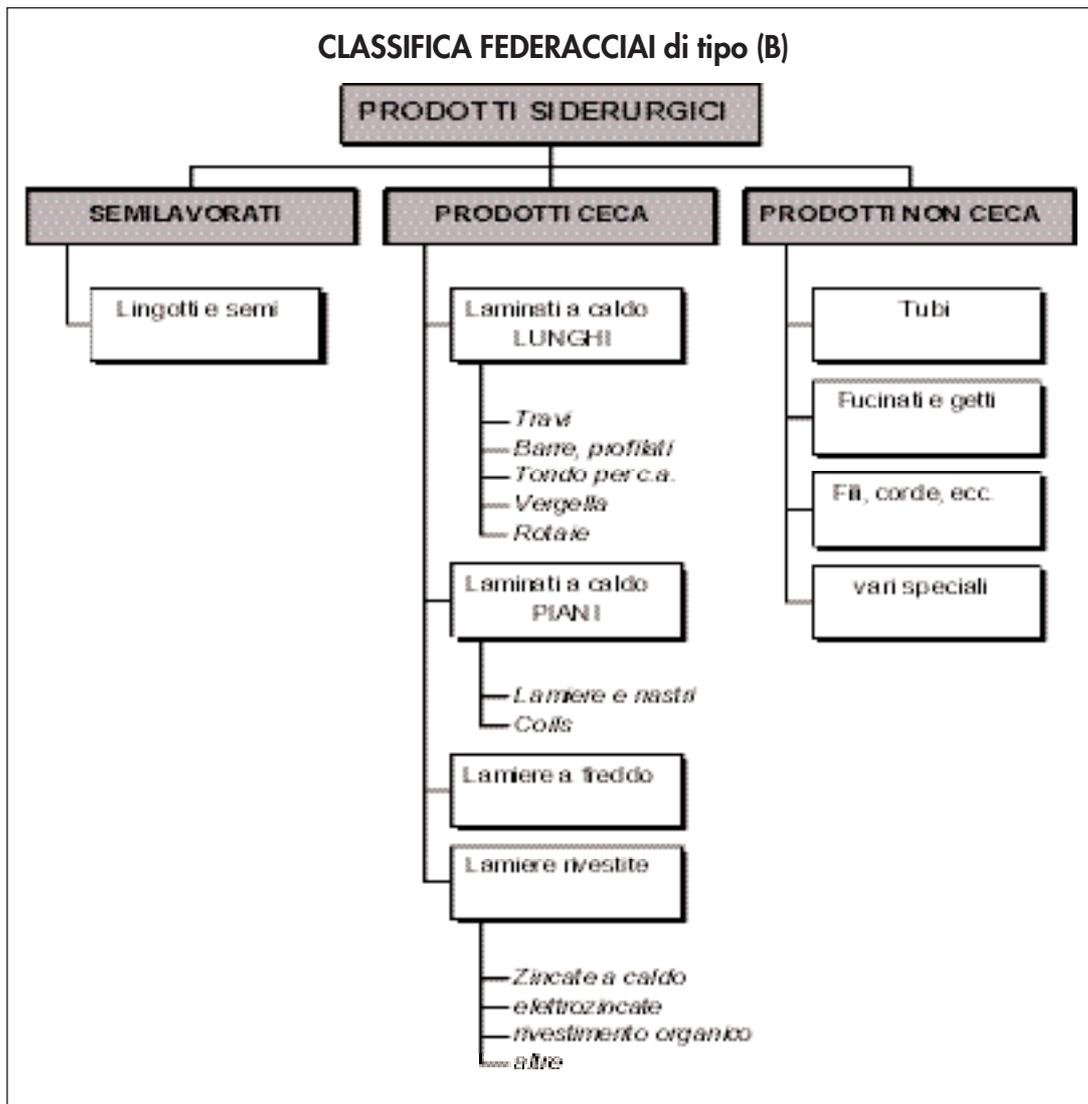


Fig. 1.33. – Classifica prodotti siderurgici secondo FederAcciai (prodotti coperti dai Trattati CECA)

Le produzioni e la tipologia :

Analisi per comparti

Le produzioni Italiane di prodotti finiti siderurgici e la loro evoluzione negli ultimi 7 anni sono riportate nella tabella di pagina successiva, suddivise nei comparti produttivi sopra definiti, secondo lo schema (A).

Nel 2001 la produzione totale italiana di prodotti siderurgici (esclusi semi) stata di 41.5 Mt, abbastanza prossima alla media nel periodo 1995÷2001 (41.0 Mt). La loro

ripartizione per comparti produttivi aggregata per alcuni prodotti di riferimento (riferita all'anno 2001) è riportata nel seguente grafico:

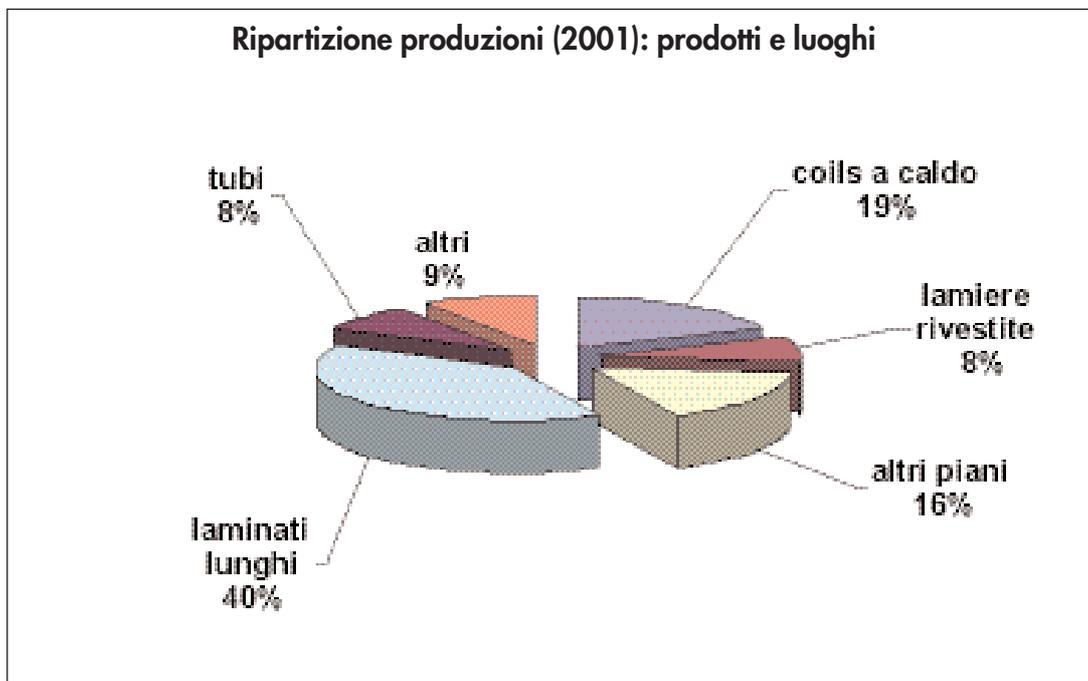


Fig. 1.34. – Ripartizione produzione secondo alcuni prodotti e comparti di riferimento

PRODOTTI		1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	media
PRODOTTI PIANI E LUNGHI	coils a caldo	9.820	9.040	9.700	9.200	9.350	9.550	7.750	9.318
	laminati a freddo	5.000	4.250	4.700	4.520	4.400	4.670	4.320	4.594
	lamiere da treno	1.550	1.390	1.620	1.840	1.750	1.890	1.800	1.803
	banda stagnata - TFS-nera	430	320	355	370	395	350	285	348
	lamiere zincate a caldo	1.300	1.250	1.500	1.550	1.450	2.350	2.050	1.636
	lamiere elettrozincate	560	420	450	480	360	460	370	445
	lamiere invest. sintetiche	480	410	510	500	510	600	530	503
	tondo cemento armato	4.150	3.700	3.540	3.630	3.420	4.000	4.320	3.808
	laminati mercantili	4.130	3.530	4.030	4.020	4.000	4.210	4.100	4.003
	vergella	3.830	3.240	3.730	3.600	3.730	3.630	3.580	3.663
	travi	970	920	1.100	1.100	1.110	1.350	1.260	1.116
	rotale	135	110	140	25	180	190	287	150
	nastro a freddo < 500 mm	405	330	400	410	400	445	380	398
	TRAFFORI	800	880	815	820	810	880	880	808
TUBI	traffati in barre	1.800	1.550	1.590	1.650	1.650	1.660	1.585	1.641
	derivati vergella	540	525	585	600	550	590	585	578
	fucinati	790	720	760	770	600	725	775	734
	tubi senza saldatura	465	475	540	540	600	440	385	488
	tubi saldati grande diam.	2.230	2.025	2.180	2.170	2.210	2.280	2.250	2.189
	tubi saldati diam. < 408mm	470	475	440	490	520	535	530	494
	ACCIAI	310	240	310	330	305	365	390	324
	SPEDIALI	2.900	2.600	2.900	2.590	2.380	2.800	2.600	2.681
	lingotti per forgiatura	550	480	550	600	525	590	630	558
	totale prodotti	42.380	37.650	41.405	40.705	40.145	43.700	41.462	41.077

Fig. 1.35. - Produzioni prodotti siderurgici in Italia secondo la classifica FEDERACCIAI tipo (A) (fonte FEDERACCIAI)

% produzioni secondo classifica di tipo (A), aggregate per comparti

prodotti	1ª TRASFORMAZ.	PIANIE LUNGH	SPECIALI	TUBI	Totale
acciaia da costruzione			1,1%		1,1%
banda stagnata, TFS, nera		0,8%			0,8%
coils a caldo		20,2%			20,2%
derivati vergella	9,3%				9,3%
fucinati	2,8%				2,8%
inossidabili lunghi			8,6%		8,6%
inossidabili piani			1,8%		1,8%
lamiere da treno		8,8%			8,8%
lamiere elettrozincate		5,3%			5,3%
lamiere nivesl. sintetico		1,4%			1,4%
lamiere zincate a caldo		9,7%			9,7%
laminati a freddo		11,2%			11,2%
laminati mercantili		3,8%			3,8%
lingotti per forgia			4,0%		4,0%
nastro a freddo < 500 mm	1,2%				1,2%
rotale		1,4%			1,4%
tondo cemento armato		0,8%			0,8%
trafilati in barre	0,4%				0,4%
travi		2,7%			2,7%
tubi saldati diam. < 408mm				1,2%	1,2%
tubi saldati grande diam.				1,2%	1,2%
tubi senza saldatura				1,0%	1,0%
vergella		4,0%			4,0%
Totale complessivo	12,8%	70,4%	13,4%	3,4%	100,0%

Fig. 1.37 - % produzioni aggregate per comparti secondo la classifica FEDERACCIAI tipo (A) (fonte FEDE-RACCIAI)

Aggregando ulteriormente i dati relativi a prodotti lunghi (inclusi tubi) e piani si ricava la seguente situazione:

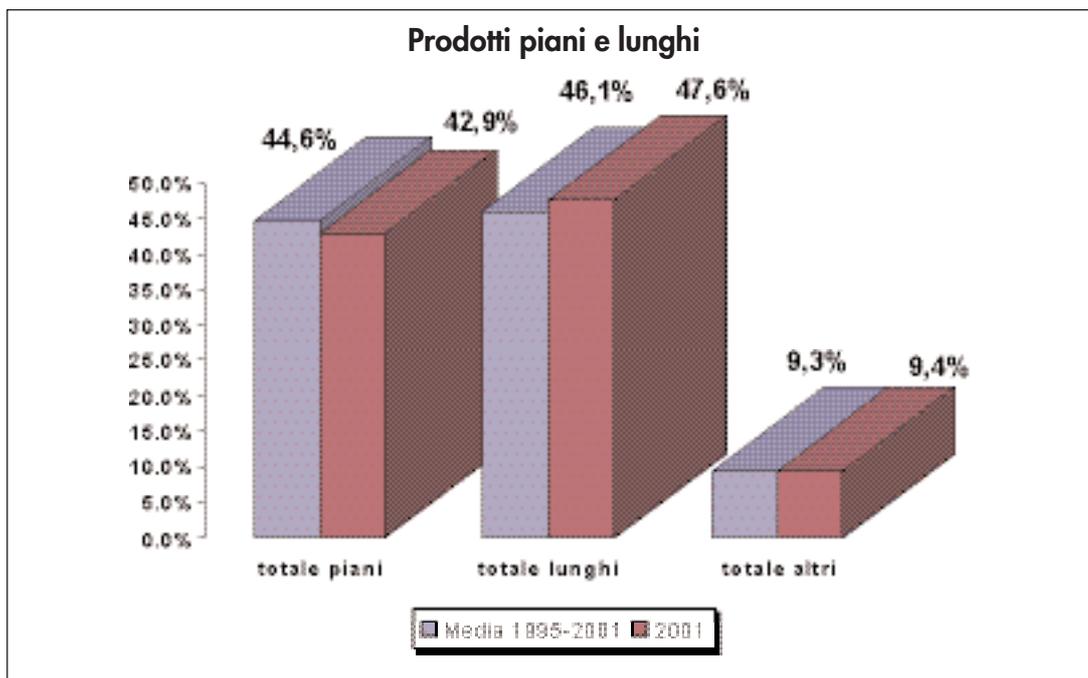


Fig. 1.38. - Ripartizione prodotti in piani e lunghi

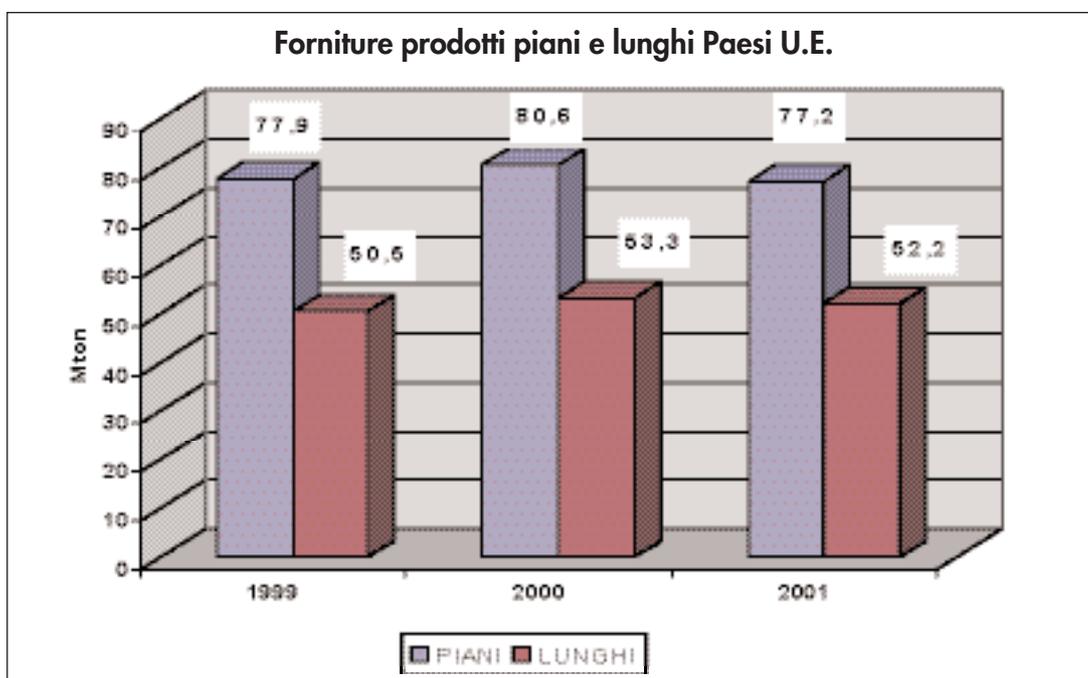


Fig. 1.39. - Ripartizione prodotti in piani e lunghi nei Paesi U.E. (fonte EUROFER)

Dal confronto con i dati Europei emerge una interessante indicazione sulle strutture produttive italiane della industria dell'acciaio: tali strutture sono nettamente orientate verso la produzione di prodotti lunghi. Nei diagrammi seguenti sono evidenziati i dati produttivi relativi ad alcuni settori di riferimento, quali:

- coils a caldo
- laminati a freddo
- tondo per cemento armato
- vergella
- lamiere zincate

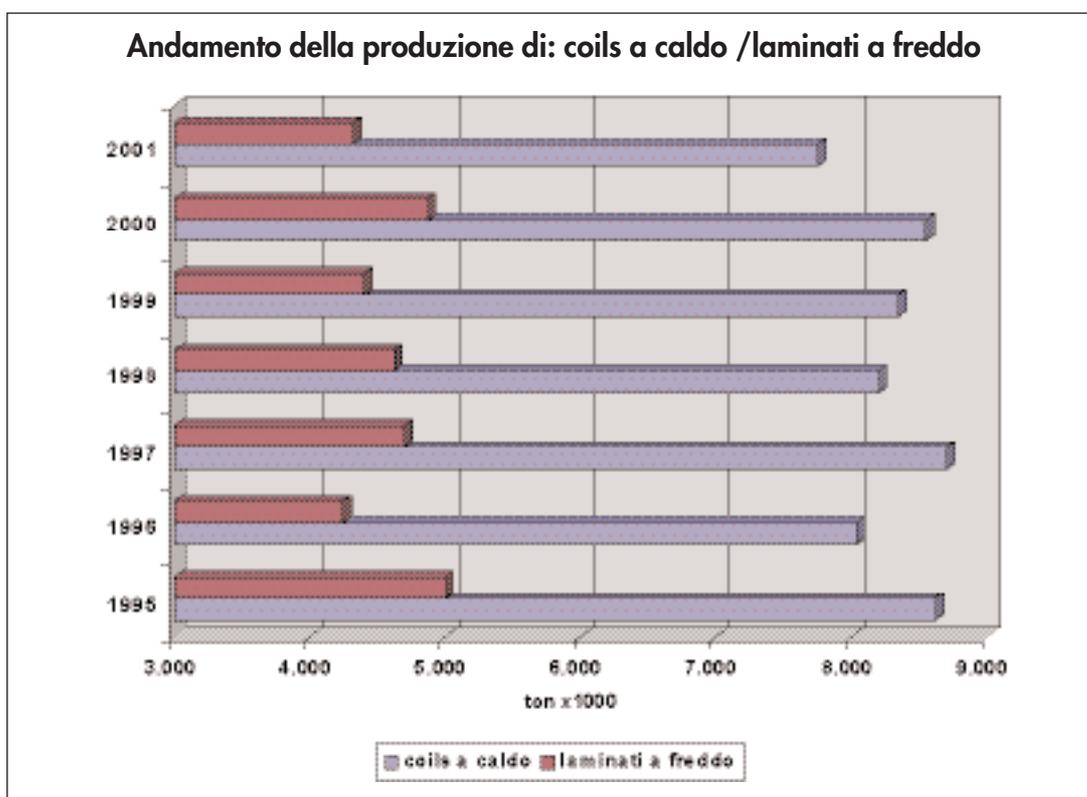


Fig. 1.40. - Produzione coils a caldo e laminati a freddo (FEDERACCIAI)

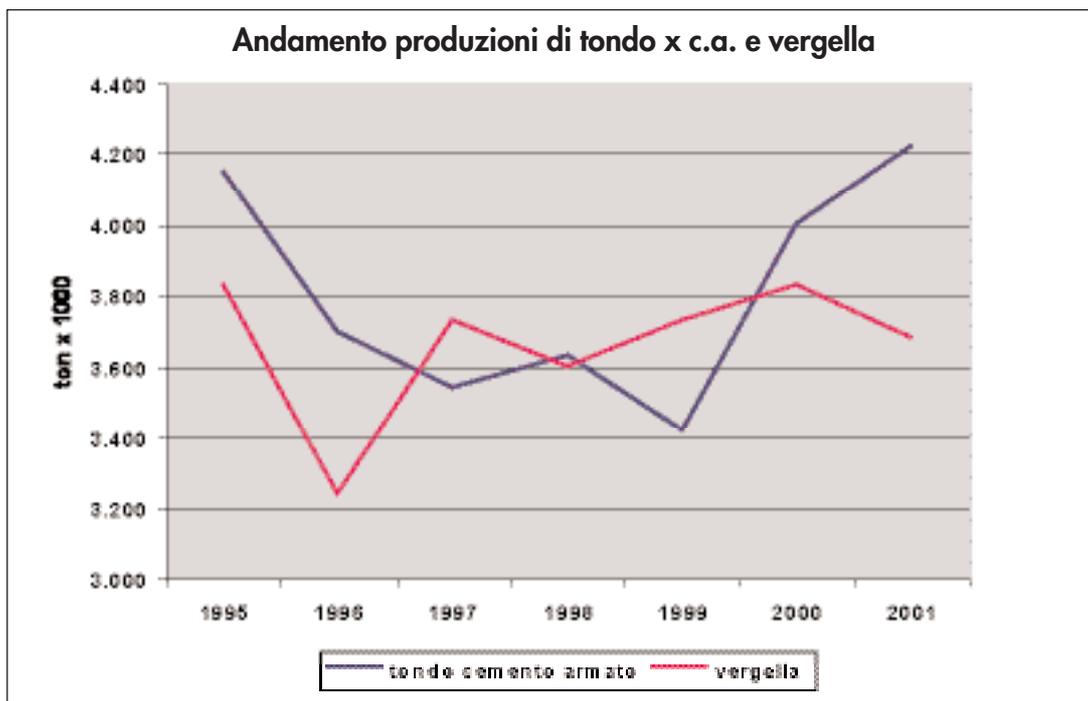


Fig. 1.41. - Produzione tondo per c.a. e vergella (FEDERACCIAI)

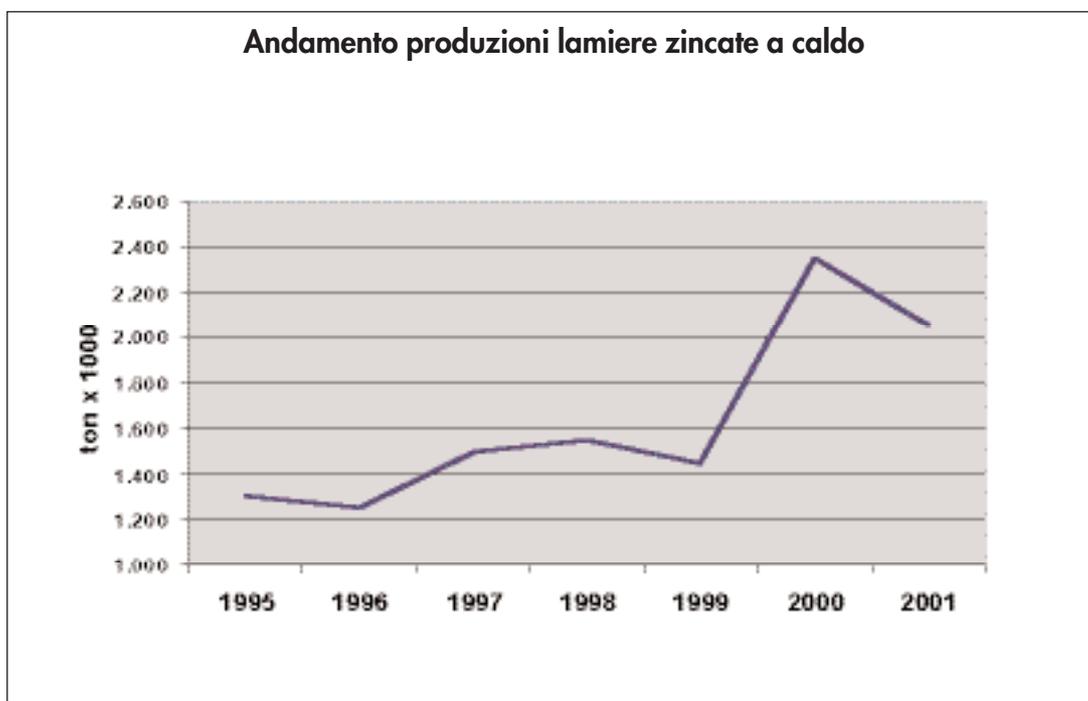


Fig. 1.42. - Produzione tondo per c.a. e vergella (FEDERACCIAI)

Si noti in particolare l'evoluzione in crescita delle produzioni di lamiera zincata collegata all'impiego sempre più diffuso nel settore auto, e del tondo per c.a. evidente,mente collegato alla congiuntura del settore edilizio.

Prodotti siderurgici in Italia - Le produzioni e la tipologia:

Analisi per prodotti finiti

FEDERACCIAI fornisce altresì delle statistiche circa le produzioni, classificate sostanzialmente con la stessa nomenclatura utilizzata per i dati relativi ai comparti produttivi, ma che prende in considerazione i dati relativi a prodotti finiti, escludendo quindi semiprodotto e prodotti intermedi trasformati in prodotti finiti. Riportiamo qui appresso una tabella che mette a confronto i dati relativi alla produzione 2001 di cui alla tabella di fig. 1.35. e i corrispondenti espressi in termini di prodotti finiti:

	per comparto	prodotti finiti	di cui speciali
coils a caldo	7.750	3.406	
lamiere rivestite	3.215	3.564	
altri piani	6.830	6.302	1.307
laminati lunghi	16.362	13.572	1.684
tubi	3.390	3.414	
altri	3.915	3.668	1.012
<i>totale</i>	<i>41.462</i>	<i>33.926</i>	
<i>di cui speciale</i>	<i>4.150</i>	<i>4.003</i>	

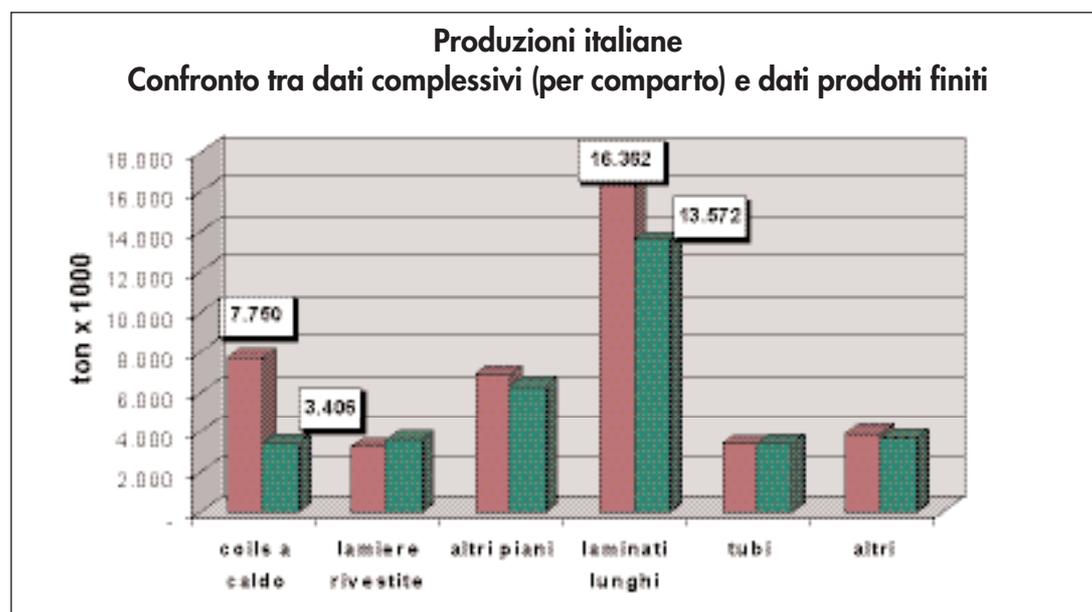


Fig. 1.43. - Confronto produzioni complessive e di prodotti finiti (FEDERACCIAI)

Le differenze tra le due serie di dati si riscontrano essenzialmente in due classi di prodotti, i coils e i laminati lunghi e tali differenze sono dovute al fatto che entrambi questi prodotti sono utilizzati in processi di trasformazione in altri prodotti finiti. La prima serie di dati ad es. considera la totalità dei coils a caldo prodotti, mentre la 2^a serie considera solo i coils utilizzati direttamente dall'industria metalmeccanica. Comunque i dati delle due serie non sono direttamente e semplicemente collegabili fra loro, in quanto esistono anche delle correnti cospicue di import ed export, che interessa come vedremo soprattutto gli intermedi quali coils e laminati lunghi.

Interscambio con l'Estero: prodotti finiti coperti da Trattati CECA

La ripartizione delle varie tipologie di prodotti fra prodotti coperti da trattati CECA è stata già illustrata in fig. 1.33. I dati statistici forniti da FEDERACCIAI sull'import/export di prodotti nel 2001 sono così riassunti nei seguenti diagrammi:

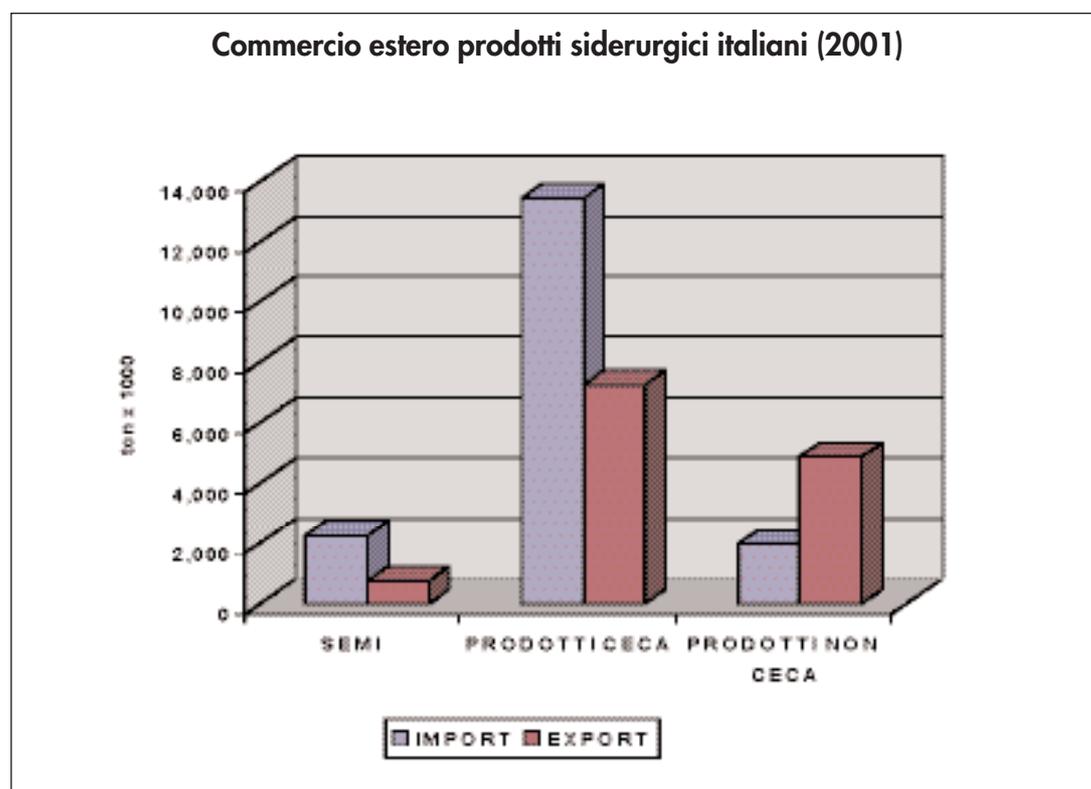


Fig. 1.44. Commercio Estero- Prodotti CECA e non CECA (fonte FEDERACCIAI)

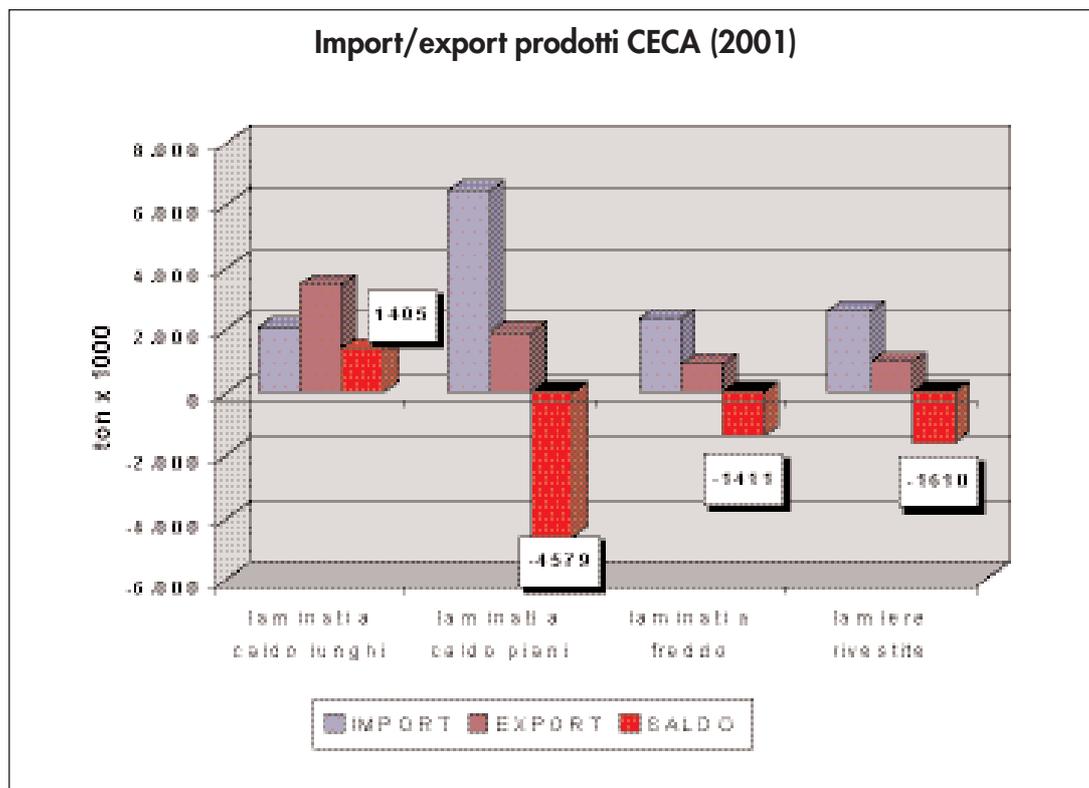


Fig. 1.45. - Commercio Estero- Saldo import/export prodotti finiti

Appare quindi evidente che esiste un notevole deficit produttivo nel comparto laminati a caldo piani. Il raffronto diretto con i dati di produzione organizzati secondo lo schema FEDERACCIAI di tipo (A) non è possibile per le diverse aggregazioni di prodotti, comunque, in 1^a approssimazione raffrontando il dato di produzione dei coils a caldo (vedi tabella 1.35) con il dato dei laminati a caldo piani si può stimare che il saldo negativo di tale tipo di prodotto è pari al 50% circa della produzione nazionale (dalle 7,500 alle 8,000 Kt/anno).

Raffronti più precisi si possono invece fare per il settore lamiera rivestite, ove riscontriamo anche qui un deficit notevole (40% del prodotto).

Si registrano invece degli attivi commerciali nel settore laminati a caldo lunghi (vergella, tondo, ecc.) e nel settore delle produzioni specializzate non CECA.

E' possibile confrontare direttamente il dato di produzione con i dati import/export per il settore tubi, ove si riscontra un saldo pari ad oltre il 40% della produzione nazionale.

Si riporta comunque qui appresso la tabella di dettaglio dei dati import export fornita da FEDERACCIAI:

	IMPORT	EXPORT	SALDO	PROD.2001
SEMI	2.271	770	-1.501	
PRODOTTI CECA	13.434	7.239	-6.195	
laminati a caldo lunghi	2.035	3.440	1.405	
laminati a caldo piani	6.485	1.905	-4.579	
laminati a freddo	2.309	688	-1.411	
banda stagnata, TFS, nera	681	85	-516	
lamiera zincate a caldo	1.217	533	-684	265
lamiera elettrozincate	254	155	-99	2.050
lamiera rivest. sintetico	126	118	-8	370
lamiere e banda magn.	385	84	-301	
altro rivestim.	22	20	-2	
PRODOTTI NON CECA	1.987	4.879	2.892	
tubi saldati	243	1.589	1.346	
tubi senza saldatura	495	621	126	
accessori per tubi	21	114	93	
fucinati e stampati	159	353	204	2.615
fil	172	365	193	775
barre profilati	146	638	512	
cavi corde trefol	34	83	49	
nastro a freddo < 500 mm	275	51	-215	
Altri non CECA	441	1.015	574	

Fig. 1.46. Import/export prodotti finiti (fonte FEDERACCIAI)

Come già detto i vari dati di produzione totale del settore, di prodotti finiti, e di import/export di prodotti non sono facilmente interpretabili e conciliabili fra loro, almeno in questa sede, e ancora meno lo sono con i dati di consumi apparenti, sempre forniti da FEDERACCIAI, organizzati per comparti (vedi paragrafo successivo). Questo riteniamo derivi principalmente dalla circolazione dei prodotti intermedi fra le varie aziende produttive e fra i vari comparti, con il risultato che molti dati di produzione si sovrappongono, in quanto vengono presentati nello stesso compendio statistico dati di produzione di prodotti che possono essere sia destinati alla vendita tal quali, sia a successive fasi di trasformazione (anche in cascata) insieme a dati di produzione di prodotti finiti a tutti gli effetti che spesso sono generati dai processi di trasformazione di quei prodotti intermedi/finiti prima citati. La casistica è troppo ampia e possiamo solo citare qualche esempio:

-
- i prodotti classificati come non CECA sono certamente per la quasi totalità dei prodotti finiti a tutti gli effetti, e presentano tipologie molto vicine a quelle che nella classifica FEDERACCIAI per comparti vengono raggruppati nel comparto 1[^] trasformazione;
 - i prodotti tubi e lamiera rivestite sono altresì prodotti finiti a tutti gli effetti, destinati all'impiego nei vari settori della industria metalmeccanica: la maggior parte di essi viene prodotta a partire da prodotti piani quali coils da laminazione, fatto sta che nell'analisi per comparti (tabella 1.35.) vengono presentati insieme (quindi con possibile sovrapposizione delle quantità utilizzate per la verticalizzazione dei coils a caldo), ma resta anche il dubbio che in alcune realtà produttive le lamiere rivestite siano prodotte direttamente nel processo della unità produttiva, e quindi il dato dell'intermedio di lavorazione coils a caldo non venga considerato);
 - nella presentazione dei dati produttivi per prodotti finiti di FEDERACCIAI (vedi fig. 1.43.) si evidenzia chiaramente la quantità di coils a caldo per "utilizzo diretto" cioè considerati come prodotto finito da cui si deduce che quest'ultima quantità vale il 45% ca. dei coils prodotti, ma non è altrettanto chiaramente evidenziato l'analoga distribuzione per i laminati lunghi a caldo e gli esempi potrebbero continuare.
- Una possibile rappresentazione complessiva dei flussi di prodotti, di cui appunto non si è in grado di dare una completa quantificazione, è riportata a pagina seguente:

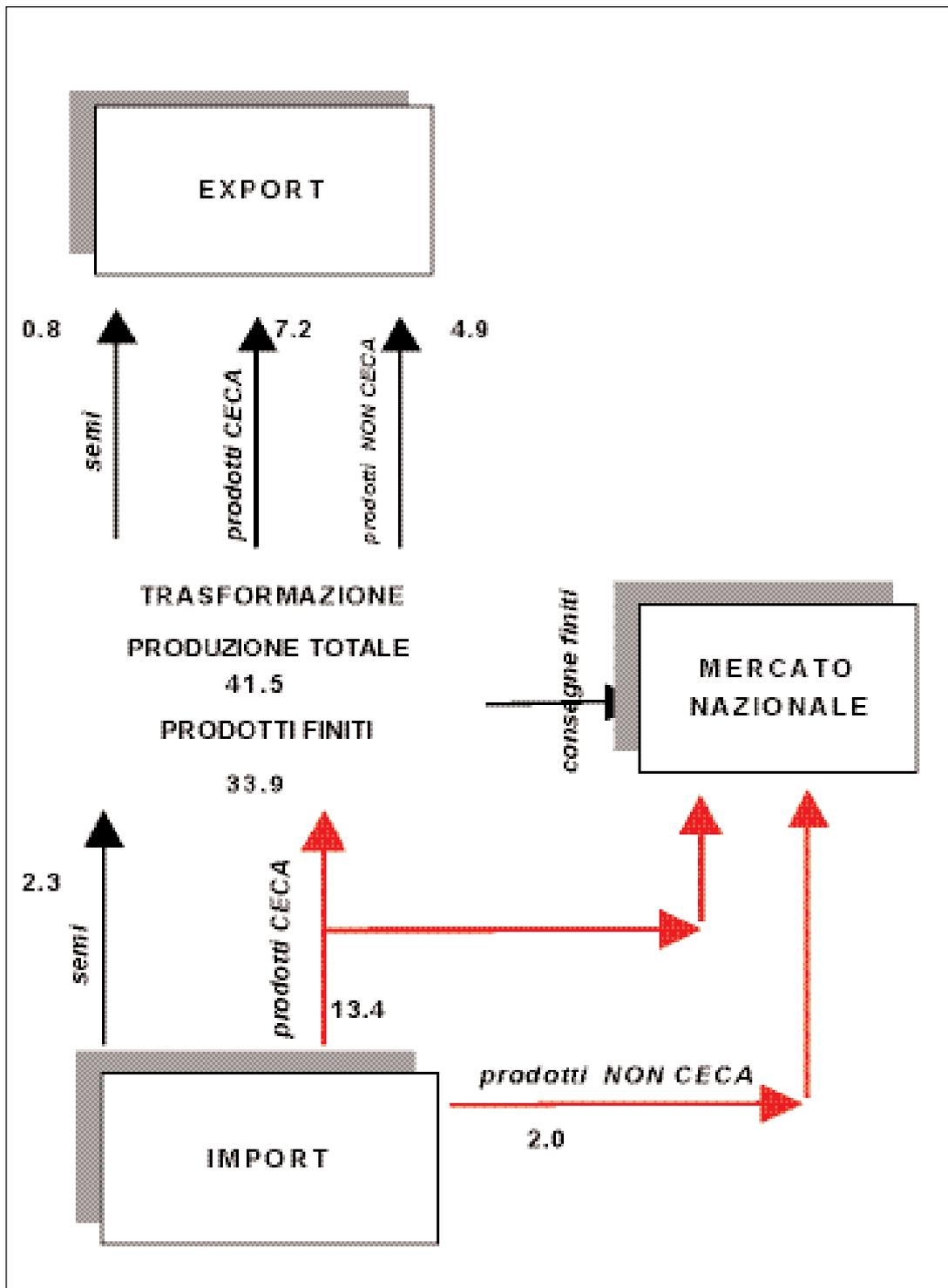


Fig. 1.47. - Flussi prodotti

1.4.4 Analisi dei consumi in Italia per prodotto

FEDERACCIAI fornisce i dati relativi al consumo degli stessi prodotti classificati secondo la classifica FEDERACCIAI per comparto, come riportati a pag. seguente. Nella stessa tabella sono stati altresì riportati le produzioni totali già viste per avere un confronto.

Ricordando che per consumo apparente si intende la somma algebrica di produzioni, import, export e variazione scorte tra inizio/fine periodo, si può dai dati esposti e trascurando la variazione scorte valutare il saldo import/ export dei singoli prodotti. Non abbiamo riportato i dati calcolati di saldo import/export per comparto e prodotto, tuttavia è facile rilevare che dal confronto di questi ultimi dati su produzioni e consumi si ricaverebbe una indicazione di un forte attivo (in media quasi 8000 Kt/a), risultato che sarebbe contraddittorio rispetto alle altre statistiche quali per es. quelle già viste relative all'import/export di prodotti CECA e non CECA (tabella 1.46) e all'import/export di acciaio grezzo (grafico 1.28.)

PRODOTTI	CONSUMO APPARENTE										PRODUZIONE				
	1998	1999	2000	2001	MEDIA	1998	1999	2000	2001	MEDIA					
	1998	1999	2000	2001	MEDIA	1998	1999	2000	2001	MEDIA					
PRODOTTI PIANI E LUNGHI	7.000	6.700	7.100	7.100	6.975	8.200	8.350	8.550	7.750	8.213					
coils a caldo	3.400	3.419	3.863	3.400	3.520	4.620	4.400	4.870	4.320	4.553					
laminati a freddo	2.070	2.400	1.968	2.000	2.110	1.640	1.750	1.680	1.600	1.668					
lamiere da treno	820	836	900	830	847	370	335	350	265	330					
banda stagnata, TFS, nera	1.600	1.800	2.214	2.245	1.965	1.550	1.450	2.350	2.050	1.850					
lamiere zincate a caldo	418	435	505	434	448	480	360	480	370	423					
lamiere elettrozincate	465	514	576	585	530	500	510	600	530	535					
lamiere rivest. sintetiche	3.429	3.100	3.400	3.600	3.382	3.630	3.420	4.000	4.220	3.818					
tondo cemento armato	2.847	2.900	3.300	3.200	3.062	4.020	4.000	4.210	4.100	4.083					
laminati mercantili	3.844	4.000	4.300	4.200	4.086	3.600	3.730	3.830	3.680	3.710					
vergella	810	830	795	816	813	1.100	1.110	1.350	1.260	1.205					
travi	67	144	176	174	140	25	180	190	267	166					
rotale						410	400	445	380	409					
nastro a freddo < 500 mm			449		449	820	810	880	860	843					
trattati in barre			693	676	680	1.650	1.650	1.660	1.585	1.636					
derivati vergella				-	-	600	550	590	685	606					
lucinati				-	-	770	600	725	775	718					
tubi senza saldatura	600	-	656	654	478	540	600	440	365	496					
tubi saldati grande diam.	-	-	-	-	-	2.170	2.210	2.280	2.250	2.228					
tubi saldati diam. < 406mm	-	-	1.343	1.249	648	490	520	535	530	519					
ACCIAI SPECIALI	948	1.027	970	993	984	330	305	385	390	353					
inossidabili piani	333	369	389	383	369	2.590	2.380	2.800	2.600	2.593					
inossidabili lunghi	1.720	1.670	1.940	1.810	1.785	600	525	580	630	594					
acciai da costruzione				-	-										
lingotti per forgia				-	-										
TOTALE	30.370	30.144	35.526	34.329	33.269	40.705	40.145	43.780	41.462	41.523					

Fig. 1.47. - Consumi apparenti di prodotti siderurgici (fonte FEDERACCIAI)

1.4.5 Principali produttori italiani

Abbiamo già visto (par. 1.3.) che nella classifica EUROFER fra i 25 maggiori gruppi europei compaiono 5 Gruppi italiani:

Riva	(4° posto)
Lucchini	(7° posto)
Arvedi	(14° posto)
Dalmine	(18° posto)
Cogne	(24° posto)

Società	Produzione 2001 (tonx1000)	Occupazione	% prod. UE
4 Riva	15.050	25.781	9,5
7 Lucchini	3.800	13.084	2,4
14 Arvedi	1.200	1.500	0,8
18 Dalmine	780	3.272	0,5
24 Cogne	160	1.000	0,1

In questa sede daremo alcune notizie relative ai due maggiori Gruppi (Riva e Lucchini (fonte: siti web Aziendali)

Il Gruppo RIVA

Il Gruppo RIVA ha rilevato dalla privatizzazione IRI- ITALSIDER i maggiori impianti a ciclo integrale nazionali e cioè Genova-Cornaredo e Taranto, garantendo una posizione di primo piano nei volumi di produzione di acciaio particolarmente nel settore dei prodotti intermedi quali coils a caldo, lamiera da treno, profilati e barre.

Il Gruppo Riva inoltre gestisce acciaierie elettriche ed altri impianti di trasformazione di prodotti semi o intermedi Europei ed extra europei, attraverso varie Società come dalla struttura aziendale qui appresso riportata, ove, come indicato nella legenda, sono evidenziate con forme e colori diversi le Società produttive, le società di trading, e le Società residenti in Italia e all'estero:

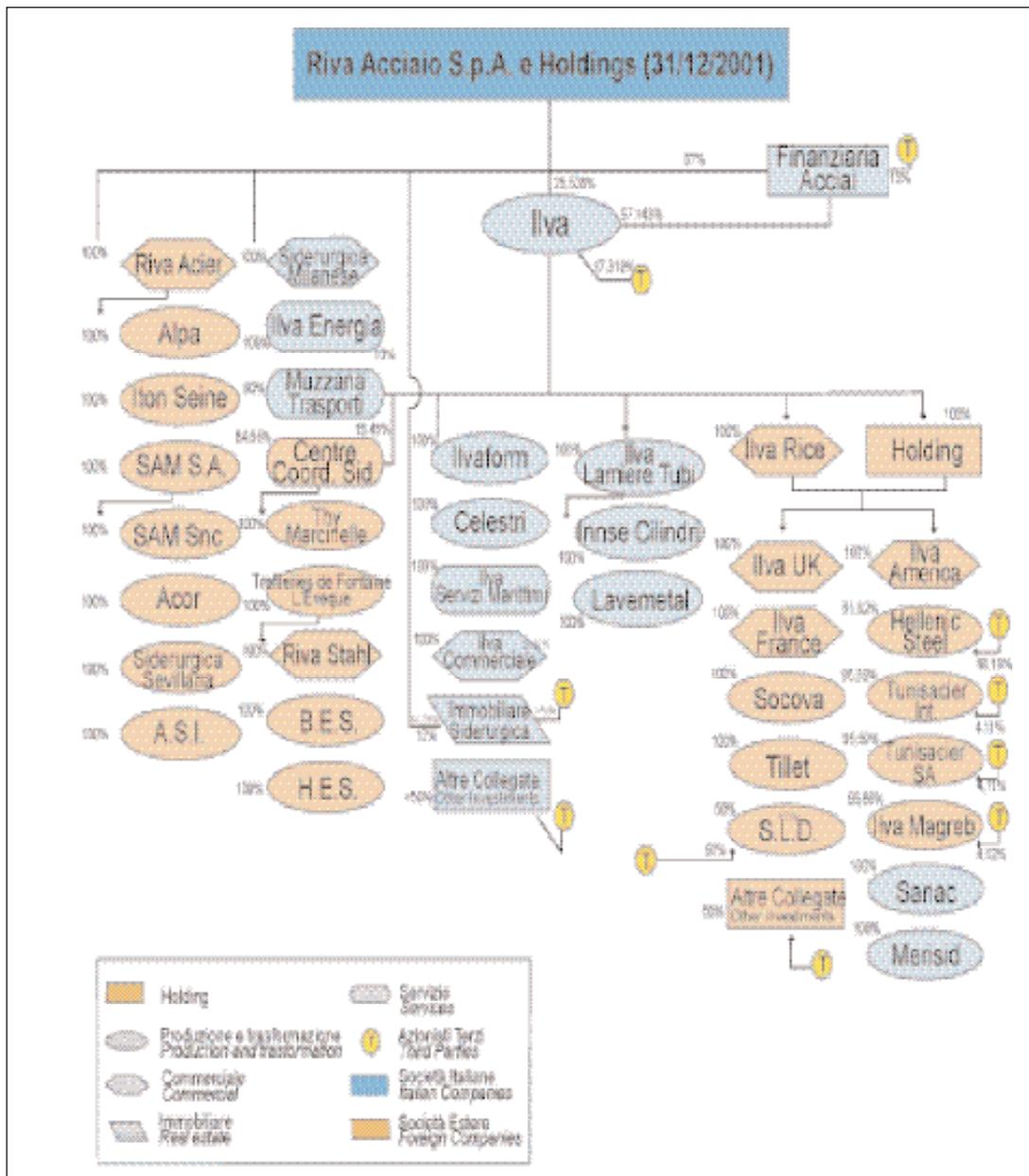


Fig.1.48 - Struttura del Gruppo RIVA .

Seguono gli elenchi dei siti produttivi e delle linee installate nei singoli siti, suddivisi per impianti direttamente controllati dalla RIVA ACCIAI, impianti ILVA, e impianti di altre Società (Lavemetal ecc.).

ILVA		
PIEMONTE	Novi Ligure	1 Decatreno (decapaggio cloridrico + treno di laminazione a freddo in linea) - 1 Linea di raccolta continua - 1 Linea di zincatura a caldo - 1 Linea di elettrozincatura - Linee di finitura e taglio
UGURIA	Genova	- 4 Batterie di forni per coke - 1 Altoforno - 2 Acciaieria K-OBM con 2 convertitori da 250 t - 1 Colata continua per bramme - 1 Colata continua per billette - 1 Colata continua per blumi 2 Linee di decapaggio ad acido sulfurico e cloridrico - 2 Treni di laminazione a freddo - 1 Linea di pittura elettrolitica - 2 Linee di raccolta continua - 1 Linea di zincatura a caldo - 1 Linea di zincatura a caldo + preverniciatura - 3 Linee di stagnatura / cromatura elettrolitica - 1 Linea di rifilatura coils - Linee di finitura e taglio
LOMBARDIA	Lonato	1 Linea di rivestim. bituminoso interno ed est. - 2 Linee di rivestimento interno epossidico per condotte acqua e gas
LOMBARDIA	Varzi	- 2 Linee di elettrozincatura - 1 Linea di preverniciatura - Linee di finitura e taglio
PUGLIA	Taranto	9 Batterie di forni per coke 2 Impianti di agglomerazione minerale 5 Altiforni 2 Acciaierie LD - 3 convertitori da 300 t e 3 convertitori da 350 t 5 Colate continue a due linee per bramme 2 Treni di laminazione a caldo per nastri 1 Decapaggio cloridrico 1 Decatreno (decapaggio cloridrico + treno di laminazione a freddo) 1 Linea di elettrozincatura Linee di finitura e taglio

Fig. 1.49 - Impianti gruppo Riva gestiti da ILVA

RIVA ACCIAIO		
PIEMONTE	Lesegno	- 1 Forno elettrico da 80 ton. in "dog-house" - 1 Forno-siviera - 1 Macchina di colata continua a sei linee - 1 Forno di riscaldamento a spinta - 1 Laminatoio per tondi e billette
LOMBARDIA	Caronno Pertusella	- 1 Forno elettrico da 80 ton. in "dog-house" - 1 Forno-siviera - 1 Macchina di colata continua a sei linee
LOMBARDIA	Annone Brianza	- 10 Laminatoi/Trafile - 8 Macchine Saldatrici per rete
LOMBARDIA	Sellero	- 2 Forni di riscaldamento a spinta - 1 Laminatoio per travi - 1 Raddrizzatrice
LOMBARDIA	Malegno	- 3 Linee di trafilatura - 1 Linea di pelatura, rifilatura e doppia bisellatura - 2 Linee di rettifica
VENETO	Verona	- 2 Forni elettrici da 85 ton. in "dog-house" - 1 Forno-siviera - 2 Macchine di colata continua a sei linee - 1 Forno di riscaldamento a longheroni - 1 Forno di riscaldamento a spinta - 1 Laminatoio per vergella - 1 Laminatoio per tonda da c. s. - 7 Laminatrici a freddo per filo nervato - 4 Macchine saldatrici per rete elettrosaldata

Fig.1.50 - Impianti gruppo Riva gestiti da RIVA ACCIAIO.

ALTRE SOCIETA'		
ILVA LAMIERE E TUBI		
PUGLIA	Taranto	1 Treno lamiera 1 Tubificio a saldatura longitudinale ERW 2 Tubifici a saldatura longitudinale SAW 1 Tubificio a saldatura elicoidale SAW da nastri / lamiera 6 Impianti per rivestimento tubi 1 Impianto per rivestimento in cemento di tubi
LAVEMETAL		
LAZIO	Patrica	- 1 Linea di zincatura a caldo / alluminioatura - 7 Linee di finitura e taglio
ILVAFORM		
CAMPANIA	Salerno	- 1 linea di decapaggio ad acido cloridrico - 7 linee per tubi profilati cavi saldati longitudinalmente - Linee di finitura e taglio

Fig.1.51 - Impianti Gruppo Riva gestiti da altre Società del Gruppo

Come già ricordato il Gruppo Riva controlla e gestisce numerose acciaierie all'estero e in particolare nei Paesi Europei. Una elencazione sintetica di tali impianti è data nello schema seguente:

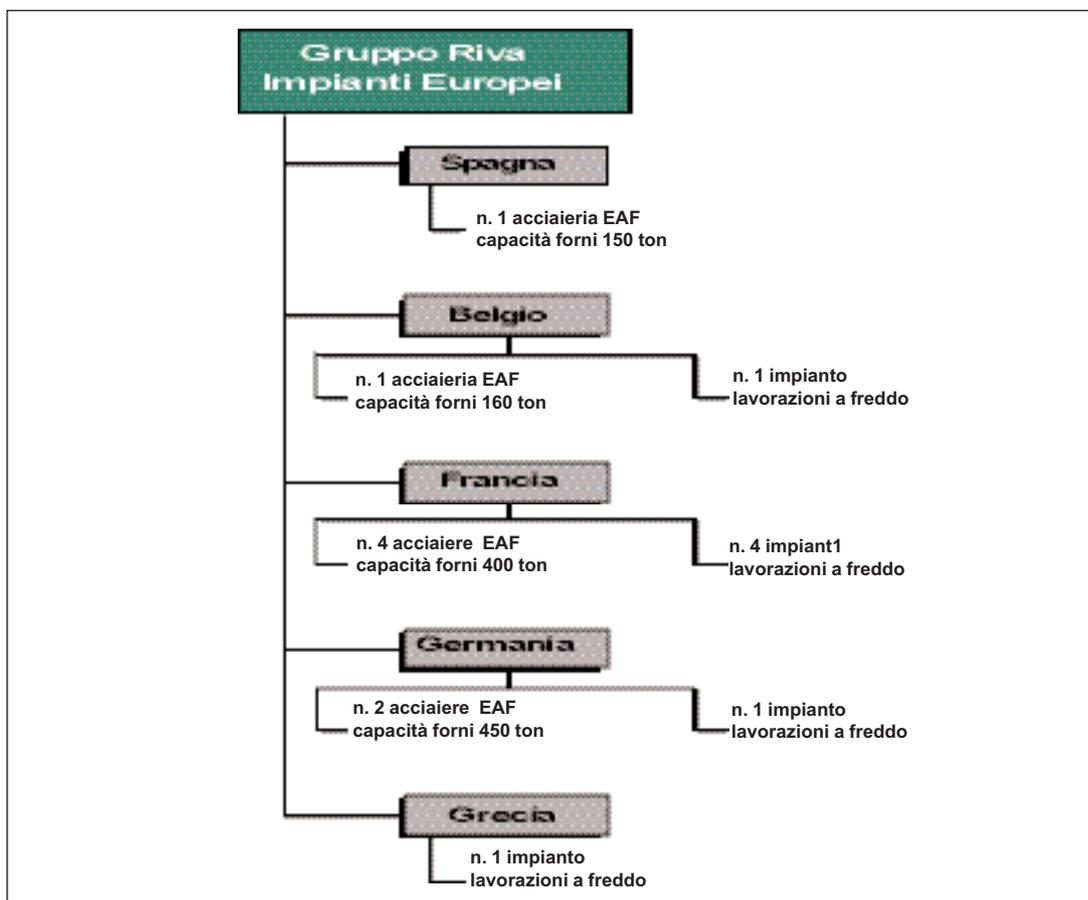


Fig. 1.52 - Strutture produttive gruppo Riva nei Paesi U.E.

Dal confronto con la struttura produttiva del Gruppo in Italia, si osserva che :

- la produzione nazionale del gruppo si basa soprattutto sui grandi impianti a ciclo integrale, mentre all'estero gli stabilimenti produttivi sono basati esclusivamente su acciaierie elettriche
- la capacità installata totale all'estero, basata su forni EAF è quasi 4 volte la corrispondente su territorio nazionale:

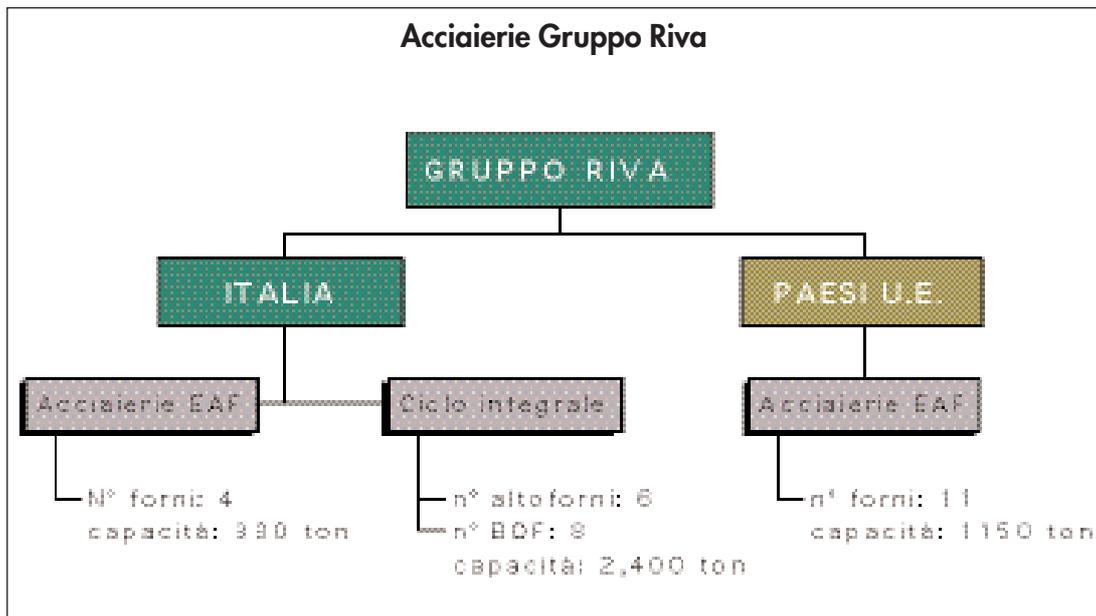


Fig. 1.53 - Confronto strutture produttive gruppo Riva in Italia e in U.E.

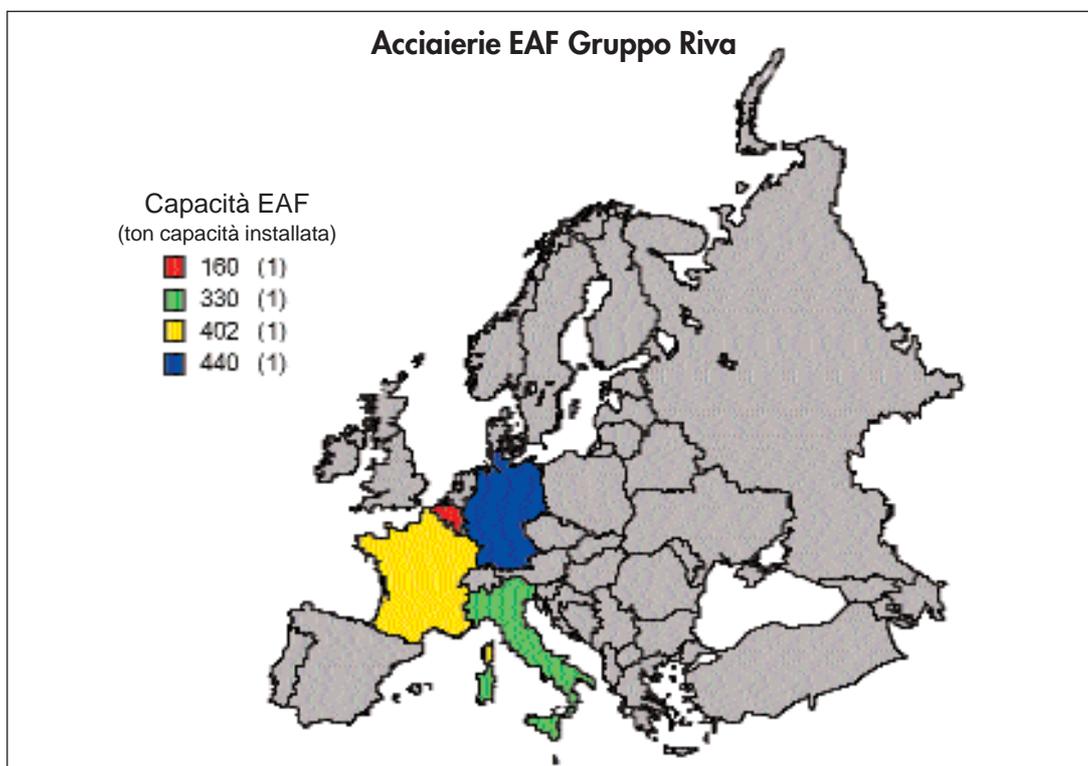


Fig. 1.54 - Acciaierie elettriche del gruppo Riva in Italia e in U.E.

In ragione delle diverse installazioni, si registrano anche diversi assetti produttivi :

- la produzione nazionale è orientata sui prodotti piani a caldo oltre che su tubi e lamiere rivestite (coils zincati a caldo elettrozincati)
- la produzione estera è orientata sui prodotti lunghi, principalmente vergella e tondo:

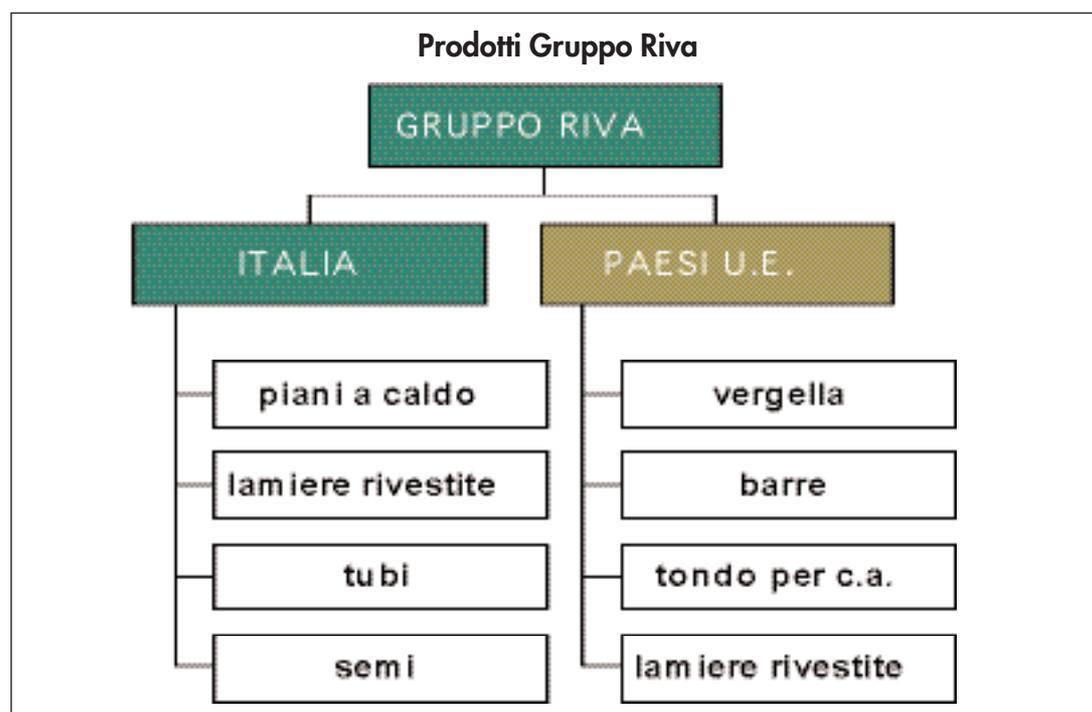


Fig. 1.55 - Produzioni del Gruppo Riva in Italia e in U.E.

Il Gruppo LUCHINI

Anche il Gruppo Lucchini ha partecipato ai processi di privatizzazione IRI-ITALSIDER, e dalla tabella seguente si nota la forte espansione del gruppo nel settore acciaio nell'ultimo decennio:

Anno	Produzione Laminati (t)	Fatturato Mld di Lit.	Numero stabilimenti	Numero dipendenti
1975	174	25	4	552
1980	310	101	4	822
1990	891	649	6	2756
1999	3.200.000	2.936	19	10600
2000	3.620.000	3.411	24	11.096

Il Gruppo Lucchini gestisce alcune acciaierie a ciclo integrale provenienti anche queste dalla privatizzazione Italsider (Piombino, Trieste) oltre ad acciaierie elettriche, in Italia e in Europa (Francia, Polonia) Anche nel caso del Gruppo Lucchini le produzioni al forno ad arco sono prevalenti nei paesi esteri:

Lo schema della organizzazione societaria del Gruppo è riportato a pag. seguente, ove abbiamo evidenziato l'insieme delle società di produzione. E' anche interessante notare la partecipazione Lucchini nella Ponte Nossa SpA, che come noto tratta la quasi totalità dei fumi di acciaieria conferiti dalle acciaierie elettriche italiane.

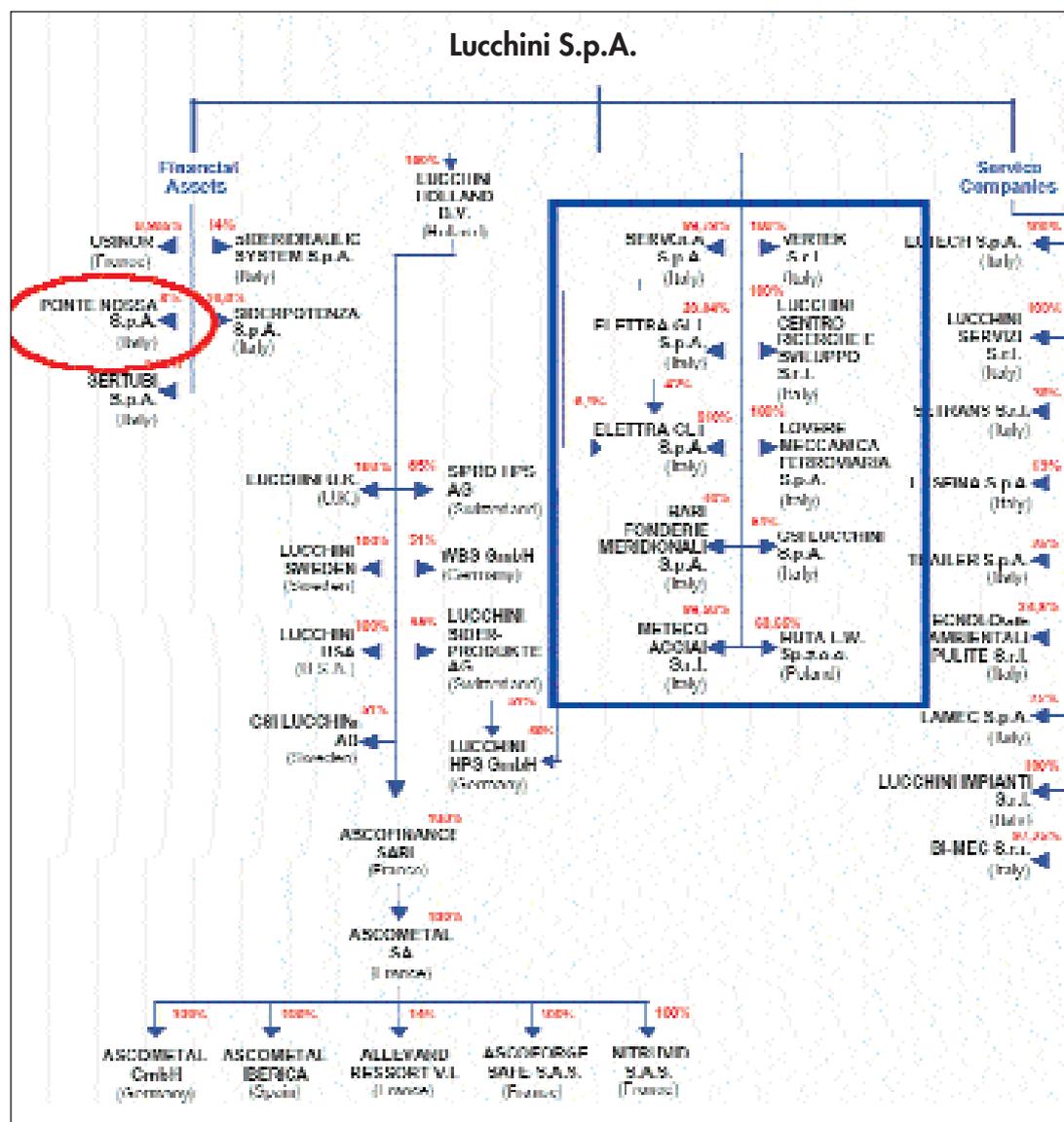


Fig 1.56 - Struttura del Gruppo Lucchini

TOSCANA	Piombino	1 Batteria di forni per coke
		- 1 Altoforno
		Acciaiera con 3 convertitori da 120 t
		4 LF x 120 t
		- 1 Colata continua per bramme
		3 Colata continua per billette
LOMBARDIA	Lovere	1 Forno elettrico da 50 ton.
FRIULI-VENEZIA GIULIA	Trieste	2 Altoforne
LOMBARDIA	Mura	Laminatoio
LOMBARDIA	Sarezzo	1 Forno elettrico da 88 ton.
LOMBARDIA	Lecco	treno di laminazione
VENETO	Dakè	Laminatoio
PIEMONTE	Candove	Trafilo
PUGLIA	Bari	3 Forno elettrico da 8 ton.
VENETO	San Zeno	lavorazioni meccaniche
LOMBARDIA	Carugate	lavorazioni meccaniche

Fig. 1.57 - Unità produttive Lucchini in Italia

FRANCIA	Les Dunes	1 Forno elettrico da 89 ton.
FRANCIA	Hagondange	1 Forno elettrico da 120 ton.
FRANCIA	Le Cheylas	1 Forno elettrico da 40 ton.
FRANCIA	Fos-sur-Mer	1 Forno elettrico da 120 ton.
FRANCIA	Nitruvid	acciai speciali trattamenti termici
FRANCIA	Le Marais	acciai speciali in barre
FRANCIA	Custines	lavorazioni x settore auto
FRANCIA	Cluses	lavorazioni meccaniche
POLONIA	Huta Varsovia	1 Forno elettrico da 80 ton.
U.K.	Manchester	
SVEZIA	Surahammar	

Fig. 1.58 - Unità produttive Lucchini in Europa

Le unità produttive basate sull'acciaiera elettrica sono situate in Italia in Francia e in Polonia, nel digramma successivo sono altresì riepilogate le capacità installate:

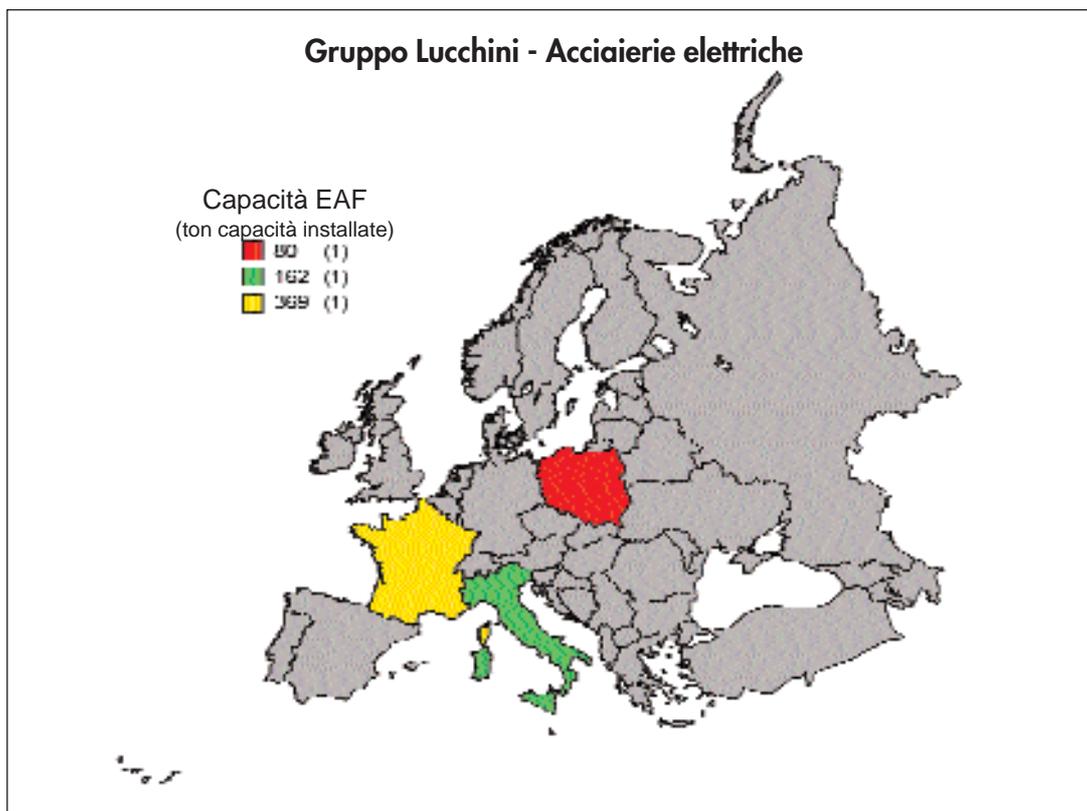


Fig. 1.59 - Acciaierie elettriche del gruppo Lucchini in Italia e in Europa

In quanto alle produzioni, la produzione del Gruppo Lucchini, è fortemente specializzata e focalizzata nel comparto dei lunghi in qualità e speciali, ed è composta principalmente da vergella, tondi e billette laminate, piatti in barre e in rotoli, quadri ed esagoni in barre e in rotoli, profili speciali in tutte le qualità. Inoltre ha un settore di eccellenza del Gruppo Lucchini è settore dei trasporti ferroviari prodotti in acciaio destinati sia all'infrastruttura ferroviaria che al rotabile.

E' rilevante anche la presenza del Gruppo a livello Europeo nel settore dei getti, forgiati e lingotti da forgia, il Gruppo Lucchini con una gamma di prodotti destinati ai più diversi settori industriali quali l'energia, l'aerospaziale, l'offshore, la siderurgia, la cantieristica, il petrolchimico e l'impiantistica in genere.

Infine molte unità produttive del gruppo sono inquadrare nel comparto delle prime lavorazioni e dei trasformati a freddo (trafilati, pelati, rettificati, rasati, nastri rilaminati) ove vengono verticalizzati i laminati fabbricati negli stabilimenti del Gruppo in prodotti specializzati.

A pagina seguente sono illustrati i comparti produttivi, le principali produzioni e le relative unità produttive.

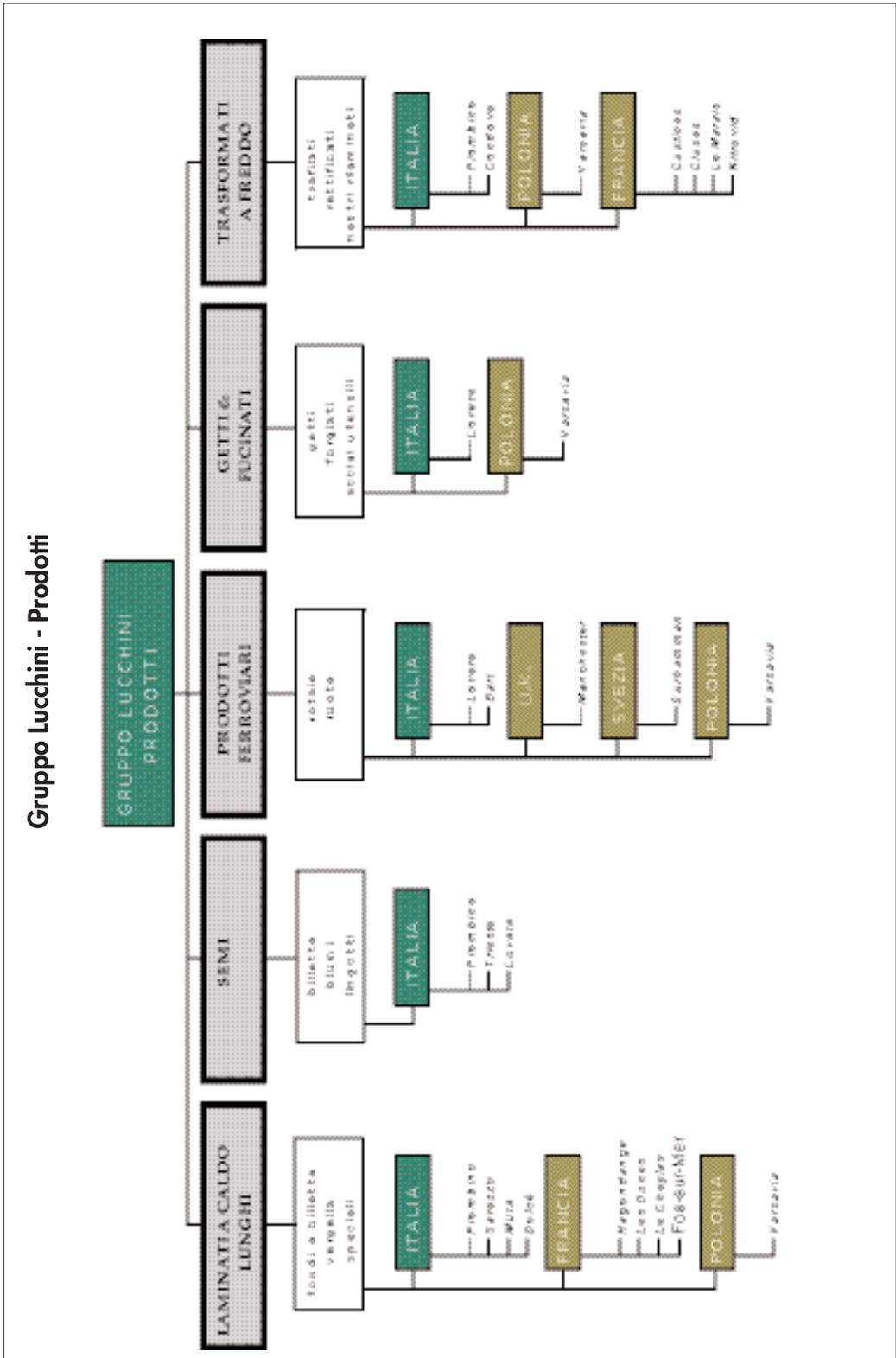


Fig.1.60 - Quadro delle produzioni e dei siti produttivi del Gruppo Lucchini

1.4.6 Il profilo dei produttori italiani

Come abbiamo già visto la principale associazione di categoria delle aziende operanti nel settore acciaio è la FEDERACCIAI, i cui associati sono raggruppati secondo i comparti produttivi già visti a par. 1.4.3. e cioè Prodotti piani e lunghi, Prima trasformazione e tubi, Acciai Speciali cui si aggiunge una 4^a associazione di comparto, l'associazione Italiana Elettrosiderurgia (A.I.E.) appunto a testimoniare la rilevanza che ha in Italia la rifusione del rottame e la fabbricazione dell'acciaio al forno elettrico.

Le aziende associate alla FEDERACCIAI sono 152 (anno 2001). In questa sede ci siamo posti di analizzare questo campione di aziende che non esaurisce certo la totalità degli operatori in campo siderurgico, ma che comunque ne rappresenta uno spaccato interessante.

Il criterio di valutazione delle dimensioni dell'aziende qui usato è dato dal n° di addetti, e pertanto le aziende in questione sono state suddivise in 5 classi così definite:

classe	N° addetti
1	meno di 100 addetti
2	da 100 a 200 addetti
3	da 200 a 300 addetti
4	da 300 a 400 addetti
5	da 400 a 1000 addetti
6	Oltre 1000 addetti

Le aziende sono state caratterizzate da due indici di base, il n° di addetti ed il fatturato. I dati relativi sono di fonte Kompass (1999)

Diciamo subito che tutti i principali Gruppi Italiani sono presenti nella lista analizzata degli Associati FEDERACCIAI ad eccezione del maggiore e cioè del Gruppo Riva, in ragione del fatto che i dati forniti da Kompass presentano manifeste incongruenze. Per gli stessi motivi (non disponibilità dei dati) sono state eluse anche altre aziende (di dimensione minore), pertanto alla fine il campione esaminato si è ridotto a 107 aziende.

Il tipo di analisi su tali aziende qui proposto è costituito dalla distribuzione nelle classi sopra definite delle aziende suddette sia in quanto a dipendenti che a fatturato.

Osserviamo subito preliminarmente che avendo ordinato il gruppo di aziende per entità del fatturato, le 1^a cinque che risultano essere:

Company	FATTUR. (MILI)	fatturato/pro capite (M/pro capite)	n° addetti
THYSSENKRUPP ACCIAI SPECIALI TERNI spa	2.450.000	700	3500
MARCEGAGLIA spa	1.800.000	514	3500
LUCCHINI spa	1.646.000	386	4260
DALMINE spa	1.577.000	205	4000
LA MAGONA D'ITALIA spa	750.000	850	882

ed equivalgono al 45% del fatturato delle 107 aziende esaminate, e che le successive 10 (non elencate) equivalgono al 28% del fatturato, pertanto le 1^a dieci aziende per fatturato equivalgono quasi al 73% del fatturato del campione esaminato.

Inoltre dalla tabella precedente (che ricordiamo non include il gruppo Riva)risulterebbe che il Gruppo Lucchini che pure nelle classifiche dei gruppi europei viene dopo il gruppo Riva è superato per fatturato dalla ThyssenKrupp di Terni e da Marcegaglia, probabilmente per motivi di bilanci societari (attività internazionali del Gruppo Lucchini) e/o di valore aggiunto delle produzioni.

Distribuzione del n° di aziende

- solo 5 aziende hanno più di 1000 dipendenti (sono le stesse sopra elencate salvo che la posto de La Magona SpA troviamo le Acciaierie Valbruna
- più della metà del campione di aziende ha un n° di occupati inferiore a cento

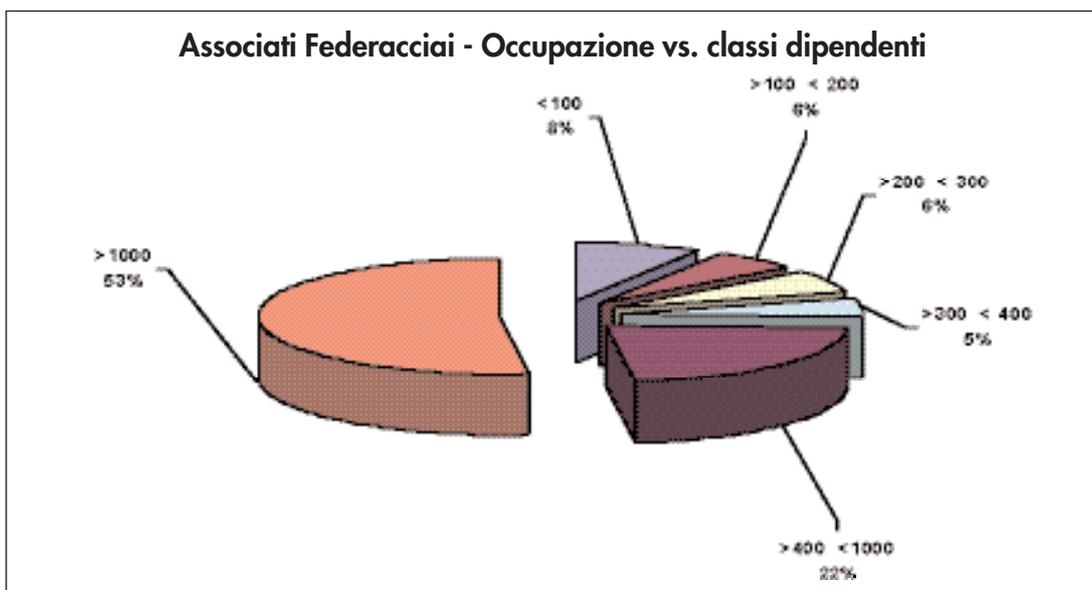


Fig.1.62 - Distribuzione % dell'occupazione

Distribuzione dell'occupazione

Da cui si vede che più della metà dell'occupazione si concentra nelle 5 aziende dette sopra. Il n° degli addetti è riportato nel grafico seguente:

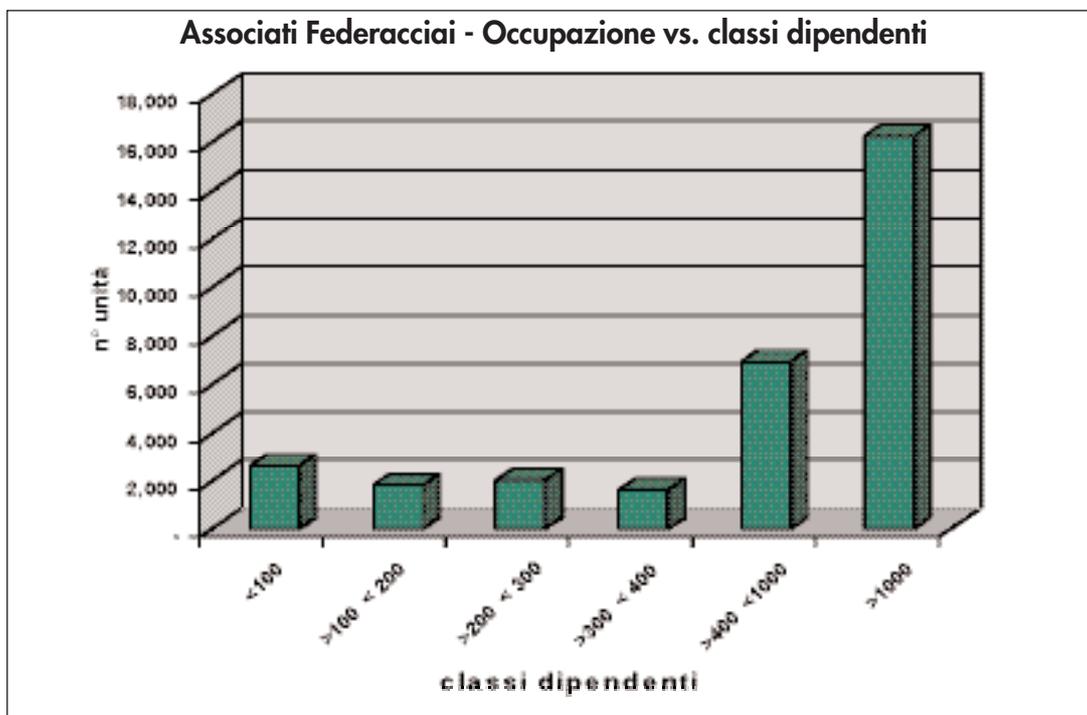


Fig. 1.63 Distribuzione dell'occupazione, in n° di addetti

Da cui circa 16.000 addetti su un totale di 33.900 sono occupati nelle 5 aziende suddette.

Distribuzione del fatturato

Come appare nel grafico seguente il 46% del fatturato è generato dalle aziende con più di 100 dipendenti:

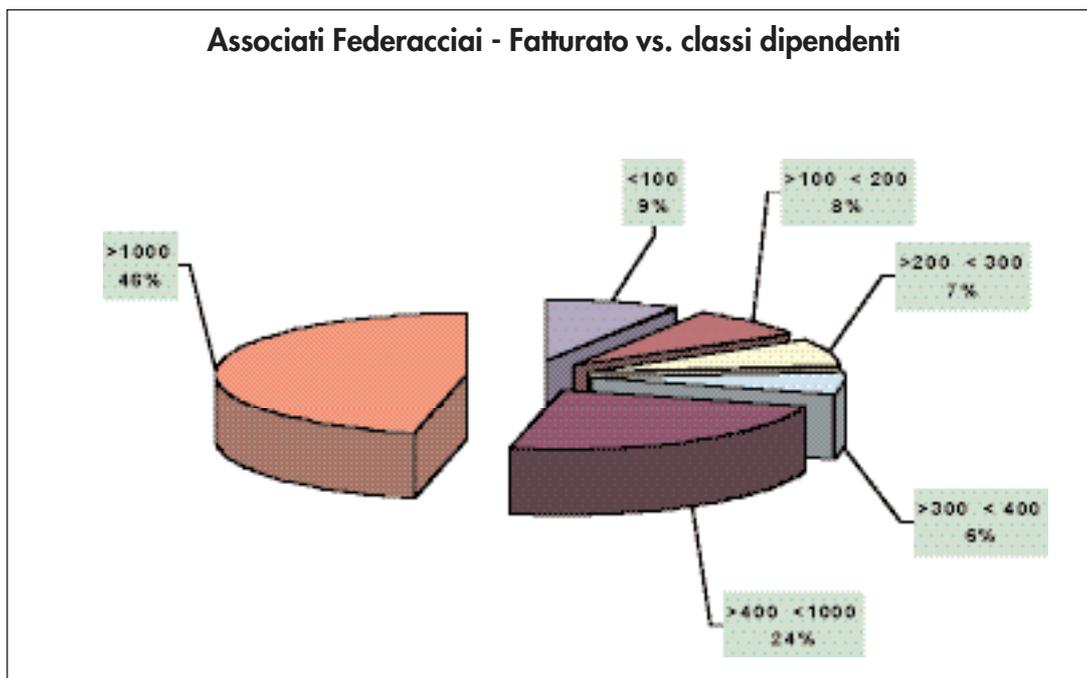


Fig.1.64 - Distribuzione del fatturato.

e per contro il complesso delle aziende piccole e medio piccole contribuiscono in modo molto modesto al fatturato complessivo del prodotto esaminato.

E' ragionevole pensare che se si fosse estesa l'indagine ad un campione in cui fosse stato incluso il Gruppo Riva e dall'altra parte fossero stati presenti un maggior n° di operatori non aderenti a FEDERACCIAI, la distribuzione dei valori di fatturato e dell'occupazione sarebbe risultata ancor più dispersa.

Distribuzione geografica delle attività siderurgiche

Si è ricostruita la distribuzione geografica dell'occupazione diretta relativa al campione di aziende considerata e del fatturato da esse generato:

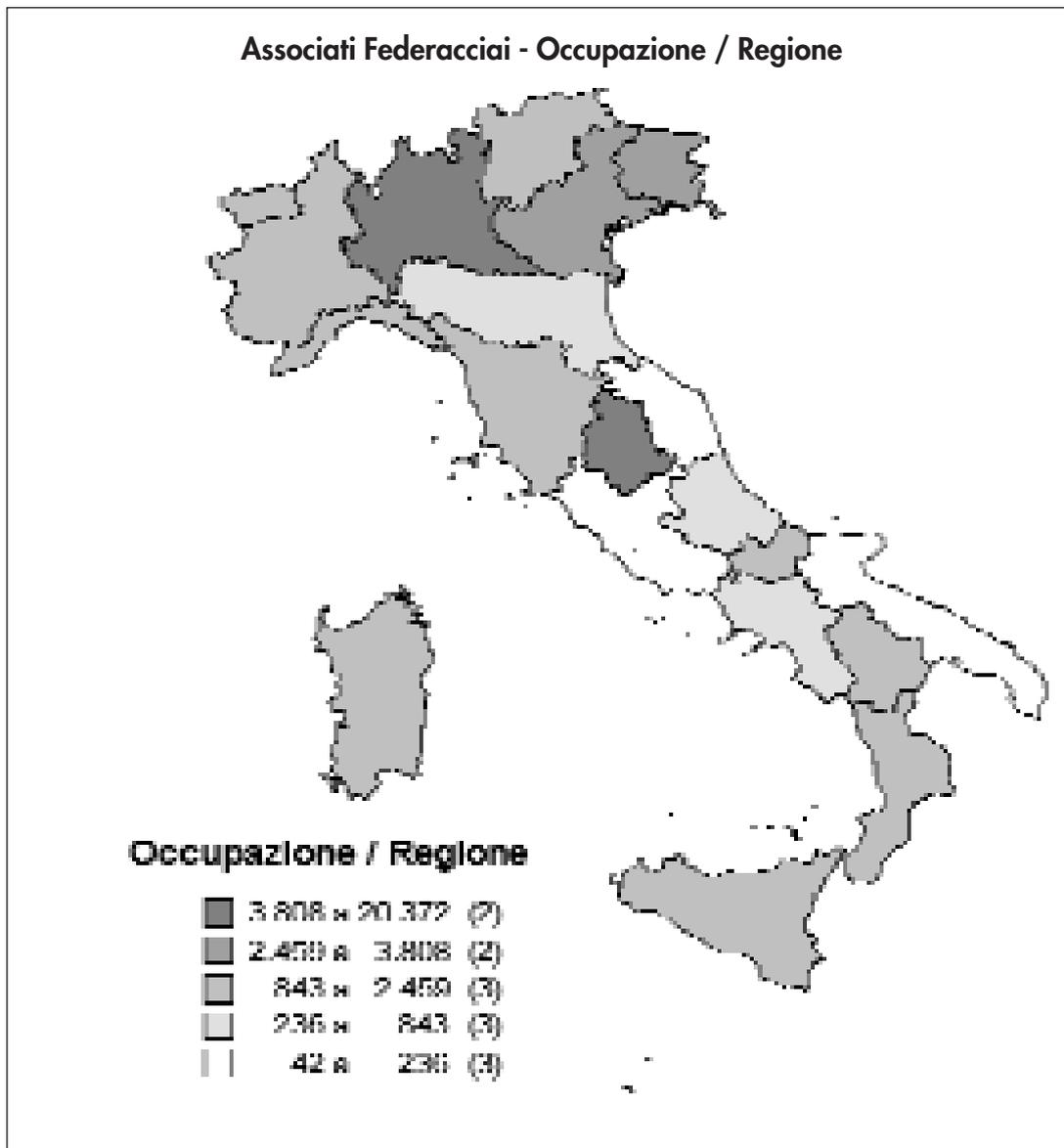


Fig. 1.65 - Distribuzione geografica dell'occupazione.

Pertanto in quattro regioni Italiane (Lombardia, Umbria, Veneto, Friuli-Venezia Giulia) risulta concentrato l'88% del n° degli addetti e l'85% del fatturato del campione considerato. Va sottolineato che Liguria e Puglia in questa analisi sono apparentemente non rilevanti, sempre in ragione del fatto che nel campione considerato non figura il Gruppo Riva.

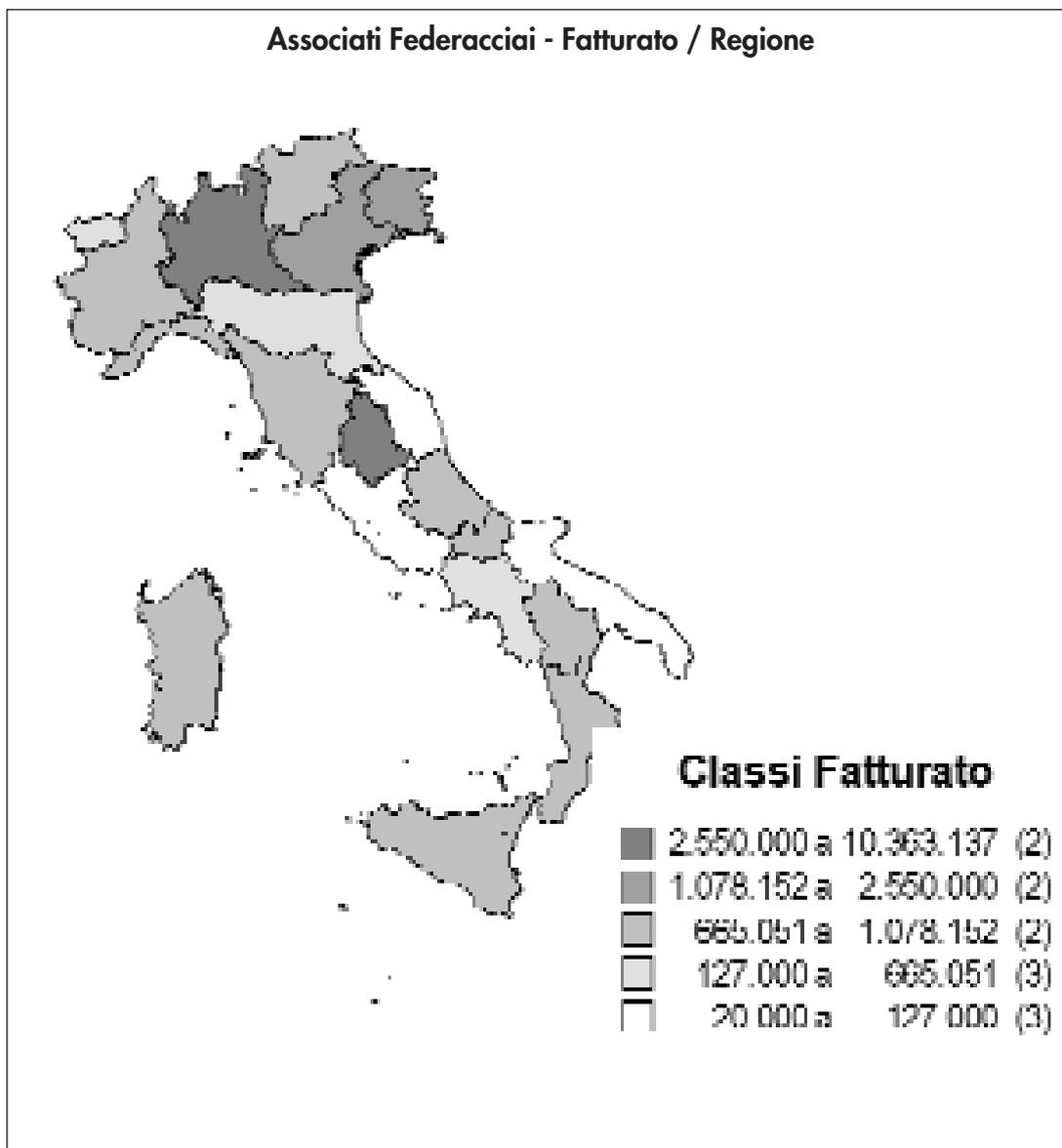


Fig. 1.66 - Distribuzione geografica del fatturato

CAPITOLO 2

DESCRIZIONE ED ANALISI DEL CICLO PRODUTTIVO LE ACCIAIERIE ELETTRICHE

2.1 PRATICHE PRODUTTIVE

Si definisce acciaio ogni lega del ferro che abbia un contenuto di carbonio non superiore al 2% in peso. Sopra tale tenore parleremo di ghisa e non più di acciaio. La differenza non è soltanto nella terminologia in sé, in quanto le ghise generalmente non trovano applicazione diretta e devono essere convertite in acciaio. La produzione dell'acciaio, dunque, è strettamente legata al controllo del carbonio in lega, oltre che a quello degli altri elementi che lo compongono ed ai quali sono da ricondurre le proprietà stesse della lega. Ciò lascia intuire come l'acciaio vero e proprio e la sua tecnologia, siano effettivamente nati solo con l'avvento delle prime nozioni di scienza della metallurgia e, dunque, non prima del XV secolo. Il ferro, da cui si ricava l'acciaio, è presente sulla crosta terrestre allo stato di metallo puro in quantità molto limitate, per lo più come ferro meteoritico. Esso era già conosciuto dagli antichi ove si pensi che Plinio [1] scriveva: "È stato registrato negli annali che...in alcune zone della Lucania, l'anno prima che M. Crasso fosse ucciso dai Parti (54 a.C.) piovve ferro dal cielo, la cui forma era simile a quella delle spugne". Si ha ragione di credere che già 2.000 anni prima di Cristo gli egiziani avessero trovato e fuso del ferro meteoritico. Tuttavia, come per la maggior parte dei metalli, il ferro si trova in natura come minerale metallifero, cioè in una roccia che contiene il metallo o lo presenta allo stato di incluso. La roccia, che non è un metallo, viene indicata come *ganga* (da *gang* che significa *vena*). Nella coltivazione delle miniere contenenti minerali metalliferi, la ganga non riveste alcun valore ed il termine viene usato anche per indicare il materiale di scarto che risulta dal processo di separazione e di concentrazione dei minerali. La presenza più diffusa del ferro sulla crosta terrestre è come ossido (ematite, magnetite, limonite etc.) o solfuro (pirite), ma anche come carbonato, a seconda delle condizioni e della profondità in cui si è formato. Già Plinio [1] affermava che i giacimenti di ferro si trovavano in un numero tanto grande di paesi da poterli considerare diffusi praticamente ovunque. In effetti, calcoli recenti dimostrerebbero che il minerale di ferro è presente in almeno il 5% della crosta terrestre. L'ematite (Fe_2O_3 , $40\% \leq Fe \leq 70\%$) è ampiamente diffusa in rocce di qualsiasi era geologica e rappresenta uno dei più importanti ed abbondanti minerali di ferro. Essa si presenta nella caratteristica struttura reniforme, come appare dalla fi-



Fig. 2.1 - Minerale metallifero noto come ematite (Fe_2O_3) [2].

gura 2.1 [2]. La si può trovare in dimensioni che vanno dai granuli microscopici sino ai massi enormi. Di essa Plinio scriveva [1]: “ l’ematite (*haematites*) si trova allo stato minerale e, se arrostita, assume il colore del minio....Sotaco (che visse agli inizi del III sec. a. C.) elenca cinque varietà di ematiti, senza contare la magnetite. Egli attribuisce il primo posto a quella etiopie....., il quinto tipo è lo *schistos* (oggi nota come limonite)”. Anche la magnetite (Fe_3O_4 , $60\% \leq \text{Fe} \leq 70\%$) è molto diffusa sulla crosta terrestre. Le sue proprietà erano ampiamente conosciute nell’antichità. Plinio [1] la fa derivare dal nome di un pastore: “ la storia narra che Magnete scoprì il minerale sul monte Ida, per il fatto che i chiodi dei suoi sandali e la ferula di ferro del suo bastone vi rimasero incastrati, mentre pascolava il suo gregge”. Con il termine “limonite” ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$, $25\% \leq \text{Fe} \leq 60\%$) si indica una vasta gamma di ossidi idrati o idrossidi di ferro. La limonite si origina come degradazione atmosferica di tutti i minerali che contengono ferro. Ciò era stato in qualche modo intuito già nell’antichità se si ricorda l’osservazione di Plinio [1]: “Soltanto in Cappadocia la questione della presenza del ferro si pone nei termini se essa sia dovuta all’acqua oppure alla terra, dal momento che questa regione è in grado di produrre ferro dalle fornaci esclusivamente dopo che la terra è stata alluvionata dal fiume Ceraso e in nessun’altra occasione”. Le limoniti oolitiche (24-46% Fe) costituiscono i giacimenti più importanti in Europa. La pirite, figura 2.2, è un minerale solforico (FeS) poco sfruttato per l’estrazione del ferro a causa dell’effetto nocivo dovuto alla presenza dello zolfo. Fondamentalmente, la produzione dell’acciaio avviene attraverso uno dei seguenti tre processi:



Fig. 2.2 - Minerale solforico di ferro noto come pirite (FeS) [2].

1. ciclo integrale altoforno - convertitore,
2. forno elettrico ad arco,
3. riduzione diretta e rifusione dei preridotti.

2.1.1 Il ciclo integrale

La presenza del ferro in forma di ossido o carbonato impedisce il suo sfruttamento diretto. L'ossido, infatti, deve essere prima ridotto a ferro metallico per poter essere fuso ed utilizzato come tale. La riduzione del ferro viene operata dall'ossido di carbonio, CO, che si origina, a sua volta, dalla combustione del carbonio, secondo le due reazioni fondamentali:



Il ciclo integrale che fa uso dell'altoforno¹ (BF) è certamente il più antico, nella storia della metallurgia moderna, ed ha subito, negli anni, una continua e radicale evoluzione impiantistica e tecnologica. Esso è caratterizzato da elevati costi di investimento e costi di esercizio relativamente bassi, con capacità produttiva dell'ordine dei milioni di tonnellate. L'altoforno, schematizzato in figura 2.3, è un forno a tino, alto circa 27-30 m,

¹ In lingua inglese *Blast Furnace* (BF)

nel quale si fonde il minerale di ferro. Nella parte alta dell'altoforno vi sono le apparecchiature per la carica e la distribuzione dei materiali (campane), non che la captazione ed il convogliamento dei gas che escono dalla bocca. Nella parte bassa del tinno (sacca) si inseriscono gli ugelli iniettori dell'aria preriscaldata (detta vento) convogliata attraverso un distributore toroidale. A livello inferiore, sotto la sacca, c'è il crogiuolo e, più in basso, vi sono i fori per l'evacuazione della loppa che si raccoglie in superficie e, ancor più in basso, per la colata della ghisa. Il forno è a funzionamento continuo. Viene caricato dall'alto con minerale di ferro, solitamente ossido di ferro come l'ematite, coke e calcare (CaCO_3) a strati alterni. La carica discende lungo il tinno attraversata in controcorrente dai gas caldi riducenti, che sono costituiti essenzialmente da CO , CO_2 , N_2 , con limitato contenuto di H_2 . Il gas riducente si origina nella

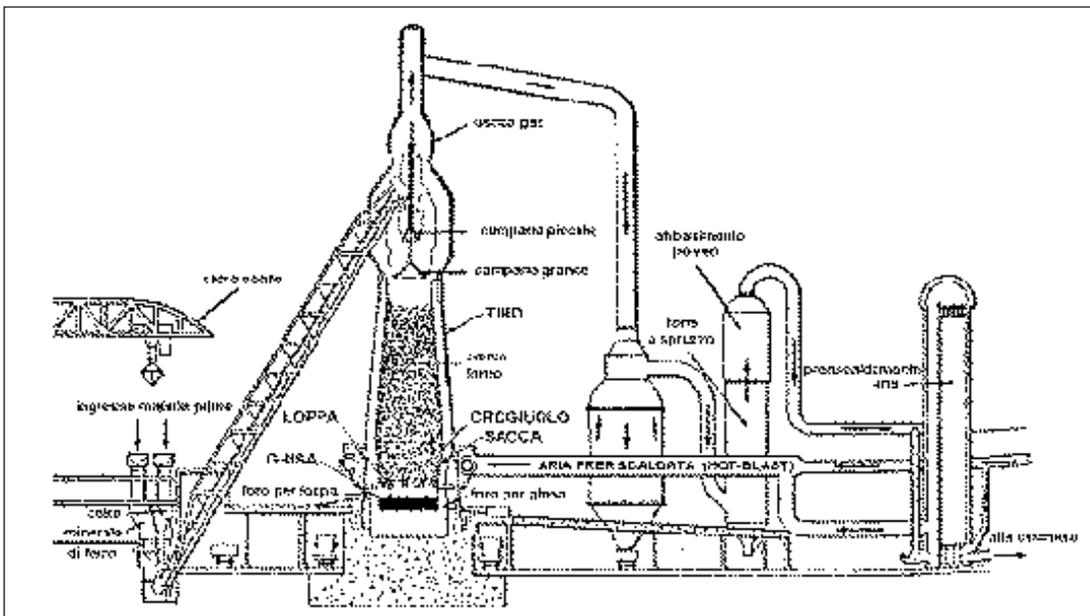


Fig. 2.3 - Visione schematica di un altoforno per la produzione della ghisa.

parte bassa del forno, all'altezza delle tubiere, per la combustione del coke con il vento insufflato. Il calcare si trasforma in calce viva, favorisce la fusione del ferro e si combina con le impurezze presenti nel minerale originando la ganga. Il moderno altoforno è capace di produrre oltre 10.000 t al giorno di metallo liquido, la ghisa, con consumi di coke inferiori a 400 kg per tonnellata di ghisa prodotta. Data la presenza del carbone nella carica, l'altoforno non produce acciaio (si definisce acciaio ogni lega del ferro che contiene non oltre il 2% di carbonio in peso), ma ghisa. Le ghise provenienti direttamente dall'altoforno, le cosiddette ghise di prima fusione, non trovano applicazione industriale diretta, sicché devono essere sottoposte a successivi trattamenti di conversione che danno origine alle ghise gregge (leghe del ferro con tenore di carbonio superiore al 2%), alle ghise speculari (se il tenore di manganese è

6%≤Mn≤30%) ed all'acciaio stesso. L'affinazione della ghisa di prima fusione per ottenere l'acciaio avviene attraverso la rimozione dell'eccesso di carbonio ed il controllo degli elementi in lega desiderati. Durante questa fase la ghisa viene rifulsa in un opportuno recipiente nel quale viene insufflato ossigeno e vengono ossidati ad alta temperatura, in tutto o in parte, carbonio, manganese, silicio, zolfo e fosforo. La combustione (ossidazione) del carbonio così ottenuta ne riduce la concentrazione in lega portando alla formazione dell'acciaio voluto ($0,06 \leq C \leq 0,6$). Il più importante processo di affinazione della ghisa (convertitore ad ossigeno), ed anche più diffuso nel mondo, è il processo Linz-Donawitz (processo LD), che realizza l'ossidazione citata mediante immissione di ossigeno puro nella ghisa fusa. Il processo LD ha soppiantato il processo Martin-Siemens (noto anche come Open-Hearth fornace o OH) in quanto presenta notevoli vantaggi rispetto ad esso: minori spese di impianto e di trasformazione, elevate velocità di reazione dovute all'intimo contatto tra ossigeno e metallo che lo rendono 10 volte più veloce del Martin-Siemens. Nel convertitore ad ossigeno, la combustione del carbonio avviene con generazione di calore che viene sfruttato per fondere anche del rottame di ferro, all'uso introdotto nel convertitore stesso, aumentando la quantità di acciaio prodotto. I convertitori ad ossigeno degli impianti a ciclo integrato utilizzano quantità limitate di rottame di ferro, solitamente pari ad un 20-30% della carica di ghisa. Ciò è molto importante dal punto di vista dell'impatto ambientale poiché causa quei problemi tipici, come vedremo, dei forni fusori di cui parleremo in dettaglio nel seguito. Gli impianti a ciclo integrato, che generalmente sono completati con linee di laminazione continua, sono caratterizzati oltre che dal tipo di alimentazione, dalla scala di impianto: gli stabilimenti a ciclo integrato sono di grandi dimensioni, basti pensare che in Italia il 40% della produzione di acciaio da altoforno (oltre 10 Mt/anno) è concentrata in soli 4 siti produttivi, mentre il restante 60% (circa 16 Mt/a) viene prodotto col forno elettrico in circa 40 siti produttivi. Gli impianti a ciclo integrato sfornano prodotti sia piani (coils) che lunghi (profilati, tubi, vergella, filo, ecc) come pure prodotti semi finiti (brame, billette etc.).

2.1.2 Forno elettrico

La scoperta dell'arco che scocca tra due elettrodi di carbonio risale al 1800 per opera di H. Davy ed il primo tentativo di fondere il ferro sfruttando il calore che l'arco irradia ad altissima temperatura fu operato da Siemens nel 1878. All'inizio del secolo scorso (1900), Héroult in Francia, Stassano in Italia e Kjellin in Svezia idearono e costruirono tre diversi tipi di forni elettrici per produrre acciaio su scala industriale. Mentre il forno di Héroult rappresenta il primo esemplare di forno ad arco diretto, nel quale anche la carica è attraversata dalla corrente elettrica, quello di Stassano fu il prototipo dei forni ad arco indiretto o radiante ed il Kjellin di quelli ad induzione. Le doti di flessibilità metallurgica del forno elettrico ne hanno determinato lo sviluppo oltre

ogni iniziale previsione e fanno di questo forno uno strumento insostituibile nel campo della produzione degli acciai legati, speciali e di alta qualità. La produzione di acciai alto legati, contenenti notevoli percentuali di elementi in lega ossidabili, viene praticamente svolta solo in questo tipo di forno per la possibilità di controllo chimico fisico sul livello di ossidazione delle scorie che esso offre.

Forni ad induzione

I forni ad induzione sono costituiti da un avvolgimento primario, che viene alimentato dalla rete, e da un circuito secondario, rappresentato dalla carica metallica che si vuole fondere, in cui avviene la trasformazione dell'energia elettrica in calore, per effetto Joule di resistenza alle correnti indotte. L'energia è trasmessa dal primario al secondario per induzione elettromagnetica. Possono essere a bassa o alta frequenza. I forni ad induzione sono largamente usati nella produzione delle leghe non ferrose e delle ghise speciali. Quelli ad alta frequenza sono usati anche per la fabbricazione di acciai speciali ad alto tenore di lega. La capacità dei forni ad alta frequenza è, in generale, limitata a massimi di 3 t. Le capacità più comuni vanno da 100 kg a 1000 kg. Il consumo di energia per la fusione si aggira sui 650 kWh per tonnellata di acciaio a fronte di un bisogno teorico di soli 375 kWh per fondere e portare a 1600° C una tonnellata di ferro.

Forni ad arco elettrico diretto

Oggi, il rottame di ferro viene rifuso nei cosiddetti *minimill* dotati di forno elettrico ad arco diretto (*Electric Arc Furnace* o EAF). Questi impianti sono caratterizzati da ridotti costi di investimento e maggiori costi di esercizio, con capacità produttive dell'ordine delle centinaia di migliaia di tonnellate. L'alimentazione del forno elettrico è costituita principalmente da rottame ferroso di varia qualità. Il mezzo fusorio è essenzialmente costituito da un forno trifase equipaggiato con tre elettrodi in grafite: l'arco scocca tra l'estremità di ciascuno dei tre elettrodi e la carica metallica, trasformando l'energia elettrica in calore in uno spazio limitato raggiungendo temperature superiori ai 2000° C. L'EAF non è usato per estrarre ferro dal minerale ossidato, ed ha una limitata capacità di affinazione. Ove disponibile, il forno elettrico può però essere impiegato per l'estrazione di acciaio da minerale preridotto (RDI). In generale gli impianti che utilizzano l'EAF sono costituiti da un parco rottami, una sezione di preparazione della carica (cesoiatura, pressatura) nonché di preriscaldamento della carica (realizzato con l'utilizzo di parte del calore sensibile dei fumi), dalla sezione del forno e dalla linea di trattamento dei fumi captati dal forno e dagli impianti ausiliari. Completano l'impianto le linee di trasformazione dell'acciaio in prodotti finiti piani o lunghi, con prevalenza di questi ultimi. Gli impianti basati sull'EAF, sono di taglia generalmente medio bassa, l'unità media è costituita da un forno avente una capacità di ba-

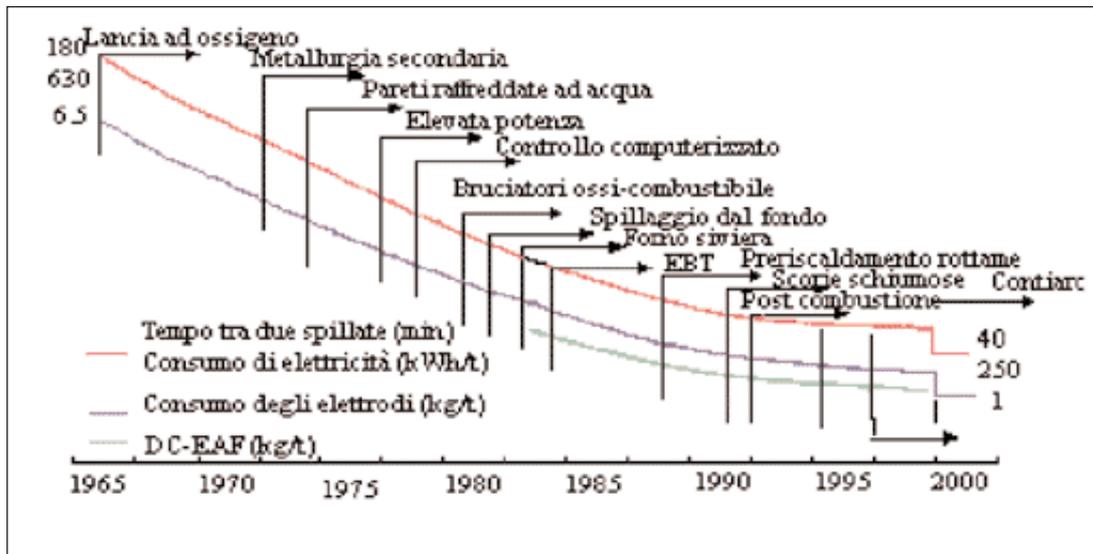


Fig. 2.4 – Sviluppo dei forni elettrici ad arco

cino di circa 70 ton di acciaio liquido, la produzione media annuale si aggira sulle 400.000÷500.000 t/a e gli investimenti sono molto minori di quelli di un impianto a ciclo integrato (da qui il termine di mini acciaierie o *minimill*). Attualmente la tecnologia dell'arco elettrico ha raggiunto la piena maturità industriale (si vedano nel seguito le prestazioni di progetto dei forni di ultima generazione) e non sono quindi prevedibili, ulteriori, evoluzioni che possano influire o modificare radicalmente l'attuale quadro d'interazioni ambientali. Nella figura 2.4 sono riportate, in forma grafica, le tappe salienti della più recente evoluzione del forno ad arco, che verranno nel seguito più diffusamente commentate. Venendo alle innovazioni più recenti, esse hanno mirato all'ottimizzazione del processo con accorgimenti che consentissero sia di limitare il consumo di energia, sostituendo lì dove era possibile l'energia elettrica con un'altra più economica (fase di preriscaldamento, ecc.), sia di aumentare la produttività. Le tappe principali che si sono susseguite sono state le seguenti:

- 1965 affermazione del forno UHP (Ultra High Power) caratterizzato da un intervallo tra due colate successive di 3 ore, da un consumo di energia elettrica pari a 630 kWh/t e da un consumo di elettrodo di 6.5 kg/t;
- 1965-1970 introduzione dell'impiego di ossigeno ed affermazione della metallurgia fuori forno;
- 1975 affermazione del raffreddamento delle pareti con camicie raffreddate ad acqua;
- 1977 controllo della marcia del forno a mezzo di computer;
- 1978 utilizzo di scorie schiumose;
- 1979 uso di bruciatori ossicombustibile;

1981	colata dal fondo dal foro centrale;
1983	colata dal fondo con foro eccentrico nel forno EBT;
1984	preriscaldamento del rottame;
1986	raffreddamento degli elettrodi;
1988	iniezione di combustibili fossili.

Grazie alle innovazioni citate si sono ottenuti notevoli miglioramenti delle prestazioni del forno ad arco riducendo il tempo di colata a meno di un'ora (1994), i consumi di energia a 390 kWh/t (1994) ed il consumo di elettrodo a 2 kg/t (1994). Esistono oggi "forni veloci" che consentono di superare le 24 colate al giorno. La descrizione di dettaglio del forno ad arco e dell'impianto sarà oggetto dei prossimi paragrafi.

2.1.3 Processi di riduzione diretta

Fortunatamente, la riduzione dell'ossido di ferro a ferro metallico avviene già alla temperatura di 800° C, circa, dunque inferiore al suo punto di fusione. Ciò ha permesso l'utilizzo del minerale di ferro già nell'antichità, quando non era possibile costruire fornaci capaci di superare i 1.600° C, come avviene nell'altoforno o nei forni elettrici. I processi di riduzione diretta (DRI, Direct Reduced Iron) operano la trasformazione *diretta* dei minerali ferrosi in prodotti ferrosi non carburati o poco carburati, senza passare per lo stato liquido del metallo. Il prodotto è una spugna di ferro, termine che identifica una struttura metallica di porosità elevata, contenente inclusioni e fasi non metalliche provenienti dalla ganga e da ossidi non ridotti. La sua origine si perde nella notte dei tempi. I greci e, successivamente, i romani usavano prodotti del ferro ricavati proprio da una spugna di ferro ottenuta riscaldando ad una temperatura quanto più elevata possibile, compatibilmente con la tecnica al tempo disponibile, il minerale di ferro misciato a carbone di legna che agiva da combustibile, ma anche da riducente degli ossidi di ferro (ma di ciò gli antichi non avevano cognizione). La figura 2.5 mostra un esempio di fornace utilizzata dai romani per la produzione della spugna di ferro. Con l'uso dei mantici la temperatura pare, potesse raggiungere i 1.000°-1.050° C e ciò permetteva una certa separazione delle scorie che, altrimenti, non si sarebbero potute separare. La spugna di ferro veniva, quindi, martellata ripetutamente al fine di separare meccanicamente la scoria dalla pasta di ferro. In tempi recenti, è stato svolto un notevole lavoro di ricerca per sviluppare processi in alternativa all'altoforno. Si può asserire che ad oggi i numerosi procedimenti, realizzati su scala industriale o di impianto pilota od anche di laboratorio, non abbiano risolto il problema di produrre acciaio, partendo da ferro ridotto allo stato solido, a condizioni economiche competitive rispetto all'altoforno. I processi DRI possono essere classificati in diversi modi, in base al riducente impiegato (solido o gassoso) ed al tipo di apparecchio usato (forno rotativo orizzontale, a tunnel, a tino, reattori a letto statico o

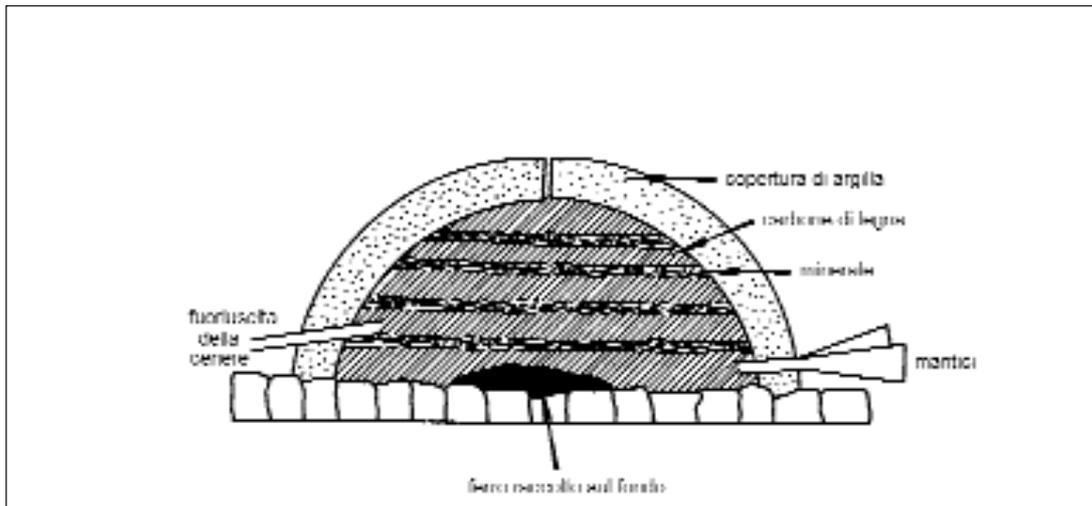


Fig. 2.5 - Schema di una fornace romana usata per la produzione di spugna di ferro [2].

fluidizzato). La sua estensione è oggi abbastanza modesta (il 7% circa della produzione mondiale, v. Tabella 2.1) ed è limitata in aree geografiche dove esistono risorse di gas naturale a basso costo (Russia, Ucraina, Asia). Il preridotto è a sua volta un'alimentazione per il forno elettrico.

2.1.4 La produzione di acciaio elettrico in Italia e nel mondo

Nel 1999 la produzione di acciaio nel mondo, attraverso i tre metodi prima descritti, è riassunta nei grafici di figura 2.6 e 2.7. Come si può vedere l'acciaio ottenuto attraverso il forno elettrico ad arco (anche detto *acciaio elettrico*) supera di poco il 33%, circa. L'Unione Europea, com'è stato illustrato al paragrafo 1.1, ha contribuito nel 2000 con una quota pari a circa il 19% alla produzione annuale mondiale di acciaio, equivalente a circa 163 milioni di tonnellate, con una ripartizione tra le due maggiori tecnologie, quella EAF e quella BF, oscillante nel 1999 e nel 2000 intorno ai valori riportati nelle figure 2.8(a) e 2.8(b), rispettivamente. I valori dell'acciaio EAF negli anni 2000 e 1999 sono leggermente superiori a quelli registrati nel 1995 [3] indicando un progressivo, anche se lento, spostamento della produzione verso l'acciaio elettrico. L'Italia ha anticipato questa tendenza spostando già da tempo il baricentro della sua produzione verso l'acciaio elettrico (EAF). La ragione di questa scelta è da ricercarsi nel fatto che, sino a qualche tempo fa, gli altiforni erano tutti di proprietà pubblica, mentre l'acciaio EAF era prodotto nelle acciaierie private.

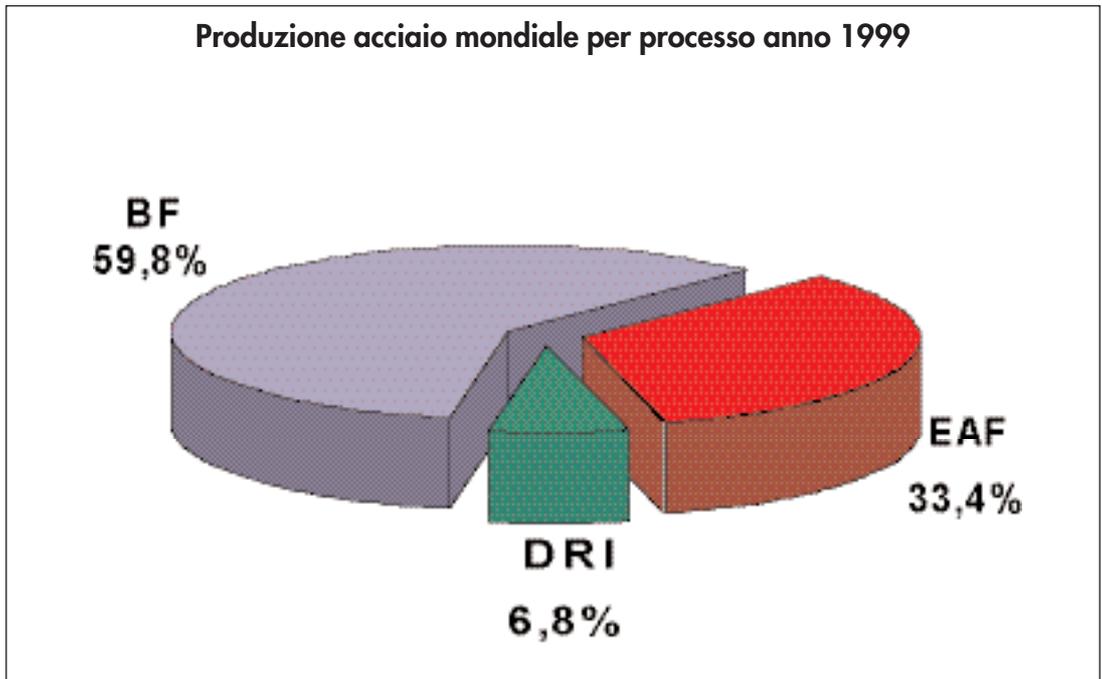


Fig. 2.6 - Ripartizione dell'acciaio prodotto nel mondo secondo i tre metodi fondamentali.

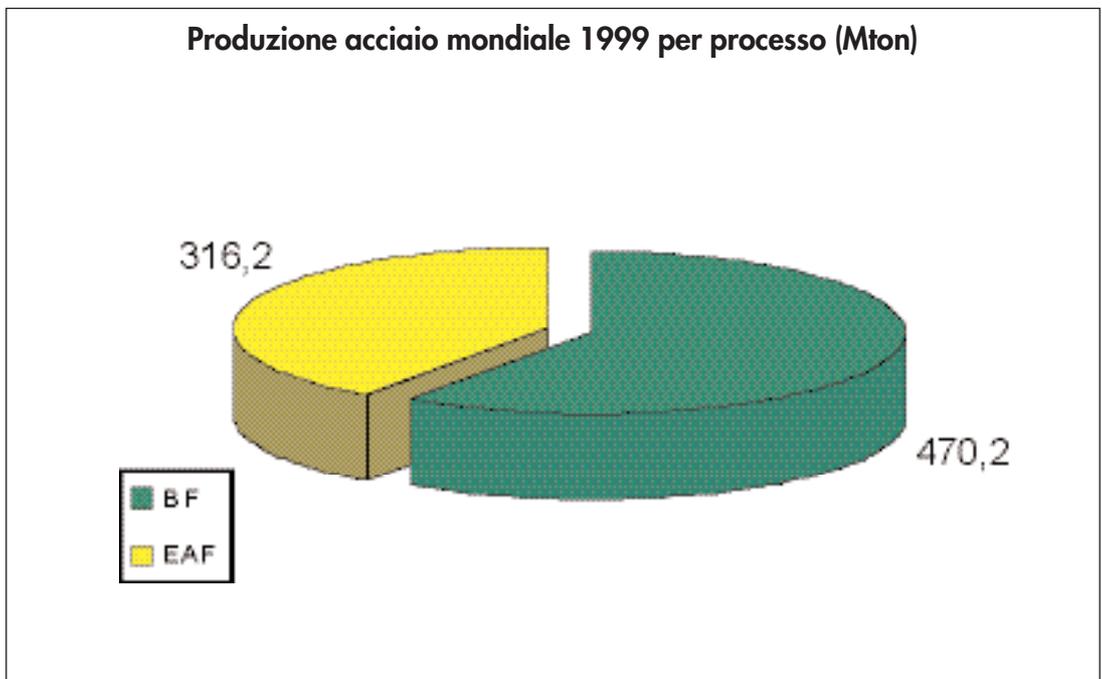


Fig. 2.7 - Produzione di acciaio nel mondo nel 1999, in milioni di tonnellate, secondo i due metodi principali.

Il capitale privato aveva privilegiato l'opzione EAF in quanto molto più flessibile e di più facile gestione rispetto a quella BF, tenendo anche presente la mancanza di materie prime per l'alimentazione degli altiforni, che richiedeva grandi investimenti in infrastrutture di ricevimento e movimentazione delle materie prime e, fatto non trascurabile, anche di una tradizione nel campo. La scelta pubblica aveva invece privilegiato la dimensione dell'impianto e la creazione delle infrastrutture necessarie, per rispondere ad esigenze occupazionali con largo impiego di manodopera, più che ad esigenze di redditività dell'impianto. Oggi anche gli impianti a ciclo integrale sono di proprietà privata. Una ripartizione dei due processi produttivi disaggregata per nazione nella UE è mostrata in figura 2.9.

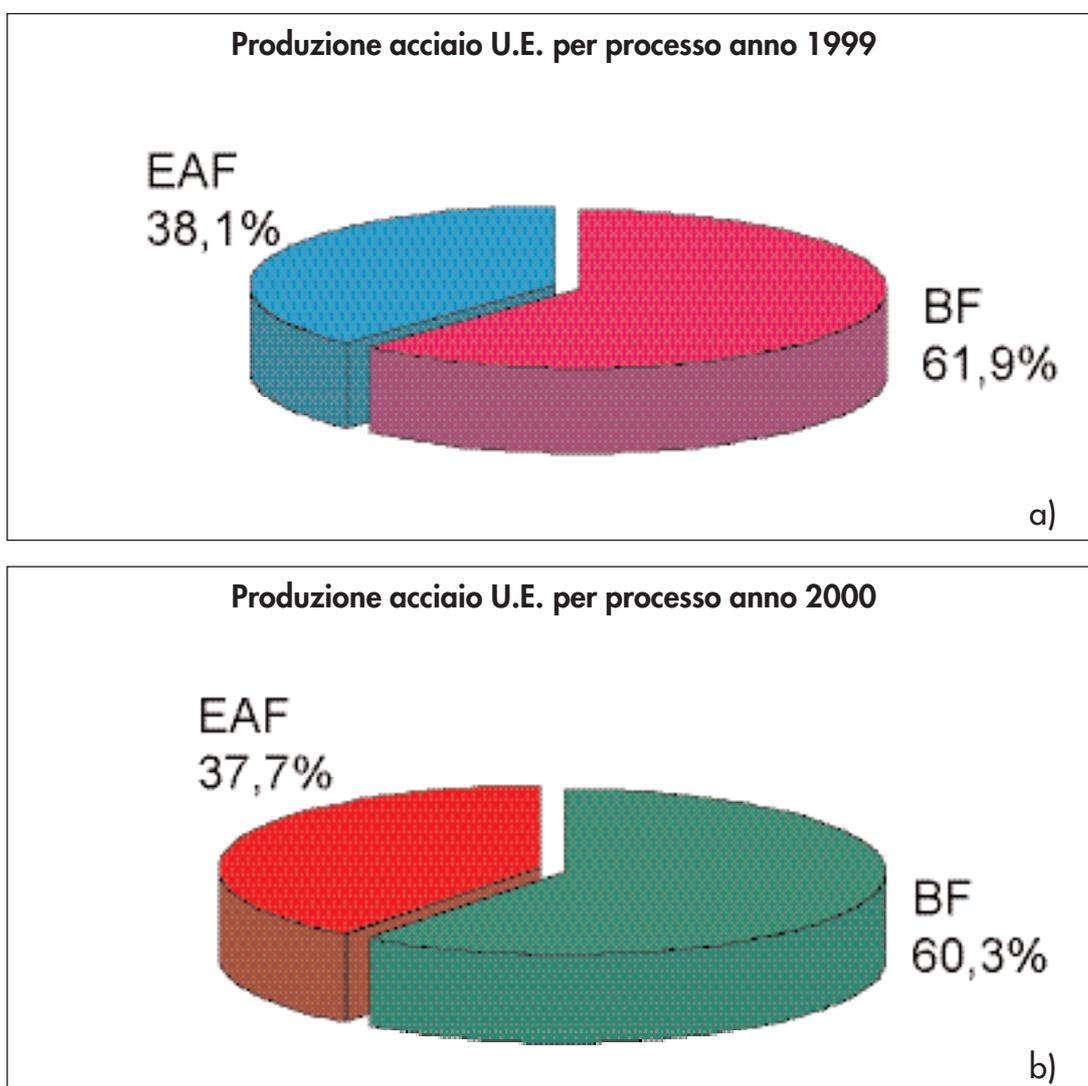


Fig. 2.8 - Ripartizione nei Paesi UE dell'acciaio prodotto con i due metodi principali negli anni 1999 (a) e 2000 (b), rispettivamente.

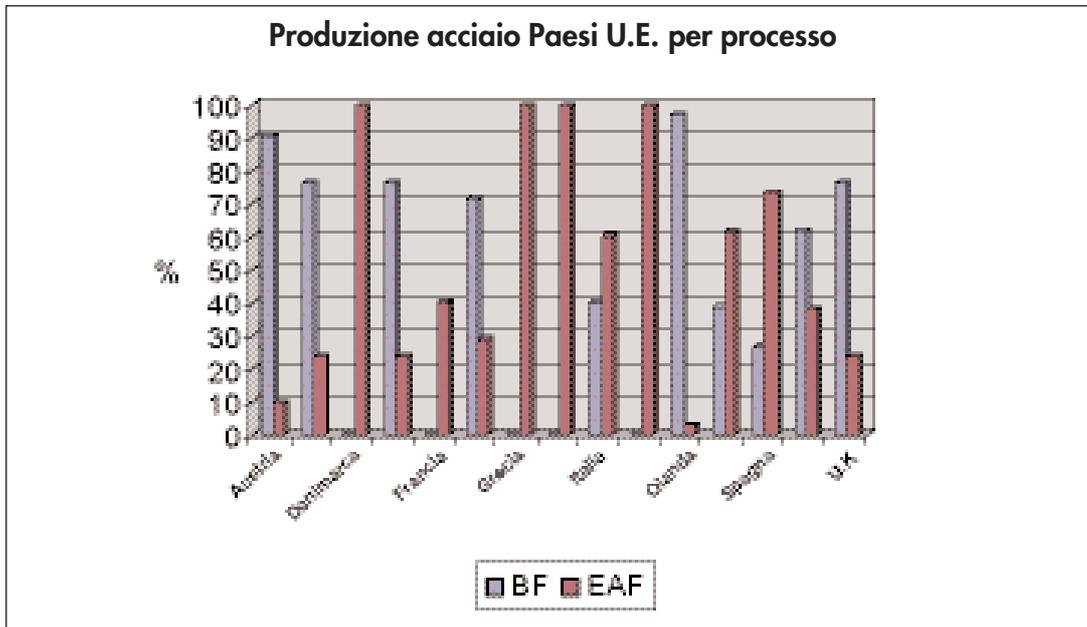


Fig. 2.9 - Ripartizione nella UE dell'acciaio prodotto con i due metodi principali, disaggregata per nazione.

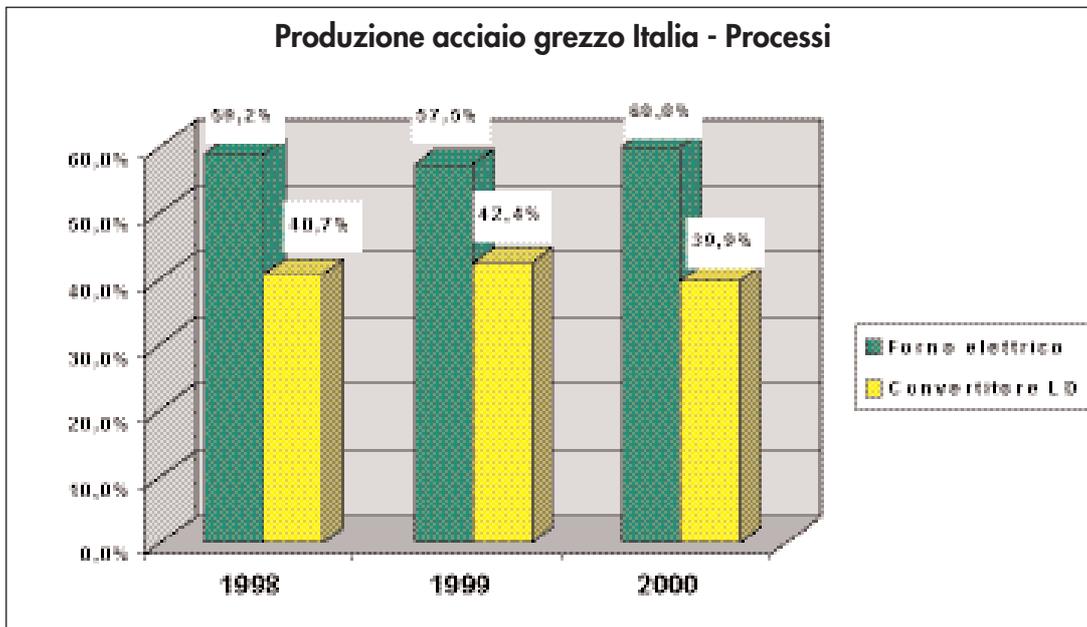


Fig. 2.10 - Ripartizione in Italia dell'acciaio prodotto con i due metodi principali

Come appare dal grafico, fatta eccezione per la Danimarca, Grecia, Irlanda e Lussemburgo, la cui produzione di acciaio è alquanto modesta, l'Italia è il primo paese europeo sia per produzione totale di acciaio elettrico, sia per la percentuale che esso

rappresenta sul totale prodotto. Il grafico di figura 2.10 riporta schematicamente la ripartizione negli anni 1998, 1999 e 2000 dell'acciaio prodotto in Italia secondo i due processi EAF e BF da cui si evidenzia la prevalenza dell'acciaio elettrico ed il progressivo, ancorché modesto, aumento della quota EAF sul totale prodotto.

La Tabella 2.1.1 riassume la produzione mondiale di acciaio ripartita per paesi ed aree geografiche con le relative percentuali di acciaio EAF, BF ed altro processo produttivo. Come si può vedere dalla Tabella 2.1.1, l'Italia è il principale produttore di acciaio EAF, dopo Stati Uniti, Giappone e Cina, rispettivamente. La Germania rimane il maggior produttore europeo di acciaio con oltre 40 Mt (pari al 27%), seguita dall'Italia con il 16% e dalla Francia, Gran Bretagna, Spagna, Belgio con percentuali decrescenti. Questi sei Paesi, nel loro insieme, coprono circa 83% della produzione complessiva europea. Come vedremo, i forni ad arco elettrico costituiscono il principale sistema di riciclo dell'acciaio stesso e, dal punto di vista energetico, presentano consumi specifici di energia stimabili all'incirca la metà rispetto al ciclo integrale (0,2 tep/t contro 0,45 tep/t). La Tabella 2.1.1 evidenzia la loro notevole diffusione nei Paesi UE (vi sono 246 unità in funzione). La figura 2.11 mostra la ripartizione nella UE dei forni elettrici, su un campione costituito da 67 acciaierie, per tipo di acciaio prodotto. All'inizio del '94 erano in funzione in Italia 63 forni ad arco la cui ripartizione delle capacità è osservabile in figura 2.12 [1]. Il 50% dell'acciaio prodotto al forno elettrico in Italia era ottenuto con 16 forni.

Tabella 2.1.1*Produzione di acciaio EAF e BF in Italia e nel mondo nel 1999**

PAESE	Produzione (Mton)	BF (Mton)	EAF (Mton)	BF (%)	EAF (%)	Altro (%)
Austria	5,2	4,71	0,49	90,7	9,3	-
Belgio	10,9	8,96	1,94	82,2	17,8	-
Finlandia	4,0	3,10	0,9	77,6	22,4	-
Francia	20,2	12,6	7,59	62,4	37,6	-
Germania	42,1	29,8	12,29	70,8	29,2	-
Italia	24,9	10,5	14,39	42,2	57,8	-
Lussemburgo	2,6	-	2,6	-	100	-
Olanda	6,1	5,97	0,13	97,9	2,1	-
Spagna	14,9	4,18	10,7	28,1	71,9	-
Svezia	5,1	3,26	1,84	64,0	36,0	-
UK	16,3	12,64	3,66	77,6	22,4	-
Totale EU (15 paesi)	155,2	96,1	59,1	61,9	38,1	-
Totale Europa non UE	28,2					1,6
Russia	51,5	30,33	6,59	58,9	12,8	28,3
Ucraina	27,5	14,41	1,21	52,4	4,4	43,2
Totale ex USSR	86,1	48,72	10,24	56,4	11,9	31,5
Turchia	14,3			35,9	64,1	-
Iran	6,1			35,1	64,9	-
Arabia Saudita	2,6			-	100	-
Altri	0,9			-	100	-
Totale Medio Oriente	23,9	7,26	16,64	30,0	70,0	-
Cina	123,7	82,0	19,5	66,3	15,8	17,9
India	24,3	14,0	7,8	53,9	32,1	14,0
Giappone	94,2	65,5	28,7	69,5	30,5	-
Altri	65,3					13,0
Totale Asia	307,5	193,7	88,2	63,0	28,7	8,3
Canada	16,2	9,48	6,72	58,5	41,5	-
Messico	15,3	5,35	9,95	35,0	65,0	-
Stati Uniti	97,3	52,3	45,0	53,8	46,2	-
Totale NAFTA	128,8	67,2	61,6	52,2	47,8	-
Argentina	3,8	1,85	1,95	48,7	51,3	-
Brasile	25,0	19,5	5,5	78,1	21,9	-
Cile	1,3	1,2	0,1	93,0	7,0	-
Venezuela	3,2	-	3,2	-	100	-
Altri	2,3	0,5	1,8	20,5	79,5	-
Totale Sud America	35,7	23,0	12,7	64,6	35,4	-
Australia	8,2	6,9	1,3	84,5	15,5	-
Nuova Zelanda	0,7	0,5	0,2	71,8	28,2	-
Totale Oceania	8,9	7,4	1,5	83,5	16,5	-
Totale Mondo	786,4	470,3	316,1	59,8	33,4	6,8

*Fonte IISI

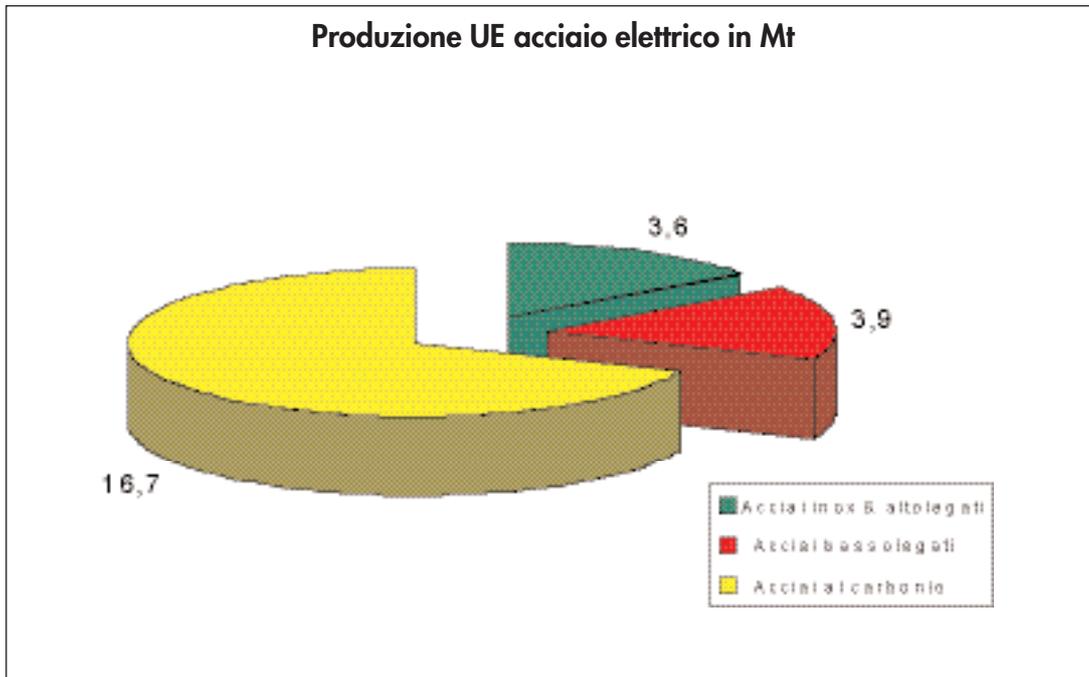


Fig. 2.11 - Distribuzione, nella UE, dei forni ad arco elettrico sulla base del tipo di acciaio prodotto.

In Tabella 2.1.2 è possibile osservare la media delle prestazioni di questo gruppo di forni a confronto con la media delle prestazioni di 3 forni veloci (ottenuti con l'adozione di varie innovazioni tecnologiche) che producevano da soli il 13% dell'acciaio elettrico italiano.

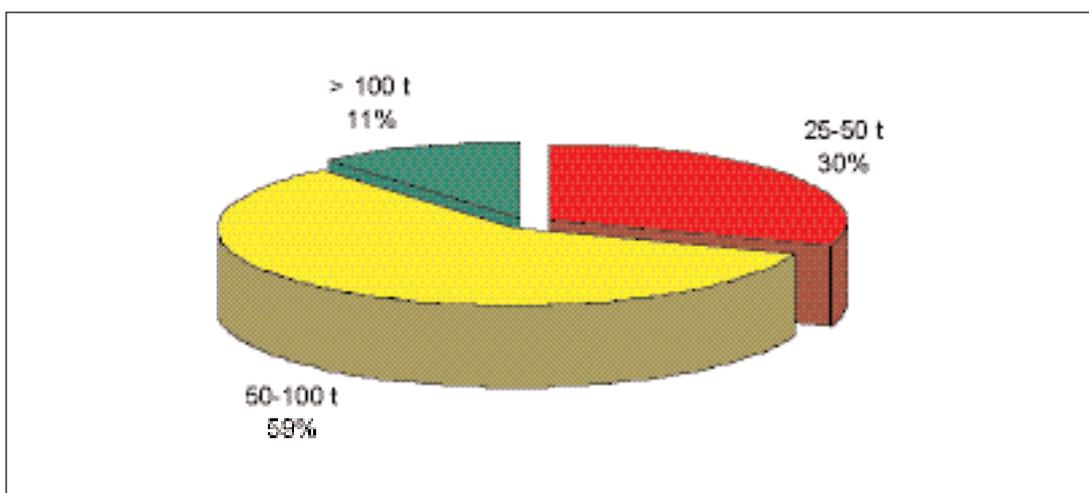


Fig. 2.12 - capacità dei forni ad arco italiani

Tabella 2.1.2

Media delle prestazioni di due gruppi di forni

		Gruppo 16 forni	Gruppo 3 forni veloci
Quantità acciaio spillata	t/colata	98.4	81.6
Potenza durante la fusione	MW	49.9	46.6
Temperatura di colata	°C	1650	1643
Consumo di energia equivalente:	kWh/t	547	534
-Energia elettrica	kWh/t	425	355
-Energia di ossigeno	kWh/t	72	101
-Energia dai bruciatori ossicombustibile	kWh/t	50	78
Consumo di ossigeno	Nm ³ /t	28	41
Consumo di metano	Nm ³ /t	5	8
Tempo da colata a colata	min	79	52
Numero di colate al giorno	n	19	28

2.2 TECNOLOGIE COSTRUTTIVE DELLE ACCIAIERIE AD ARCO ELETTRICO

2.2.1 Apparecchiature e lay-out

Un'acciaiera elettrica può essere suddivisa, per comodità descrittiva, nelle varie sezioni che costituiscono il complesso industriale che la ospita. La figura 2.13 ne schematizza le più importanti. Come si può osservare, procedendo da destra verso sinistra, si incontrano il parco rottami, la campata forni e la fossa di colata. In un'altra sezione, non visibile in figura, si effettuano sia le operazioni ausiliarie, quali la preparazione delle lingottiere nel caso in cui non sia presente un impianto di colata continua, sia l'immagazzinamento dei refrattari, delle ferrole e eventualmente degli elettrodi [1]. Il parco rottame è servito da carroponi che selezionano il materiale e lo trasferiscono entro ceste di carica con fondo apribile, che possono avere un volume pari anche a 80% di quello del forno. Impianti di cesoiatura e pressatura consentono di tagliare i rottami e di pressare nella cesta quelli di bassa densità apparente: quest'ultima operazione permette di diminuire il numero complessivo di ceste e dunque le dispersioni termiche, e le emissioni, determinate dall'apertura della volta durante il caricamento. Vicino al forno vi è la cabina elettrica che contiene il trasformatore ed i meccanismi per la regolazione automatica del movimento degli elettrodi. Ogni forno è inoltre dotato di un sistema di captazione ed abbattimento fumi e di una presa per l'ossigeno che viene ormai usato in tutte le acciaierie. Nella presente trattazione quando si parla di forni elettrici ad arco si fa riferimento a quelli ad arco diretto. Questi sono costituiti da un crogiolo cilindrico ad asse verticale composto da un fasciame in lamiera interamente

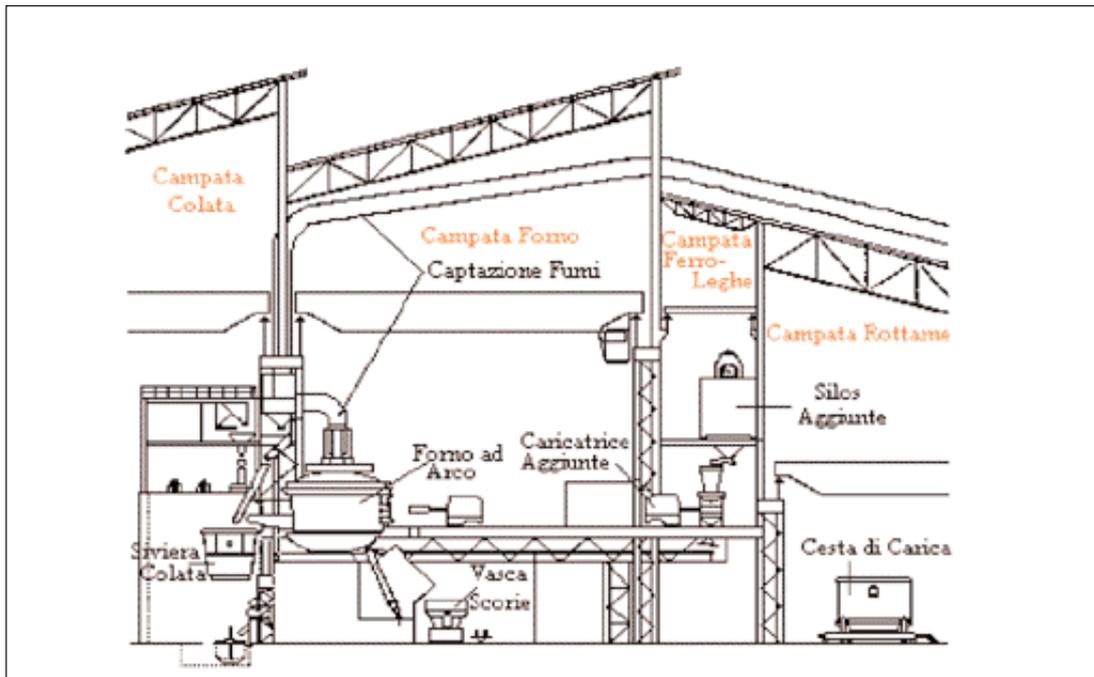


Fig. 2.13 - Sezione semplificata di un'acciaiera elettrica con forno ad arco trifase da 150 t.

rivestito in refrattario il cui fondo ha la forma di una calotta sferica. Esso è coperto da una volta mobile che ne consente il caricamento rapido dall'alto mediante le ceste di carica. Il crogiolo ha la possibilità di basculare ruotando attorno ad un asse orizzontale: tale movimento consente sia di spillare la colata versandola, attraverso un foro

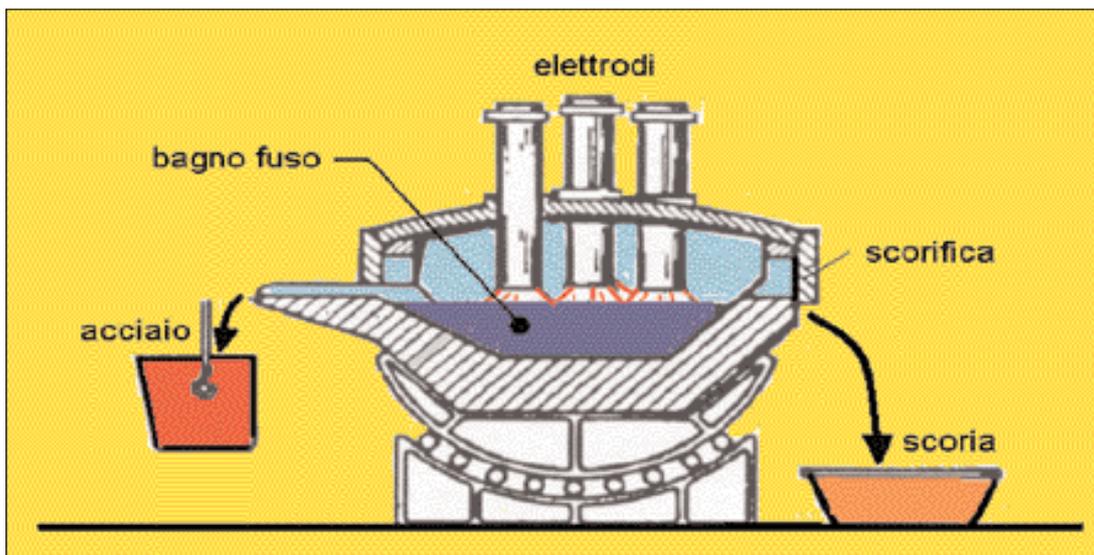


Fig. 2.14 - Rappresentazione schematica della sezione di un forno elettrico ad arco diretto

ed un canale di colata, in siviera, sia di agevolare le operazioni di scorifica effettuate attraverso delle apposite porte, come schematizzato in fig. 2.10. I forni ad arco sono generalmente di tipo trifase e sono quindi muniti di tre elettrodi di grafite, come mostra la figura 2.14, che penetrano nel crogiolo attraverso tre fori praticati nella volta e disposti secondo i vertici di un triangolo equilatero [2]. Gli elettrodi sono serrati da morse conduttrici collegate elettricamente al secondario del trasformatore. L'arco scocca tra l'estremità di ciascuno dei tre elettrodi e la carica metallica. Questa è percorsa dalla corrente ed il circuito secondario si chiude attraverso la carica. L'energia elettrica viene trasformata in calore per effetto Joule ed il calore trasmesso al resto della carica principalmente per irraggiamento. Caratteristica peculiare dell'arco è quella di convertire una grande quantità di energia in calore in uno spazio limitato raggiungendo così temperature dell'ordine di 3500°C. Il sistema di regolazione dell'arco agisce sulla posizione delle colonne porta-elettrodo, infatti la tensione d'arco, a parità di corrente, è funzione della distanza tra elettrodo e carica metallica e cresce con essa. Per ogni data condizione di funzionamento (espressa in termini di potenza-voltampère), si realizza una condizione di arco stabile regolando la distanza elettrodo-carica, in relazione alla curva caratteristica di tensione al secondario del trasformatore. Vi sono oggi diversi sistemi di regolazione molti dei quali di grande efficacia per prontezza, sensibilità e stabilità. I sistemi ad impedenza costante si basano sulle variazioni di tensione e di corrente connesse con le irregolarità di assorbimento di energia da parte dell'arco. Tali variazioni si trasformano in impulsi nel sistema di regolazione che determinano un sollevamento degli elettrodi in caso di aumento dell'assorbimento di energia e viceversa un loro abbassamento in caso di diminuzione. La tensione di alimentazione dei forni è dell'ordine di 80-350 V, con tendenza nei forni moderni di elevata potenza fusoria di giungere sino a 1000 V. I moderni forni possono essere equipaggiati con lance supersoniche, che sono dei bruciatori ausiliari, sistemi di post combustione dei fumi, mentre il rottame può essere preriscaldato² facendo uso proprio del calore sensibile dei fumi (forni di tipo Consteel). In definitiva l'apporto energetico elettrico viene integrato in maniera sempre più significativa da altri non elettrici, ed i fumi sono divenuti parte integrante del processo fusorio. Per quanto riguarda le caratteristiche costruttive dei forni, l'involucro del crogiolo è realizzato in lamiera d'acciaio con rivestimento interno di refrattario. Esso è soggetto a notevoli sollecitazioni sia termiche che meccaniche. La parte più alta del crogiolo è un anello di acciaio costituito da un solo pezzo, irrigidito da nervature e raffreddato con circolazione d'acqua. La volta del forno è disposta su un anello in acciaio, fuso o saldato, raffreddato ad acqua. Il sollevamento dell'assieme volta-colonne porta elettrodi viene realizzato con azionamento idraulico, mentre il rovesciamento del forno può avvenire sia attraverso congegni elettromeccanici, che attraverso pistoni idraulici.

² Questa soluzione non sembra aver trovato larga diffusione in Italia.

2.2.2 I refrattari

Per quanto riguarda i refrattari che rivestono la superficie interna del forno a diretto contatto con la massa fusa, la quasi totalità dei forni elettrici ad arco ha un rivestimento basico. La suola del forno è costituita in genere da due parti: un rivestimento di sicurezza in mattoni di magnesite cotta e la suola vera e propria in genere costituita, in Italia, da una pigiata di dolomite cotta che sinterizza a contatto con l'acciaio liquido. Per il rivestimento delle pareti si possono utilizzare blocchi di dolomite prefabbricati o mattoni a base di magnesite; anche in questo caso si può far uso di un rivestimento di sicurezza. L'intercapedine tra i blocchi ed il rivestimento di sicurezza viene riempita di dolomite fine che assorbe parte della dilatazione delle murature. La volta del forno è severamente sollecitata in quanto esposta all'irraggiamento diretto da parte dell'arco e del materiale fuso ed a forti variazioni di temperatura durante le operazioni di carica del forno. Per la sua costruzione si utilizzano sempre più spesso refrattari alluminosi ad anelli concentrici. I refrattari magnesiaci sono costituiti essenzialmente da ossido di magnesio che, non trovandosi come tale in natura, viene ottenuto calcinando il carbonato o l'idrato.

Tabella 2.2.1

Costituente	Formula	Media (%)	Punto di fusione (°C)
Periclasio	MgO	85	2800
Ferrito bicalcico	2CaO·Fe ₂ O ₃	1	1435
Ferrito di magnesio	MgO·Fe ₂ O ₃	4	1750
Spinello	MgO·Al ₂ O ₃	2	2135
Brownmillerite	4CaO·Fe ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃	4	1415
Merwinite	3CaO·MgO·SiO ₂	1	1575
Forsterite	2MgO·SiO ₂	-	1890
Monticellite	CaO·MgO·SiO ₂	-	1500

Nella tabella 2.2.1 sono riportati i composti che possono essere presenti assieme all'ossido di magnesio cristallino (periclasio) in un mattone magnesiacco cotto. I refrattari magnesiaci presentano una elevata refrattarietà che però risulta fortemente influenzata dalla quantità e dalla natura di fase vetrosa. Essi presentano inoltre una elevata resistenza all'attacco chimico da parte di sostanze basiche che è ovviamente legata alla struttura fisica del manufatto ed in particolare alla porosità. A differenza di quanto si verifica per la magnesite, la dolomite (carbonato doppio di calcio e magnesio) è molto diffusa in natura. Il rapporto in peso CaO/MgO è circa pari a 1.4 e le

principali impurezze sono costituite da SiO_2 (0.5-5%), Fe_2O_3 e Al_2O_3 (2-5%). Nei refrattari ad alto contenuto di allumina il tenore di Al_2O_3 varia dal 45 al 99%; essi presentano buona stabilità di volume, elevata refrattarietà sotto carico ed una buona resistenza agli shock termici: tali caratteristiche li rendono idonei per il rivestimento delle volte dei forni e delle parti più sollecitate delle siviere.

2.2.3 Gli elettrodi

Gli elettrodi, a causa delle notevoli sollecitazioni termiche e meccaniche a cui sono sottoposti, devono avere particolari caratteristiche quali:

- non fusibilità e resistenza all'ossidazione,
- buona conducibilità elettrica e termica,
- basso coefficiente di dilatazione termica.

Tali requisiti sono posseduti dagli elettrodi di grafite che vengono prodotti a partire da antraciti, coke metallurgico e coke di petrolio utilizzando catrame come legante. Il dimensionamento degli elettrodi viene fatto in base all'ampereaggio previsto ed, in generale, si può dire che la densità di corrente ammissibile diminuisce al crescere del diametro dell'elettrodo che è dell'ordine dei 600 mm, per i forni DC (corrente continua), e sale a 700 - 750 mm per i forni AC (corrente alternata). Il consumo degli elettrodi dipende dall'intensità di corrente in corrispondenza della zona in cui si sviluppa l'arco ed è funzione del tempo lungo la superficie laterale: esso in pratica si aggira, in media, sui 4-7 kg per tonnellata di acciaio prodotto ma negli impianti più moderni si è giunti, nel caso dei forni DC, a valori dell'ordine di 1 - 1,5 Kg/t, mentre nel caso dei più diffusi forni a AC, a valori dell'ordine di 2- 3 Kg/t [4]. La spesa per gli elettrodi incide per almeno il 10% sulla spesa di trasformazione risultando uno dei costi maggiori nella fabbricazione dell'acciaio. Per quanto riguarda la potenza del trasformatore per i forni moderni è compresa tra 500 e 100 kVA per tonnellata di capacità nominale. La tensione primaria del trasformatore è in generale compresa tra 10 e 60 kV, mentre la tensione secondaria è in genere variabile per soddisfare le varie esigenze metallurgiche ed oscilla, ad esempio per un forno da 50 t, da 120 V a 750 V. La figura 2.15 fornisce una visione schematica della disposizione trasformatore-forno fusorio che, per ragioni di risparmio energetico, sono solitamente collocati a distanza molto ravvicinata.

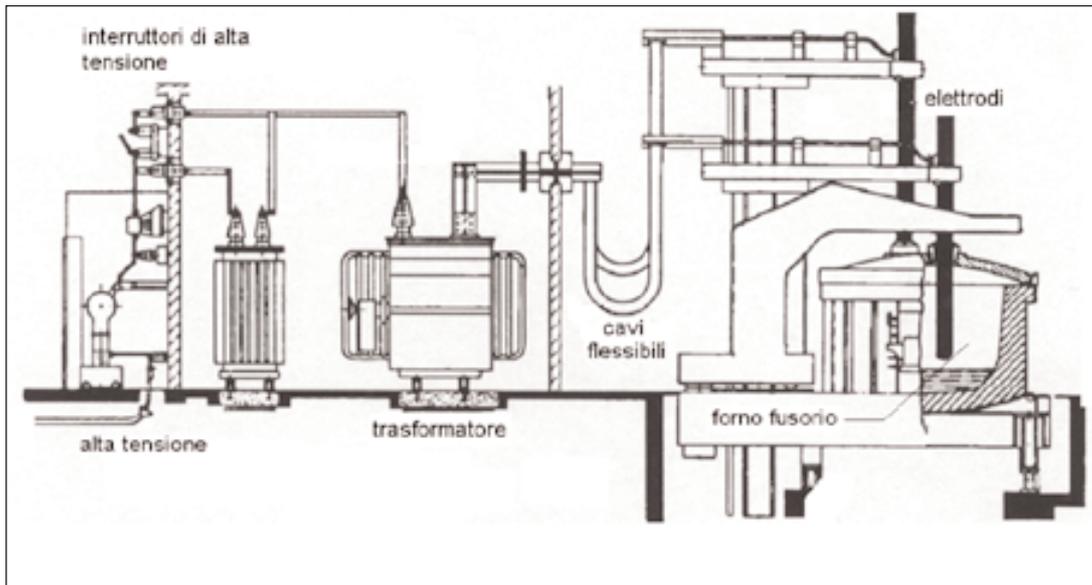


Fig. 2.15 Visione schematica del sistema trasformatore-forno fusorio.

2.2.4 Il raffreddamento

Un'acciaieria ed, in particolare il forno elettrico, necessitano di una grande quantità di acqua di raffreddamento. In un moderno forno gli elementi raffreddati ad acqua presentano una notevole sensibilità alla qualità dell'acqua usata, a causa delle rilevanti sol-

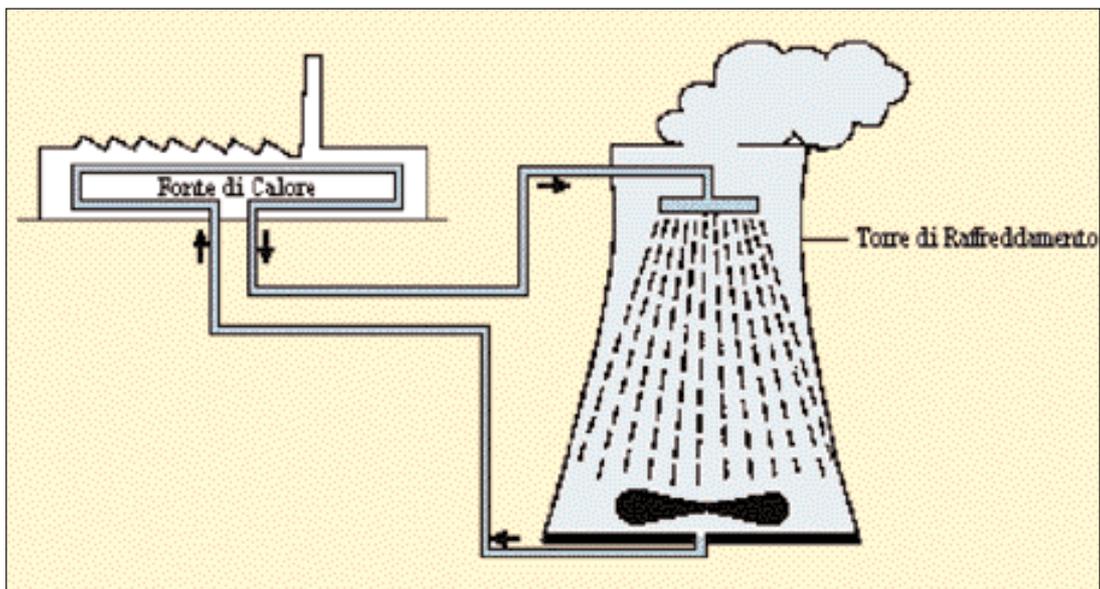


Fig. 2.16 - Raffreddamento dell'acqua con torre di raffreddamento

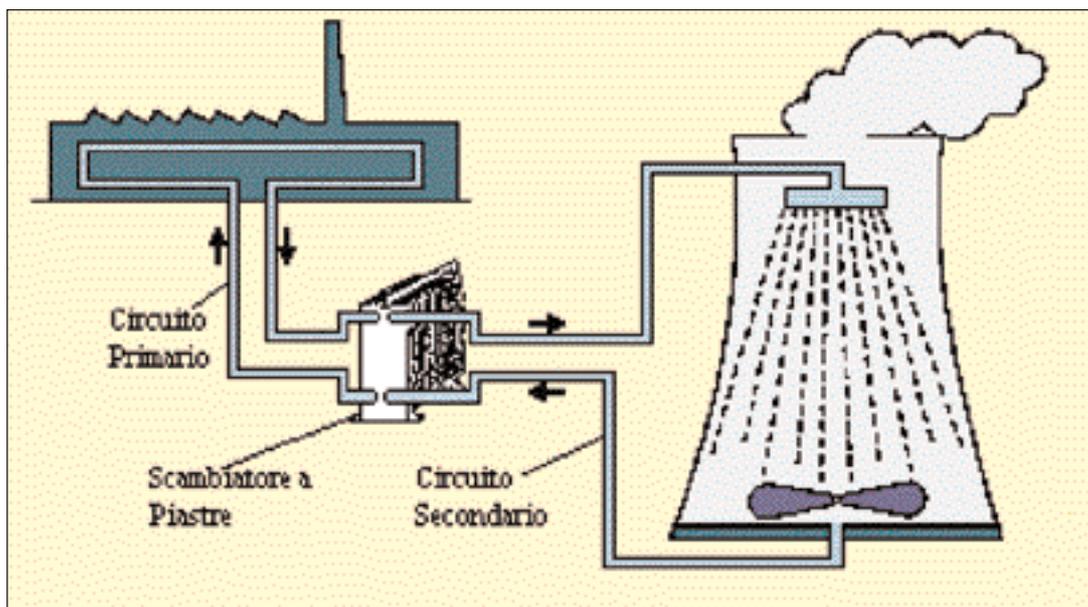


Fig. 2.18 - Scambiatore a piastre acqua-acqua con circuito secondario di raffreddamento

2.2.5 Captazione ed abbattimento fumi

Per proteggere l'ambiente all'interno e nei dintorni dell'acciaiera elettrica occorre intervenire sui fumi prodotti. Le emissioni di un forno elettrico vengono usualmente distinte fra *primarie* e *secondarie*, ove con primarie generalmente si intendono quelle dei fumi che provengono dal quarto foro del forno, sia durante il funzionamento dello stesso, che durante le varie fasi di attesa delle ceste, preparazione del forno, ecc., le secondarie comprendono tutti i fumi raccolti dalla cappa ed eventualmente dalla cosiddetta "dog house", che isola il forno stesso in una camera stagna: emissioni da siviera, perdite di tenuta, emissioni dal forno aperto durante la carica, durante le operazioni di scorifica, ecc. La caratterizzazione dei fumi, e delle polveri che da essi si ottengono, è strettamente dipendente da diversi fattori quali:

- le caratteristiche della carica: la carica risulta sostanzialmente "pulita" quando è costituita da scarti dei processi siderurgici e semilavorati, mentre all'estremo opposto si situa la carica contenente composti clorurati, batterie, torniture, oli e grassi, ecc.;
- la tipologia del forno;
- il tipo di acciaio prodotto.

Il volume e la temperatura dei fumi risultano, dunque, notevolmente influenzati dalla particolare combinazione dei fattori sopra menzionati. Per quanto attiene al *volume*, fattori di incremento durante la fusione sono costituiti da:

- gli apporti di ossigeno che vengono a loro volta bilanciati dalle tecniche di post combustione;

-
- l'incremento delle potenza elettrica che determina una più rapida combustione delle sostanze organiche presenti (oli, plastiche, ecc.) ed un più rapido innalzamento delle temperature dei gas sviluppati;
 - il preriscaldamento della carica contribuisce invece ad una loro riduzione.

Per le fasi di carica e di spillaggio, l'ottimizzazione dei tempi, l'elevata carburazione, ecc. portano a notevoli aumenti dei volumi delle emissioni. Le portate volumetriche delle emissioni possono essere collocate nell'intervallo $10^5 - 10^6 \text{ Nm}^3/\text{h.}$, ove i valori minori riguardano i forni da 30 - 40 t mentre quelle maggiori sono relative ai forni da 80 - 100 t. Tali valori hanno carattere puramente indicativo in quanto l'ottimizzazione delle portate viene effettuata anche tenendo conto delle prescrizioni relative ai contenuti delle emissioni. Per quanto riguarda la *temperatura*, si può affermare che tutte le tecnologie di scambio termico quali la post combustione, il preriscaldamento, ecc. tendono a limitare l'innalzamento termico che si registra al completamento della combustione (nei condotti refrigerati, camera di sedimentazione); in definitiva si possono raggiungere temperature massime dell'ordine dei circa $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ che si riducono a circa $800 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ in caso di post-combustione e preriscaldamento della carica. Il contenuto di polveri nei fumi è a sua volta condizionato da diversi fattori quali i contributi di ossigeno e le tecniche di preriscaldamento ma, in generale, li si può stimare in circa 1 - 2 % del peso della carica solida, equivalenti a circa 800 - 1600 Kg/colata per una capacità nominale di 80 t, il che comporta produzioni giornaliere di polveri stimabili in alcune decine di tonnellate. Lo schema base è costituito da:

- sistema di captazione (cappe di aspirazione, dog house);
- condotte di convogliamento dei fumi;
- gruppo ventilatori di estrazione;
- sistema di filtraggio costituito attualmente, nella grande maggioranza dei casi, da batterie di filtri a manica;
- eventuale trattamento delle polveri (sinterizzazione).

Nelle moderne acciaierie si tende a mantenere distinti i circuiti delle emissioni primarie e secondarie ma tale soluzione può non risultare ottimale o praticabile a seconda del Lay-out originale dell'impianto. Il sistema di estrazione, convogliamento ed abbattimento dei fumi, provenienti dal quarto foro, è dimensionato al fine di ottimizzare i diversi fattori che condizionano il funzionamento del forno:

- la velocità di estrazione dei fumi, e quindi la pressione del forno (ottenimento di un vuoto sufficiente), influenza non solo l'efficienza termica del forno (consumo specifico di energia) ma anche il consumo degli elettrodi. Una velocità troppo elevata raffredda il forno ed aumenta il consumo degli elettrodi, mentre una velocità troppo bassa non permette una combustione completa dei gas combustibili prodotti dal processo di acciaieria ed il loro raffreddamento;
- l'ottimizzazione della combustione rende necessaria un'apposita camera (che

garantisca il miscelamento ottimale e la combustione in condizioni di sicurezza) da collocarsi in prossimità del forno; nella fase iniziale della fusione ed in presenza di rottami ricchi di grassi, si possono sviluppare notevoli quantità di gas combustibili che rendono necessaria l'installazione di bruciatori pilota;

- il sistema di captazione ed abbattimento dei fumi deve inoltre proteggere il forno dal rischio di esplosioni che si presenta, in assenza di uno stadio di pre-combustione, quando scintille o materiale caldo vengono a contatto con piccole quantità di gas rimaste nei condotti;

- una particolare condizione di pericolo si genera quando si miscelano, prima dell'ingresso nell'unità di abbattimento, i gas di estrazione diretta provenienti da due forni diversi (gas ricchi di ossigeno, provenienti da uno, incontrano gas ricchi di combustibile, provenienti dall'altro);

- i condotti devono essere dimensionati per ridurre le resistenze al moto ed ottenere velocità dell'ordine della decina di m/s (con portate volumetriche dell'ordine di 100.000 Nmc/h), necessaria per evitare la deposizione delle polveri nei condotti. Attualmente i filtri a manica, schematizzati in figura 2.19, sono i più largamente diffusi (elevate rese di abbattimento, bassi costi di gestione e manutenzione), sebbene i costi d'investimento siano più alti rispetto agli scrubber Venturi, schematizzati in figura 3.16 (raramente usati nei forni ad arco a causa dei costi operativi). I precipitatori elettrostatici sono stati frequentemente usati, nel passato, per l'abbattimento dei fumi nonostante l'elevata sensibilità all'umidità, alla temperatura e resistività dei gas. Per un efficiente abbattimento è necessaria una umidità minima del 15% che può essere ottenuta iniettando acqua nella corrente gassosa (con possibili inconvenienti in fase d'avvio quando la temperatura dei gas è ancora bassa per garantire un'efficiente

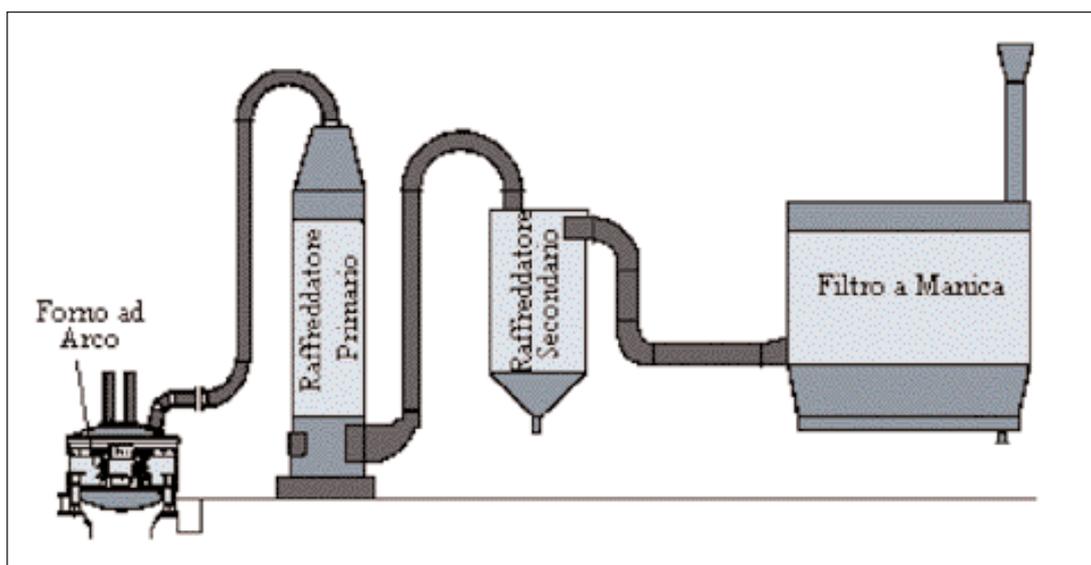


Fig. 2.19 - Schema di impianto di captazione ed abbattimento fumi con filtri a manica

evaporazione). I vantaggi dei precipitatori elettrostatici sono da attribuirsi ai bassi costi di manutenzione e di esercizio dovuti alle basse cadute di pressione di attraversamento, ed alla possibilità di esercizio a temperature maggiori rispetto ai filtri a manica. Le elevate temperature dei gas uscenti dal forno ($\sim 600 - 1100^{\circ}\text{C}$) rendono necessario un raffreddamento che viene ottenuto mediante camicie d'acqua di alcuni condotti. La lunghezza dei condotti da raffreddare viene però opportunamente minimizzata per evitare indesiderate infiltrazioni di refrigerante, che rappresentano un rischio per il forno oltre ad innalzare le spese di pompaggio e raffreddamento. Per poter utilizzare i filtri a manica si rende necessaria una riduzione della temperatura dei gas di almeno 150°C , a tal fine in alcuni impianti vengono usati degli appositi scambiatori, ma si possono prevedere, come alternativa, sistemi di estrazione combinata, usando aria per la diluizione e, se necessario, iniezioni d'acqua. Con un attento dimensionamento le temperature massime, all'interno della camera di combustione, possono essere limitate a $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ consentendo così l'utilizzo di refrattari ordinari che hanno una vita d'esercizio sufficientemente lunga. Nelle acciaierie moderne è anche necessario raccogliere i fumi dalla siviera durante lo spillaggio e durante i trattamenti che si ef-

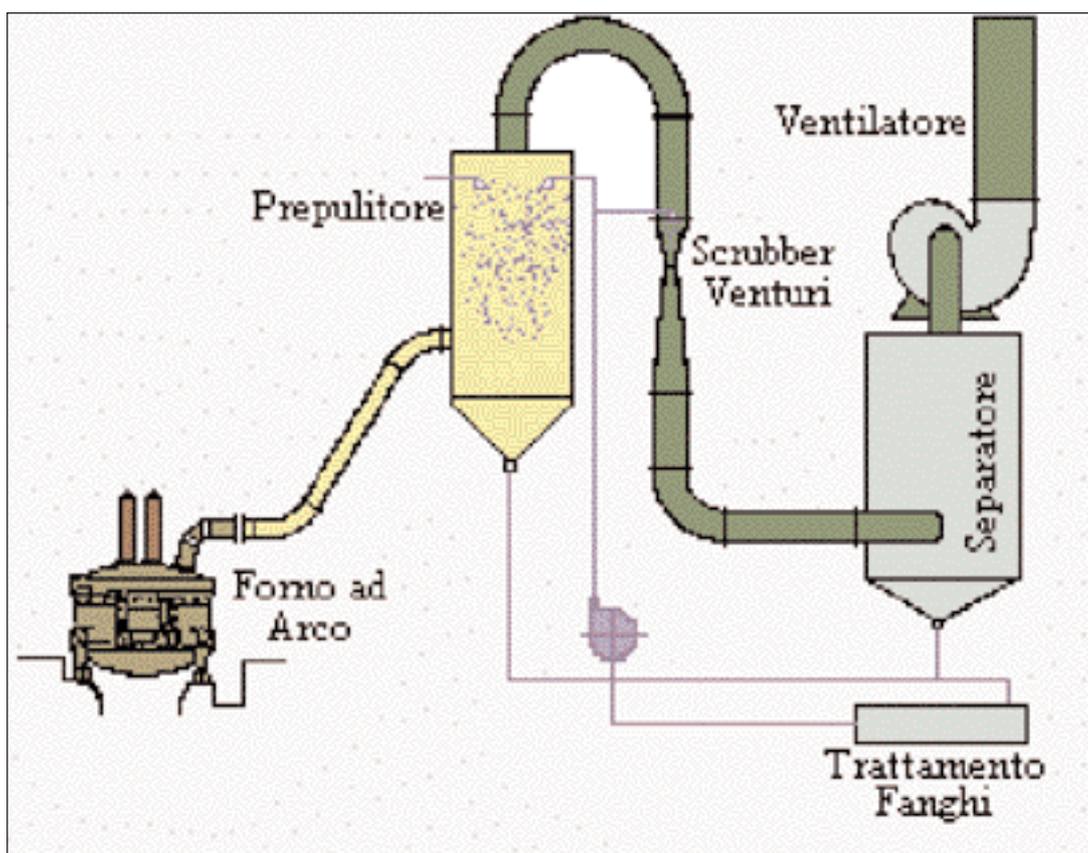


Fig. 2.20 - Schema di impianto di captazione ed abbattimento fumi mediante scrubber Venturi.

fettuano in essa. I fumi estratti da questi punti vengono mischiati con i fumi uscenti dal forno in un punto vicino all'uscita della camera di combustione; il raffreddamento finale è ottenuto utilizzando i gas provenienti dal sistema di estrazione secondario. Per il controllo delle emissioni secondarie si utilizza una cappa posta al di sopra del forno che estrae un volume gassoso dipendente dall'altezza della cappa sul forno. La sua posizione deve essere comunque tale da permettere le operazioni di carica.

2.2.6 - Potenziamento dei trasformatori

Si è già visto che una svolta decisiva nello sviluppo della tecnologia del forno elettrico si è avuta con l'introduzione dei forni UHP. Con la trasformazione ad alta potenza, le potenze attive specifiche sono passate da 200-350 kWh/t a 450-550 kWh/t per forni di piccole dimensioni (< 35 t), da 150-300 kWh/t a 400-500 kWh/t per forni di dimensioni medie (40-100 t), e da 150-250 kWh/t a 300-400 kWh/t per forni di grandi dimensioni (> 100 t). Tali forni consentono inoltre una notevole ottimizzazione dei tempi ossia un elevato rapporto tra il tempo di inserzione elettrica e la durata complessiva della colata. L'andamento qualitativo della potenza attiva assorbita in funzione del tempo è mostrato in Fig.2.21. I vantaggi principali offerti da tali forni so-

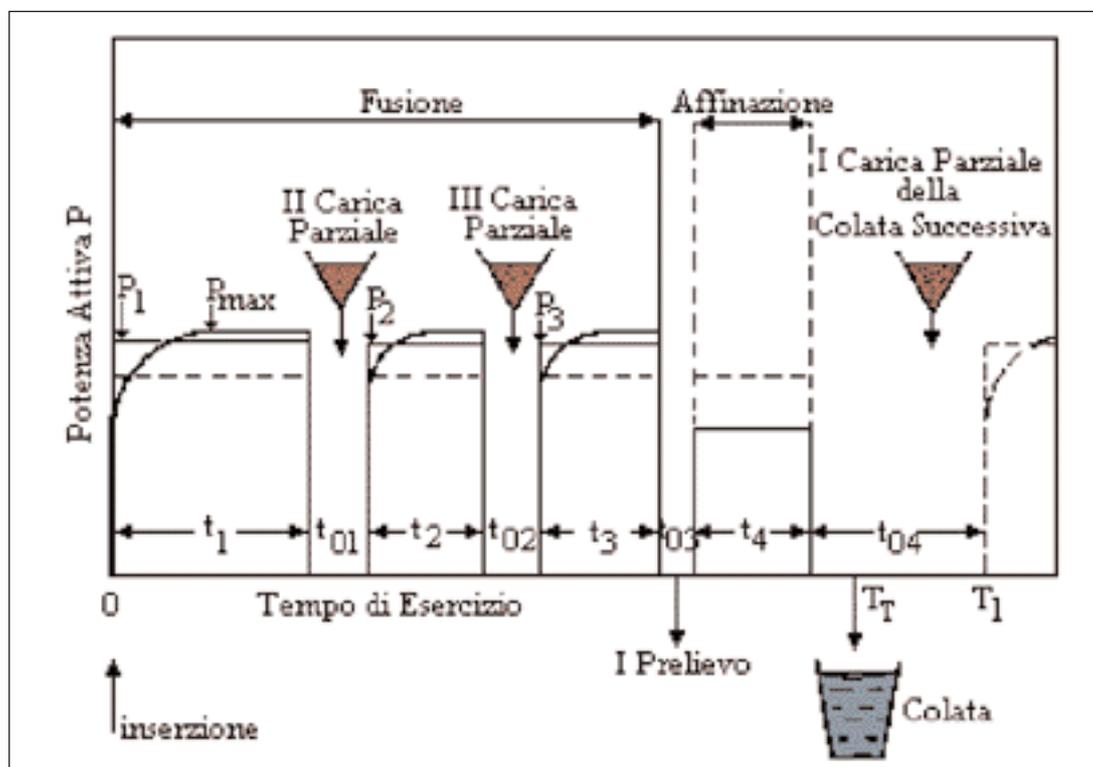


Fig. 2.21 - Potenza attiva richiesta in funzione del tempo di esercizio.

no non solo un notevole aumento di produttività, ma anche un aumento di uniformità di temperatura e di composizione chimica del bagno a causa dell'energica agitazione conseguente alla forte intensità di corrente.

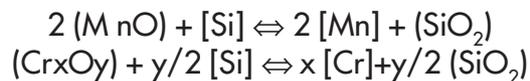
2.3 TECNOLOGIE DI PROCESSO

2.3.1 Principi di esercizio del forno ad arco

Nel processo di fabbricazione dell'acciaio al forno ad arco si possono distinguere tre operazioni principali: il caricamento del forno, la fusione del materiale caricato, l'affinazione per il raggiungimento della composizione chimica e della temperatura prescritte per il tipo di acciaio da produrre. Le prime due operazioni, che incidono fortemente sulla produttività del forno, sono da condurre il più velocemente possibile e limitazioni a tale velocità sono poste solo dalle condizioni dell'impianto (sistema di carica adottato, potenza elettrica disponibile) e dal tipo di materiale di carica (ad esempio densità del rottame). La durata dell'affinazione è invece condizionata dal tipo di acciaio da produrre e dai requisiti qualitativi posti in relazione alle materie prime impiegate. Con riferimento ai materiali di carica si hanno due tipi di esercizio del forno elettrico con carica solida: processo ghisa-rottame e carbone-rottame. Le differenze fra i due sono abbastanza trascurabili, poiché il quantitativo di ghisa in carica in genere non supera quello minimo necessario per la carburazione, cioè per raggiungere a fine fusione il tenore di carbonio più conveniente per la successiva condotta dell'affinazione: la ghisa in carica difficilmente supera il 10 - 15% della carica totale. Il tipo di processo più diffuso è quello carbone-rottame, dato che questa carica risulta in molte circostanze la più economica. Per carburare il metallo si impiega per lo più coke o antracite. Un materiale di carica interessante per l'impiego nei forni elettrici sono i preridotti di ferro, sotto forma di spugna, pellets o anche di bricchette. Vi è oggi qualche acciaieria elettrica che impiega preridotti su piena scala industriale, anche per la maggiore pulizia della materia prima in termini di elementi non desiderati. Subito dopo la carica ha inizio la fusione. Il trasformatore del forno durante tale periodo viene utilizzato alla massima potenza per la quale è stato previsto. Nei primi minuti, quando gli elettrodi lavorano ancora in posizione alta in prossimità della volta e l'arco è fortemente instabile, per la bassa temperatura e l'insufficiente ionizzazione, si inizia la fusione con prese di tensione alquanto ridotte, ma via via che gli elettrodi scendono, perforando la carica e l'arco risulta schermato dalla massa della carica, si lavora alla massima tensione secondaria e quindi con arco lungo. Le operazioni di variazione della tensione durante la condotta della fusione sono molto agevolate nei moderni impianti muniti di trasformatori con variatore di tensione sotto carico, non essendo in tal caso necessario interrompe-

re l'erogazione di energia al forno. Difficilmente tutta la carica di rottame può essere contenuta nel crogiuolo, per la sua eccessiva voluminosità: quindi non appena sia fusa la carica della prima cesta, si effettua una seconda carica, e così via fino al completamento. Le operazioni di carica nei forni a volta mobile e carica effettuata con ceste a fondo apribile, richiedono interruzioni di soli pochi minuti, con ridotta dispersione di calore, dopo di che si riprende la fusione. Quando la fusione è completata ha inizio l'affinazione. Questa richiede, nel caso del processo basico, la formazione di scorie di composizione chimica e viscosità controllate, con aggiunte di calcare, calce e spatofluore; si conduce contemporaneamente l'ossidazione del carbonio, con aggiunte di minerale di ferro o scaglie di laminazione sino a giungere al tenore di carbonio finale desiderato per l'arresto. Generalmente le scorie di fusione vengono eliminate con una scorifica prima di iniziare l'affinazione ossidante. Qualora si faccia uso di ossigeno gassoso, si procede al soffiaggio per una veloce decarburazione. Nel corso dell'affinazione ossidante si ha come obiettivo, oltre l'eliminazione del carbonio ed una certa desolfurazione, la defosforazione. La ripartizione metallo-scoria dello zolfo durante l'affinazione ossidante al forno elettrico, si svolge solo limitatamente, essendo le condizioni ossidanti. Portato il carbonio al livello desiderato per l'acciaio da fabbricare, si arresta la decarburazione, eliminando con una scorifica le scorie ossidanti, rinnovandole con la aggiunta di calce, iniziando eventualmente la disossidazione in forno (ad esempio con alluminio o lega FeSiMn). Nel caso di acciai semplici al carbonio o basso legati e comunque sempre che non sia prevista una successiva affinazione riducente, si procede subito alla colata in siviera, facendo le aggiunte correttive e disossidanti finali (che generalmente vengono ripartite fra il forno e la siviera). Nel caso della lavorazione "a doppia scoria", tipica del forno elettrico, si fa seguire alla affinazione ossidante una scorifica completa. Si formano nuove scorie con l'aggiunta di calce; queste risutano altamente basiche e vanno fluidificate con spatofluore. Quindi la scoria viene disossidata con aggiunta di riducenti finemente macinati, quali: ferrosilicio, siliciuro di calcio, carburo di silicio, coke e antracite; eventualmente si può fare uso anche di alluminio in gocce. I disossidanti svolgono la riduzione dell'ossido di ferro degli altri ossidi metallici presenti nelle scorie, ne abbassano quindi il potere ossidante, effettuano una disossidazione parziale del metallo per ripartizione metallo-scoria dell'ossigeno. E' possibile nella fase riducente desolfurare efficacemente il metallo per l'alto rapporto di ripartizione dello zolfo che si può raggiungere; è invece impossibile lo svolgimento di qualsiasi defosforazione e spesso si verifica una certa risalita del fosforo nell'acciaio. Per ottenere i migliori risultati metallurgici dall'affinazione riducente occorrerebbe una permanenza molto lunga (dell'ordine di ore), con aggravii di vario tipo e con l'inconveniente di una sensibile risalita del contenuto di gas dell'acciaio (idrogeno). Si preferisce oggi accelerare l'affinazione, ricorrendo alla messa a punto metallurgica dell'acciaio fuori del forno (ad esempio in un impianto di trattamento sottovuoto), utilizzando per la desolfurazione le tecniche di insulazione di polveri riducenti mediante veicolo gassoso e così via. Il ricorso all'affinazione con

scorie riducenti è indispensabile quando si debbono produrre acciai ad alto tenore in elementi ossidabili, quali il manganese ed il cromo. Le forti aggiunte di lega, che sono in questo caso necessarie, possono essere fatte solo in forno, dato che occorre fornire una notevole quantità di calore per la loro fusione ed evitare disomogeneità analitiche dell'acciaio nella siviera. Le aggiunte degli elementi di lega (ferro-manganese, ferro-cromo, ecc.) possono venire fatte in forno con una resa elevata in elementi ossidabili, quando si siano formate e si mantengono scorie riducenti a tenore in ossido di ferro molto basso. Per questo motivo, per la fabbricazione di acciai ad alto tenore di cromo, quali gli inossidabili, quelli per impieghi alle temperature elevate e tipi analoghi, o dell'acciaio austenitico al manganese, si impiega quasi esclusivamente il forno elettrico. In condizioni di scorie riducenti, e quindi in assenza di azioni ossidanti sul metallo, si stabiliscono equilibri di ossidoriduzione metallo-scoria del tipo dei seguenti, con riferimento al manganese e al cromo ed all'impiego di silicio quale riducente:



Per quanto concerne i disossidanti impiegati per la riduzione delle scorie, le scorie riducenti possono essere riportate a due tipi principali: scorie bianche non carburate e scorie riducenti carurate. Le scorie del primo tipo vengono formate impiegando quali riducenti principalmente silicio ed alluminio; il carbonio, o non viene impiegato affatto, oppure solo in quantità molto limitata. Scorie di questo tipo sono necessarie quando si debbano fabbricare acciai a tenore di carbonio basso (quali, ad esempio, alcuni tipi di acciai inossidabili). Aggiunte di carbonio rilevanti, anche se fatte con materiale finemente macinato in polvere ed aggiunto su scorie già formate, determinano inevitabilmente un passaggio di carbonio nell'acciaio, che in questi casi va in ogni modo evitato. Quando invece non vi sia un vincolo di questo tipo, ad esempio nella fabbricazione di acciai semiduri o duri, è preferibile il ricorso a scorie riducenti carurate, per le quali si fa uso prevalente del carbonio per la riduzione. Occorre in tal caso tener conto della risalita del contenuto di carbonio dell'acciaio per l'effetto ricarburante della lavorazione ed iniziare quindi l'affinazione riducente con una percentuale di carbonio nell'acciaio abbastanza bassa, cosicché alla fine non venga superato il limite massimo di prescrizione.

2.3.2 Vari tipi di condotta dell'affinazione al forno elettrico

Gli schemi generali di lavorazione qui esposti, possono subire numerose varianti, in relazione al tipo di acciaio da fabbricare, alle materie prime impiegate, a considerazioni di carattere qualitativo e metallurgico oppure di carattere economico. Si può tentare una classificazione delle più importanti di tali varianti, in relazione alle diverse principali operazioni dell'affinazione.

A. Con riguardo alla operazione di decarburazione si possono avere tre principali tipi di lavorazione:

A1. Lavorazione con ossidazione completa, nella quale la decarburazione viene spinta al disotto del minimo tenore di carbonio prescritto alla analisi finale (generalmente sino allo 0,10% circa). Dopo scorifica completa, si ricarbura fino al tenore di carbonio richiesto. Questo tipo di lavorazione è per lo più adottato per esigenze di defosforazione.

A2. Lavorazione con decarburazione parziale: partendo da adeguato tenore di carbonio a bagno fuso, si decarbura fino al tenore di carbonio prescritto per l'acciaio che si fabbrica, o meglio fino ad un carbonio inferiore a quello, tenendo debito conto dell'effetto ricarburante delle aggiunte finali e della successiva eventuale affinazione riducente.

A3. Lavorazione senza decarburazione. Si pratica nella fabbricazione per rifusione di colate di acciaio legato (inossidabili, acciai al cromo in genere, acciaio austenitico al manganese). Si effettua la riduzione della scoria di fusione e si cola senza procedere a nessuna operazione di scorifica. La carica è sempre composta di rottami di acciaio legato dello stesso tipo di quello da fabbricare. Questa lavorazione può comportare lo inconveniente di un contenuto di gas nell'acciaio piuttosto alto.

B. Con riguardo ai tipi e numero delle scorie impiegate, si hanno i principali casi seguenti:

B1. Lavorazione ad una sola scoria ossidante. E' la lavorazione più economica e veloce, la più largamente applicata alla fabbricazione degli acciai al carbonio e basso legati.

B2. Lavorazione a due scorie, la prima ossidante e la seconda riducente. E' la lavorazione caratteristica del forno elettrico, che abbiamo in precedenza descritta.

B3. Lavorazione con una sola scoria e due fasi di affinazione, la prima ossidante e la seconda riducente; si differenzia dalla precedente per il fatto che non si effettua nessuna scorifica. Viene adottata nella fabbricazione di acciai a medio ed alto tenore in elementi di lega ossidabili, principalmente al cromo, per rifusione di rottami di acciaio legato. Consente un buon recupero di elementi di lega, senza rinunciare ai vantaggi, anche qualitativi, che la lavorazione ossidante con ribollimento del carbonio offre (ad esempio basso contenuto di gas nell'acciaio). E' applicata in particolare nella fabbricazione di acciai a basso carbonio. Ricorrendo per la decarburazione all'impiego dell'ossigeno gassoso e facendo svolgere il processo a temperatura elevata,

si limita il passaggio del cromo in fase scoria per ossidazione; con la successiva riduzione delle scorie si ottiene il suo ritorno nella fase metallo, resa alta e poche perdite. B4. Lavorazione con una sola scoria riducente. E' propria delle colate di rifusione partendo da rottami ad alto tenore in elementi di lega (v. precedente punto A3).

C. In relazione al tipo di carica impiegato, in particolare alla sua composizione chimica, si possono avere i seguenti schemi di processo di fabbricazione, limitatamente al caso di acciai legati:

C1. Processo di fabbricazione sintetico, in cui la carica è composta di rottami di acciaio al carbonio e la composizione finale viene raggiunta mediante l'aggiunta degli elementi di lega necessari.

C2. Processo semisintetico, in cui la carica è in parte composta di rottami di acciaio legato, dello stesso tipo o di tipo analogo a quello da fabbricare. La composizione finale viene raggiunta mediante correzioni analitiche apportate con l'aggiunta degli elementi di lega.

C3. Processo di rifusione, in cui la carica è composta esclusivamente di rottami dello stesso tipo di quello da fabbricare. Le aggiunte finali di elementi di lega sono limitate alla necessità di piccole correzioni da apportare alla composizione chimica.

2.3.3 Preriscaldamento del rottame

Per il preriscaldamento del rottame si sono individuate diverse possibili soluzioni: una cesta contenente il rottame viene coperta con un coperchio in materiale refrattario al centro del quale è posto un bruciatore il cui dimensionamento deve essere tale da scaldare il rottame tra una carica e la successiva. Preriscaldando il rottame a 300°C si possono risparmiare circa 50 kWh/t e diminuire il consumo degli elettrodi del 25%. L'incompleta combustione di oli, materie plastiche e di altre sostanze può tuttavia dar luogo alla formazione di prodotti tossici, in primo luogo le diossine/furani ma anche clorobenzeni, IPA, ecc., rendendo necessaria una post-combustione dei fumi; poiché i fumi all'uscita dal forno hanno una temperatura compresa tra 600 e 1100°C, con portate di centinaia di migliaia di Nm³/h, il loro calore sensibile può essere convenientemente impiegato per preriscaldare il rottame. Tali fumi vengono fatti passare o direttamente attraverso la carica oppure vengono convogliati in uno scambiatore dove viene riscaldata dell'aria pulita che viene fatta poi passare attraverso la cesta contenente i rottami. Con tale metodo si possono risparmiare 30-50 kWh/t e ridurre il consumo degli elettrodi ma si verificano gli stessi inconvenienti sopra menzionati. Le tecniche di preriscaldamento del rottame comportano dunque alcuni problemi, non secondari, dal

lato delle emissioni, richiedendo quindi un'integrazione con sistemi di post combustione dei fumi (ad esempio con bruciatori a metano), per cui non sembrano condurre a risparmi energetici significativi.

2.3.4 Utilizzo di bruciatori ossicombustibile e di lancia ad ossigeno

L'utilizzo di bruciatori ossicombustibile e della lancia ad ossigeno fornisce oggi il 30-40% dell'energia necessaria per il processo nell'EAF. I bruciatori ossicombustibile venivano inizialmente utilizzati per la fusione dei rottami in corrispondenza della porta da cui viene spillata la scoria, ove il riscaldamento da parte dell'arco risulta inefficiente. Con l'aumento della potenza dei forni essi sono stati impiegati per riscaldare i punti freddi comuni nei forni UHP. Grande interesse ha assunto l'utilizzo di tali bruciatori negli ultimi anni quando il costo degli elettrodi e dell'elettricità sono cresciuti. Tuttavia l'uso di bruciatori incrementa, come visto in precedenza, la quantità di fumi prodotti: se si utilizzano quantità stechiometriche di gas naturale e di ossigeno per ogni metro cubo di gas naturale insufflato vengono sviluppati circa tre metri cubi di prodotti di combustione, e se si assume che il calore di combustione sia pari a circa 10 kWh/m³ quando il bruciatore fornisce 293 kWh aggiuntive di potenza, i gas da aspirare dal quarto foro crescono di 85 metri cubi. Nell'ultimo decennio la lancia ad ossigeno è diventata parte integrale delle operazioni di fusione nell'EAF. Mentre all'inizio l'ossigeno era usato soprattutto per la decarburazione in quantità di circa 2.7-7 m³/t, nei moderni forni UHP il consumo di ossigeno varia nell'intervallo 18-27 m³/t. In base al calore teorico di reazione del carbonio a CO, l'insufflazione di 0.5 m³/s fornisce circa 11 MW. Il risparmio energetico imputabile all'impiego della lancia ad ossigeno deriva dalle reazioni esotermiche di ossidazione del carbonio e del ferro e dall'agitazione che assicura omogeneità di temperatura del bagno. Anche l'utilizzo di lance ad ossigeno porta ad un incremento notevolmente della quantità di gas prodotti: durante il periodo di decarburazione per ogni metro cubo di ossigeno insufflato si producono 2.5 metri cubi di CO.

2.3.5 - Forno EBT

Per non avere problemi nell'eseguire le operazioni fuori forno è importante che le scorie ossidanti non accompagnino, quando viene effettuata la colata, l'acciaio liquido. Molto efficace a tale scopo si è rivelato l'uso del forno EBT³ (Fig. 2.22) che possiede un foro di colata eccentrico [2], ed i cui vantaggi sono i seguenti:
tempo di colata dimezzato rispetto al forno tradizionale;

³ L'acronimo EBT sta per Eccentric Bottom Tapping

l'angolo di inclinazione è di soli 10 gradi contro i 40 di un forno con canale di colata, ciò consente di ridurre l'estensione della zona che viene a contatto con l'acciaio liquido e che deve, di conseguenza, essere rivestita di refrattario; il forno non viene svuotato completamente con il notevole vantaggio di facilitare la fusione della prima cesta di rottame e di permettere l'insufflazione di ossigeno fin dall'inizio.

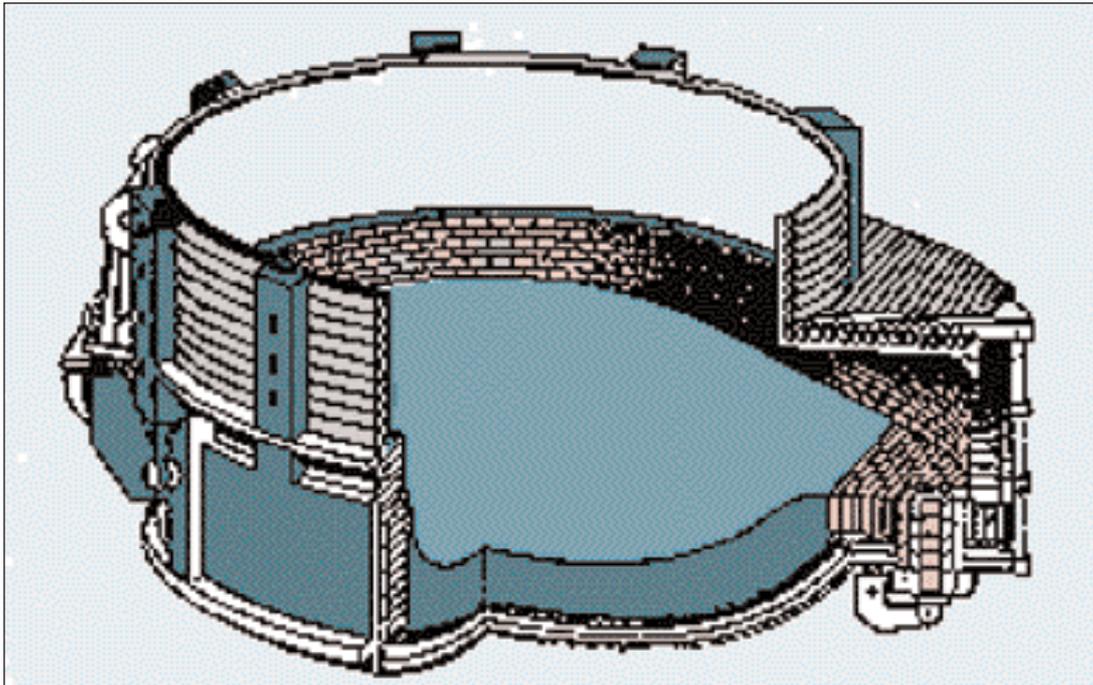


Fig. 2.22 - Spaccato di un forno EBT

2.3.6 Impiego di scorie schiumose

L'uso di scorie schiumose aumenta lo spessore di queste ultime da 100 mm a circa 300 mm: ciò determina una sommersione dell'arco e scherma l'irraggiamento dell'arco sulle pareti e sulla volta del forno. I fattori che favoriscono lo schiumeggiamento sono l'arricchimento in carbonio, l'insufflazione di ossigeno, un indice di basicità delle scorie ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$) elevato. I vantaggi ottenibili con questa pratica sono:

- una produttività più elevata grazie al miglior trasferimento di calore al bagno;
- un minore consumo degli elettrodi;
- una minore sollecitazione delle pareti del forno;
- un minore consumo specifico di energia;
- un arco meno rumoroso.

2.3.7 Forni elettrici ad arco a corrente continua

Nel corso degli anni ottanta si è pensato di realizzare un forno alimentato in corrente continua simile a quello in corrente alternata, ma avente un solo elettrodo posto in posizione centrale che funge da catodo mentre il circuito elettrico si chiude con la suola del forno [4]. Tale forno permetterebbe di risolvere taluni problemi connessi all'impiego del forno in corrente alternata quali inquinamento acustico, disturbi della rete di alimentazione e instabilità dell'arco alimentato in corrente alternata.

2.3.8 Processo Consteel®

Il processo Consteel® [5], schematizzato in figura 2.23, rappresenta un nuovo approccio al processo di fusione in quanto carica, fusione ed affinamento vengono trasformati in una operazione continua. Il Consteel® prevede un convogliatore diviso in due sezioni:

un convogliatore aperto nel quale viene caricato il rottame;

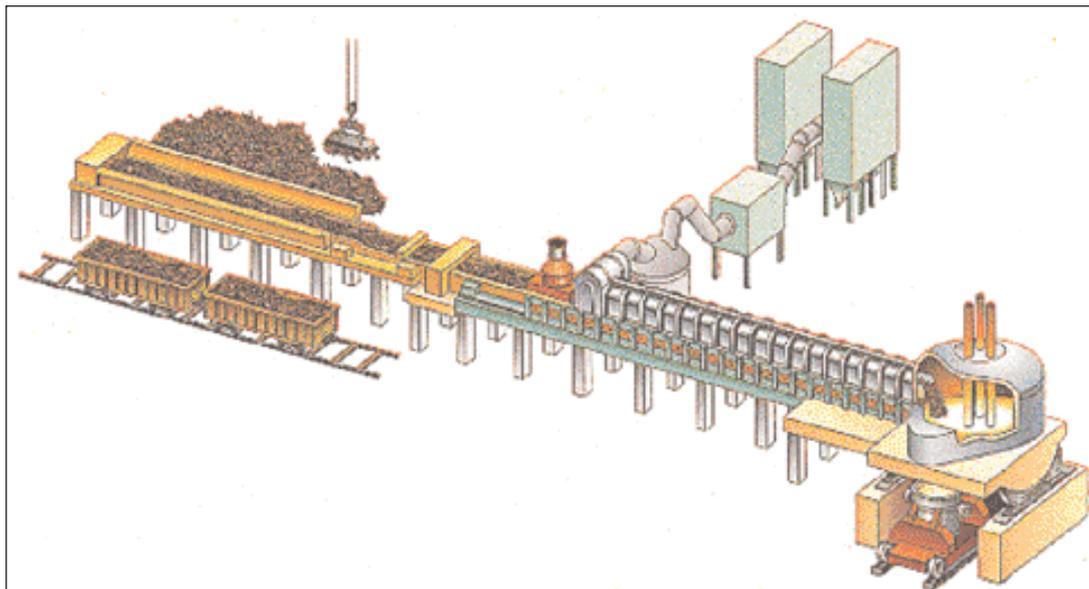


Fig. 2.23 - Processo Consteel®

un convogliatore a tunnel in cui il rottame viene convogliato in maniera continua verso il forno e viene riscaldato con il calore sviluppato dalla postcombustione dei fumi che fuoriescono dal forno.

I fumi che fuoriescono dal convogliatore vengono raffreddati e inviati all'impianto di abbattimento fumi. Il rottame, caricato in continuo, è fuso per immersione nell'acciaio li-

quido presente all'interno del forno dove l'insufflazione di carbone ed ossigeno assicurano il mantenimento di una scoria schiumosa. Anche il forno elettrico utilizzato nel Consteel" presenta delle differenze rispetto a quello tradizionale:

- parete con foro di imbocco del carrello convogliatore,
- volta senza quarto foro e senza gomito,
- sistema di basculamento con piattaforma che appoggia su ruote in modo che il centro di rotazione sia il centro del convogliatore che così non deve essere estratto quando il forno viene mosso,
- la volta del forno ha una configurazione orizzontale in quanto gli elettrodi lavorano sempre protetti dalla scoria schiumosa.

Possono essere impiegati come materiali di carica rottami ferrosi senza alcuna preparazione, rottami di ghisa e ghisa in pani, preridotto in pellets o in bricchette, ghisa liquida in quantità che va dal 20 al 40% della carica. Quest'ultima viene caricata da un canale che si trova sulla parete del forno.

Il processo Consteel" offre poi una serie di vantaggi:

- risparmio sui consumi energetici fino a 2.5 MW/h t e funzionamento con disturbi elettrici ridotti;
- riduzione del livello di rumore da 110-115 dB di un forno convenzionale a 85-90 dB;

eliminazione della carica a ceste con conseguente aumento della produttività, riduzione delle perdite di energia dovute all'apertura della volta e riduzione delle emissioni di fumo che si hanno durante in fase di carico cesta; a causa di ciò la portata della baghouse si riduce del 40% e si riduce sia il numero sia la potenza dei ventilatori. Attualmente sono in esercizio sei impianti Consteel", di cui tre negli Stati Uniti, uno in Giappone, uno in Thailandia e uno in Italia. Quest'ultimo è stato installato presso O.R.I. Martin a Brescia nell'Agosto 1998: è un forno AC/EBT con una capacità totale di 115 t, che assorbe una potenza di 35 MW in 48 minuti (tempo minimo "tap to tap").

2.3.9 Forno "Twin shell"

Il forno "Twin-Shell", di cui oggi ne esistono circa 15 in esercizio, nasce dalla necessità di accrescere il rendimento energetico del forno riducendo il tempo di "power-off". Tale forno è composto di due corpi aventi in comune un solo sistema portaelettrodi avente un movimento rotatorio. Mentre il materiale viene fuso in un corpo, nel secondo viene caricata la prima cesta e quando il primo è pronto per lo spillaggio, l'elettrodo è posizionato sull'altro dove inizia la fase di "power-on": il che determina una crescita della produttività del forno. In alcuni casi mentre un forno effettua la fusione, i gas caldi vengono fatti passare attraverso il secondo per preriscaldare la carica; tuttavia nel caso si

presentino problemi legati allo sviluppo di composti organici volatili è preferibile effettuare il preriscaldamento del rottame nel corpo in stand-by utilizzando dei bruciatori. Il forno "Twin-Shell" è caratterizzato inoltre da una elevata flessibilità per ciò che riguarda l'uso di energia e materia prima che può essere costituita da rottame, ghisa, ghisa liquida, HBI, DRI e carburo di ferro. La necessità di elevate velocità di decarburazione ha condotto a progettare un forno che combinasse le funzioni di un forno AC o DC e di un convertitore effettuando la decarburazione con una lancia ad ossigeno.

2.3.10 Forno a tino

Il forno a tino è stato sviluppato da Fuchs System Inc. e commercializzato nel 1992. Esso dispone di un sistema di preriscaldamento e può essere costituito da un singolo corpo o da un doppio corpo. Sono stati installati sette forni a singolo tino e due a doppio tino.

Il forno a tino utilizza per il preriscaldamento del rottame posizionato in un tino raffreddato ad acqua, il calore sensibile dei fumi e il calore prodotto da bruciatori ossi-combustibile. L'efficienza termica è più alta rispetto a quella dei forni tradizionali in quanto i bruciatori sono sommersi dai rottami. Il tino può contenere il 40% dei rottami costituenti una carica: il rottame rimanente viene caricato nel forno direttamente prima della fusione.

2.3.11 Forno Contiarc

Il forno Contiarc è un forno ad arco DC costituito da un tino anulare la cui parte interna circonda e protegge l'elettrodo di grafite centrale. Il rottame viene alimentato con continuità nella parte superiore del tino anulare ad una velocità pari a quella di fusione nella parte inferiore del forno. Durante la discesa nel tino il rottame è preriscaldato dai gas ascendenti che vengono successivamente avviati ad un impianto di trattamento. Poiché il rottame protegge costantemente le pareti del tino è possibile utilizzare sempre la massima potenza senza danneggiare i refrattari.

Il forno Contiarc ha periodi di power-on prossimi al 100% e consumi di energia di circa 260 kWh/t. Esso inoltre, per l'effetto filtrante esercitato dal rottame in fase di preriscaldamento, produce una minore quantità di polveri.

2.3.12 Forno Comelt

Il forno Comelt, sviluppato da Voest-Alpine Industrieanlagenbau (VAI), è un forno DC costituito da due parti:

-
- un corpo fusorio inclinabile
 - un tino verticale per il preriscaldamento del rottame.

Il rottame viene fuso utilizzando elettrodi di grafite inseriti lateralmente in modo che l'arco sia diretto verso il centro del forno. I gas generati fluiscono attraverso i rottami che si trovano nel tino preriscaldandoli. I vantaggi di questo tipo di forni sono i ridotti volumi di gas e di polveri, nonché bassi livelli di rumore.

2.3.13 Rottame e soluzioni alternative per la carica

Fino ad oggi il rottame ha rappresentato, fino a tempi recenti, la materia prima maggiormente impiegata per l'alimentazione dei forni ad arco; l'approvvigionamento del rottame di qualità si è tuttavia trasformato, per la crescente richiesta dovuta alla notevole diffusione dei forni elettrici, in un problema di costi vieppiù elevati. L'offerta di rottame di alta qualità si sta inoltre costantemente riducendo per via delle diverse tecniche rivestimento adottate quali la zincatura, la verniciatura, gli antiossidanti ecc. che, nel loro insieme, contribuiscono a rendere il rottame, prima considerato ottimale, un materiale poco desiderato. Tutto ciò ha dato origine ad un mercato secondario di rottami trattati: negli Stati Uniti ed in Francia, ad esempio, sono stati costruiti due impianti per il dezincaggio delle lamiere, ma ha anche portato alla messa a punto di processi per l'ottenimento di una alimentazione "alternativa" per il forno elettrico costituita da materiali ottenuti mediante processi di riduzione diretta (DRI). La produzione totale di "DRI", nel 1997, ammonta a circa 36.2 Mt: il 70% della quale è destinata ad acciaierie annesse che utilizzano la spugna di ferro come principale carica metallica. La percentuale di acciaierie che utilizzano DRI e HBI (spugna di ferro bricchettata a caldo) sta crescendo e si prevede che nel 2010 toccherà il 50%. Molto interessanti, per il futuro, sono i processi di riduzione per fusione che prevedono la combinazione della riduzione con forno rotante con lo SAF (submerged arc furnace) al fine di ottenere ghisa liquida come prodotto intermedio. Il vantaggio di questa combinazione deriva dalla possibilità di impiegare minerali fini ed una vasta gamma di carboni. Il diffondersi di processi sopra menzionati, che effettuano in vari modi la riduzione del minerale di ferro, permetterà di eliminare, o almeno di ridurre significativamente, i problemi causati dall'introduzione nei forni elettrici di zinco, piombo e materiali polimerici/clorurati.

2.3.14 Metallurgia secondaria in siviera

I diversi processi di trattamento dell'acciaio si differenziano in ordine al tipo di acciaio da produrre ed al livello qualitativo da conseguire. Ogni processo ha una sua propria flessibilità e limitazioni a fronte di esigenze qualitative sempre più severe. Per

soddisfare tali esigenze sono stati messi a punto, ed adottati nella pratica industriale, processi di trattamento dell'acciaio liquido fuori forno che vengono effettuati, in genere, nella siviera di colata (ladle metallurgy), svincolando l'impianto primario di produzione da condizionamenti troppo stringenti. In nessuna acciaieria moderna manca oggi il forno siviera dove si svolgono, oltre a riscaldamento ed alligazione, degasaggio, decarburazione e desolforazione. Le diverse tecnologie di trattamento sotto vuoto, in siviera, sono schematizzate in Figura 2.24.

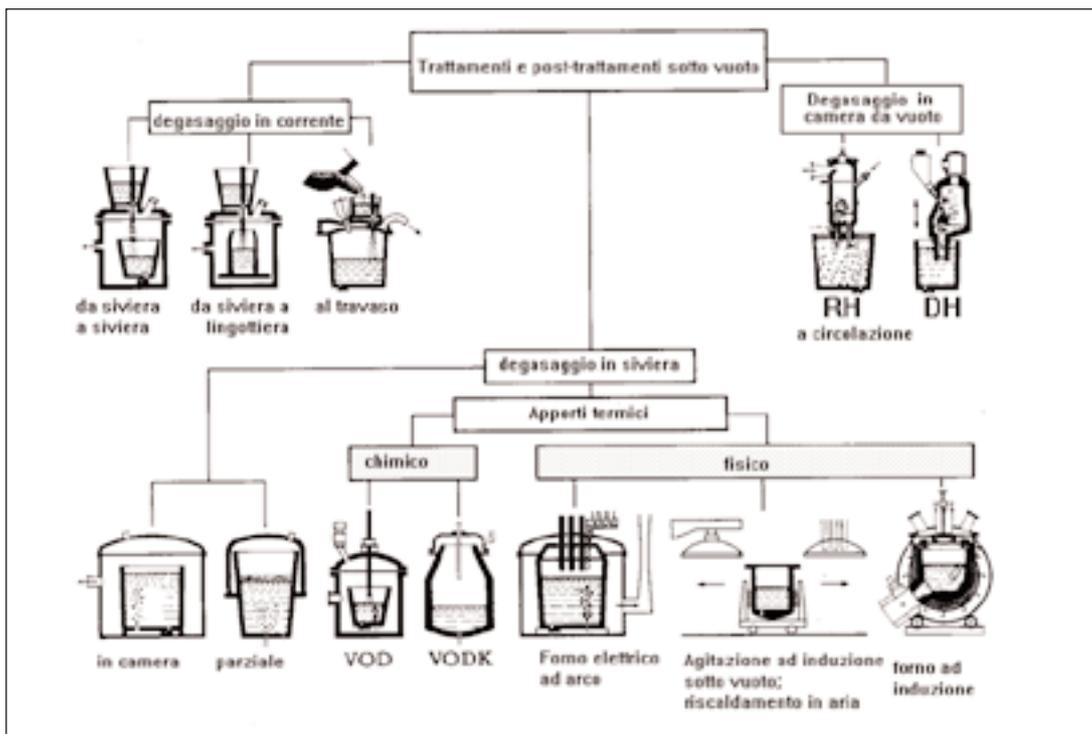


Fig. 2.24 – Metallurgia secondaria. Processi diversi di trattamento dell'acciaio in siviera.

I diversi processi di trattamento dell'acciaio si differenziano in ordine al tipo di acciaio da produrre ed al livello qualitativo da conseguire. Ogni processo ha una sua propria flessibilità e limitazioni a fronte di esigenze qualitative sempre più severe. Per soddisfare tali esigenze sono stati messi a punto, ed adottati nella pratica industriale, processi di trattamento dell'acciaio liquido fuori forno che vengono effettuati, in genere, nella siviera di colata (ladle metallurgy), svincolando l'impianto primario di produzione da condizionamenti troppo stringenti. In nessuna acciaieria moderna manca oggi il forno siviera dove si svolgono, oltre a riscaldamento ed alligazione, degasaggio, decarburazione e desolforazione. Le diverse tecnologie di trattamento sotto vuoto, in siviera, sono schematizzate in Figura 2.24.

2.4 PRODUZIONE E CLASSIFICAZIONE DEI RIFIUTI

I rifiuti che vengono prodotti in una generica acciaieria ad arco elettrico sono, com'è intuitivo, notevolmente diversificati sia come tipologia che come qualità e quantità; la gran parte di essi rientra nella Classe 10 del C.E.R. (Rifiuti inorganici provenienti da processi termici), Sottoclasse 02 (Rifiuti dell'industria del ferro e dell'acciaio); mentre i rimanenti sono costituiti prevalentemente da residui oleosi (oli esausti, morchie, emulsioni, ecc.) e da altri rifiuti assimilabili agli urbani. In termini quantitativi la quasi totalità dei rifiuti (> 96 - 97%) è costituita da scorie non trasformate e da polveri provenienti dall'impianto di abbattimento fumi, mentre in termini qualitativi, ovverosia di pericolosità per l'ambiente e/o per l'uomo, la quasi totalità dei rifiuti pericolosi è costituita dalle polveri e da rifiuti solidi provenienti dal sistema di trattamento dei fumi. Nel presente paragrafo faremo riferimento ai due rifiuti più importanti delle acciaierie elettriche: le scorie ed i fumi che, abbattuti, diventano polveri.

2.4.1 Le scorie

Le scorie si presentano come un materiale di consistenza terrosa di colore grigio, inodore, e sono costituite, in genere, da materiali di tipo minerale, praticamente insolubili e resistenti agli agenti atmosferici. Attualmente negli stabilimenti si tende a stoccare separatamente le scorie di siviera (indicate come "bianche") e quelle del forno fusorio (indicate come "nera"). Nella successiva Tabella 3.4.1 si riportano, a scopo puramente indicativo, i dati di un'analisi tipo di tali scorie. Il D.M. 5 settembre 1994 (All.1) classifica come inerti le scorie di acciaieria da forno elettrico la cui composizione è: SiO_2 10-23%, Al_2O_3 1-5%, CaO 35-55%, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 35-40%, MgO 1-8.5%. Sino all'entrata in vigore del D. Lgs. 22/97 il problema dello "smaltimento" delle scorie d'acciaieria era dunque essenzialmente di natura quantitativa e paesaggistica in quanto tali rifiuti venivano scaricati, per lo più, in prossimità degli impianti siderurgici occupando grandi spazi e deturpando il paesaggio; gli sforzi prevalenti erano rivolti alla regolamentazione della forma e delle misure di ricoltivazione di tali "colline"; l'eventuale vicinanza di cave esauste consentiva inoltre l'utilizzo delle scorie per operazioni di ripristino mediante colmata. Con l'entrata in vigore del D.Lgs. 22/97 e, successivamente, del Decreto 5 Febbraio 1998 la situazione si è completamente modificata in quanto, al semplice "smaltimento" in discarica, si è venuta a sostituire la "gestione dei rifiuti" che privilegia l'attività di recupero e riciclaggio (dal 1 gennaio 2000 è consentito smaltire in discarica solo i rifiuti inerti, i rifiuti individuati da specifiche norme tecniche ed i rifiuti che residuano dalle operazioni di riciclaggio, di recupero - Art.5, punto 6). La decisione della commissione 2000/532/ e successive modificazioni classifica le scorie come rifiuti non pericolosi (codice 100202 - scorie non trattate). Tali rifiuti rientrano tra quelli sottoposti alle Procedure Semplificate degli Artt. 31 e

Tabella 2.4.1

Analisi tipo delle scorie di acciaieria

	Concentrazione (mg/kg)	%
Silicio (SiO ₂)		15,4
Calcio ossido (CaO)		40,7
Magnesio Ossido (MgO)		6,9
Alluminio ossido (Al ₂ O ₃)		9,2
Ferro ossido (FeO)		10,5
Cromo ossido (Cr ₂ O ₃)		7,0
Manganese ossido (MnO)		1,5
Arsenico (As)	< 1	
Cadmio (Cd)	6,0	
Cromo esavalente (Cr VI)	< 1	
Mercurio (Hg)	< 0,5	
Nichel (Ni)	214,7	
Piombo (Pb)	201,7	
Rame solubile (Cu)	15,4	

33 del DLgs 22/97 (CAPO V) in quanto individuati nelle norme tecniche di cui al Decreto 5 Febbraio 1998, che al punto 4.4 descrive le scorie come "granulate o uniblocchi contenenti più dell'80% in peso di SiO₂, CaO, Al₂O₃, MgO, FeO". Per tali prodotti le attività di recupero praticabili sono individuate al successivo punto (4.4.3) ed, in particolare, dovrebbero essere (considerate le quantità di cui trattasi) quelle individuate ai punti e), f) e g): formazione di rilevati, sottofondi stradali e massicciate ferroviarie; recuperi ambientali; copertura di discariche per RSU. Tuttavia, ognuna di tali soluzioni richiede l'esecuzione del test di cessione con acido nitrico descritto dall'All. 3 del Decreto. La durata temporale (fissata in 16 giorni) e la severità del test lasciano prevedere talune difficoltà, specie nella fase iniziale, nell'applicazione della norma. In un'acciaieria ad arco elettrico oltre alle scorie, propriamente dette, vi può essere la produzione di scaglie o scorie di laminazione che risultano sostanzialmente inerti e sono classificabili con il Codice CER 120101. Si tratta di rifiuti non pericolosi che rientrano anch'essi tra quelli sottoposti alle Procedure Semplificate degli Artt. 31 e 33 (CAPO V). Poiché sottoposti al dettato del successivo Decreto 5 Febbraio 1998, che al punto 5.14 (scaglie di laminazione e stampaggio) le descrive come ossidi di ferro (~ 95%), silice allumina e ossidi minori (~ 5%), esenti da PCB e PCT. Per tali prodotti le attività di recupero praticabili sono individuate al successivo punto 5.14.3

2.4.2 Polveri provenienti dal sistema di trattamento dei fumi

Abbiamo visto, al precedente paragrafo 2.2.4, come le emissioni di un forno elettrico vengano captate prima dell'invio in ciminiera. La ragione di tale pratica sta nel fatto che i fumi di acciaieria elettrica contengono pressoché ogni elemento immaginabile, dai metalli pesanti a quelli leggeri, come zinco ed alluminio, dal cadmio all'arsenico. Questi elementi provengono dal rottame usato che non è soltanto acciaio zincato (di qui lo zinco e tutti i metalli pesanti o leggeri, lo zolfo, il silicio, il fosforo etc.), ma anche verniciato (di qui tutti gli elementi che entrano nella produzione delle vernici). Ci sono, inoltre, tutti quegli elementi che provengono anche dai materiali che solitamente accompagnano i rottami stessi, come plastiche ed altro, che non vengono separati dal rottame. Durante il processo fusorio, data la temperatura elevatissima che si realizza, passano in fase gassosa non solo i bassofondenti, ma anche il ferro stesso ed i metalli ad alta temperatura di fusione che vengono trascinati in fase vapore dalla forza di ebollizione della massa fusa. Tutti questi elementi si ritrovano dunque, nei fumi che non possono essere, per tal ragione, inviati direttamente al camino, ma devono essere abbattuti dando origine alle cosiddette polveri di acciaieria. Si calcola che la produzione di polveri in un forno elettrico oscilla tra 10 e 20 kg per tonnellata di acciaio prodotto. Per un paese come l'Italia, che produce circa 16 Mt di acciaio elettrico, la produzione di polveri è stimabile in circa 160.000-320.000 t di polveri contenenti di tutto. A questo quantitativo si deve aggiungere quello proveniente dai convertitori degli altiforni che, com'è stato detto al paragrafo 2.1.1, sono anche alimentati con rottame di ferro. Questo quantitativo è stimabile in circa 20.000-30.000 t di polveri. La stima totale delle polveri di acciaieria prodotte in Italia ogni anno va, dunque, da un minimo di 180.000 t ad un massimo di 350.000 t. La stima più verosimile è di almeno 280.000 t/anno. Le polveri, dunque, sono il vero problema delle acciaierie, in particolare quelle elettriche e la loro gestione si presenta ancora alquanto problematica. La Tabella 2.4.1 presenta una composizione tipica delle polveri di acciaieria elettrica. Si deve notare come, in generale, gli elementi siano presenti nelle polveri allo stato di ossidi in quanto la presenza di ossigeno nell'atmosfera del forno e l'elevata temperatura ne favoriscono l'ossidazione immediata. Ciò costituisce un grosso problema per il loro smaltimento in quanto, pur contenendo il 40-50% circa in peso di ferro (cioè circa 110.000-140.000 t/anno di ferro), le polveri non possono essere riciclate nel forno elettrico proprio perché in forma di ossido e non di ferro metallico ed il forno fusorio non ha capacità, se non modestissime, di riduzione del ferro. Si deve notare l'elevato tenore di zinco, pari a circa 50.000-98.000 t/anno di Zn) e di piombo. La presenza di Zn e Pb non rende possibile l'uso delle polveri nemmeno come carica in altoforno, dove invece l'ossido di ferro può essere ridotto a ferro metallico e, quindi, fuso. Ciò in quanto lo Zn ed il Pb finirebbero col depositarsi sui refrattari degli altiforni, distruggendoli progressivamente. Tuttavia, questi quantitativi così elevati di Zn rendono in qualche modo appetibili le polveri per il recupero di tale elemento, come vedremo al

Cap. 5 , al pari di quanto viene oggi fatto per le polveri provenienti dagli acciai speciali che, essendo ricche in cromo e nichel in particolare, vengono usate come materia prima seconda. Circa il piombo, si stima che nelle polveri di acciaieria ci siano almeno 7.000-10.000 t.

Tabella 2.4.2

Composizione tipica (%) delle polveri emesse dal forno fusorio

	Acciai al carbonio (%)	Acciai inossidabili (%)
Fe ₂ O ₃	50,0	43,0
ZnO	18-35	2-3
Cr ₂ O ₃	0,5	19,0
NiO	0,2	6,0
MnO	12,0	6,0
CaO	12,0	8,0
SiO ₂	9,0	7,0
MgO	8,0	6,0
Al ₂ O ₃	1,0	0,5
Na ₂ O	2,0	1,5
K ₂ O	1,0	0,5
Ce	1,5	1,5
F	0,5	0,5
C	1,0	0,5
S	1,0	1,0
Pb	2-7	
Cd	0,03-0,1	
Cu	0,2-0,5	
As	0,06-0,2	

Tanto piombo non può certamente provenire dagli acciai cosiddetti al piombo, i quali non potrebbero fornire più di 100 t di Pb, soltanto. La ragione della presenza di piombo deve essere ricercata altrove. Com'è noto, con legge n. 475/88, è stato istituito in Italia il COBAT, Consorzio Obbligatorio Batterie al Piombo Esauste e Rifiuti Piombosi. Il COBAT, tra l'altro, ha il compito di assicurare la raccolta e lo stoccaggio delle batterie al piombo. Dai dati di esercizio del 1995 si evince che il Consorzio ha raccolto ben 154.000 t di batterie esauste. Considerato che il peso totale di una batteria si deve imputare per un buon 85% al piombo presente, si deve ritenere che siano state raccolte circa 131.000 t di piombo. Poiché il rendimento di raccolta è stimabile in un 90-95% del totale messo in commercio ogni anno in Italia, si deve ritenere che la quota di piombo mancante, cioè non ritirata dal COBAT, sia variabile da 6.500 t a 13.000

t/anno. Si tratta, quindi, di un valore che comprende proprio la quantità di piombo verosimilmente contenuta nelle polveri di acciaieria elettrica. Dobbiamo, quindi, ritenere che il piombo contenuto nelle polveri di acciaieria provenga quasi tutto dalle batterie non ritirate dal COBAT e vendute alle acciaierie elettriche assieme ai rottami delle automobili, dalle quali non sono state preventivamente tolte e consegnate al COBAT stesso. Ciò significa che una più attenta gestione del rottame di ferro permetterebbe da un lato di recuperare tutte le batterie messe ogni anno sul mercato in Italia e, dunque, anche il piombo in esse contenuto, e, d'altro lato, di privare le polveri di acciaieria di un pericoloso inquinante, per altro facilmente estraibile in acido acetico. Circa la classificazione delle polveri, è opportuno richiamare la vecchia legislazione prima di introdurre la nuova:

Vecchia legislazione

Le polveri derivanti da impianti di abbattimento fumi di acciaieria venivano considerate, in base alla Delibera Comitato Interministeriale 27 Luglio 1984⁴ ed al D.P.R. 915/82, come un rifiuto "tossico e nocivo". In definitiva la qualifica di "tossico nocivo", nel caso in oggetto, derivava sia dall'applicazione del criterio analitico⁵ che dall'applicazione del criterio sintetico (cicli produttivi che danno origine a rifiuti presuntivamente individuati come tossico nocivi). La norma tecnica 4.2 contenuta nell'All. 3 del D.M. 5 Settembre 1994 prescrive per esse un lavaggio chimico fisico dechlorurante allo scopo di ottenere "polveri, pellets o fanghi palabili idonei al riciclo".

Nuova legislazione

La decisione 2000/532/CE e successive modificazioni prevede, per le polveri derivanti da impianti di abbattimento dei fumi, la seguente codifica:

- 100207* rifiuti solidi prodotti dal trattamento dei fumi, contenenti sostanze pericolose;
- 100208 rifiuti solidi prodotti dal trattamento dei fumi, diversi da quelli di cui alla voce 100207;
- 100213* fanghi e residui di filtrazione prodotti dal trattamento dei fumi contenenti sostanze pericolose
- 100214 fanghi e residui di filtrazione prodotti dal trattamento dei fumi, diversi da quelli di cui alla voce 100213.

⁴ Tabella 1.3 punto 2.7 - Fanghi provenienti da abbattimenti delle emissioni provenienti dalle produzioni di acciaio nei forni elettrici - e Tabella 1.1 - Concentrazioni Limite per Cr⁺⁶ = 0.01%; Cd = 0.01%; Pb = 0.5%; Cu = 0.5%

⁵ La Tabella 1.1 della Delibera fissa la concentrazione limite che, per gli elementi d'interesse pratico per le polveri, sono: Cd ≤ 100 mg/Kg, Pb ≤ 5000 mg/Kg, Cu ≤ 5000 mg/Kg

Per questi rifiuti non è possibile determinare la classificazione dall'origine, ma occorre effettuare una verifica analitica sulla base delle concentrazioni limite dall' art. 2 della predetta decisione 2000/532/CE.

Il citato prevede, in particolare, che i rifiuti classificati come pericolosi, presentino una o più caratteristiche indicate in allegato III alla direttiva 91/689/CE e, in riferimento ai codici da H3 ad H8 e ai codici H10 ed H11 del medesimo allegato, una o più delle caratteristiche riportate dal medesimo art. 2.

L'attribuzione del codice e la conseguente classificazione di tali rifiuti come pericolosi o non pericolosi dipende, pertanto, dalle concentrazioni delle eventuali sostanze pericolose in esso presenti da individuarsi ai sensi del predetto articolo 2 della decisione 2000/532/CE.

Tali rifiuti, individuati come speciali, ai sensi di quanto disposto dall'art. 7 comma 3, lett. g) del D.Lgs. 22/97, qualora classificati come non pericolosi, sono individuati alla voce 12.17 dell'allegato 1 al D.M. 5/2/98, ed in quanto tali, sottoposti alle procedure semplificate di recupero ai sensi degli artt. 31 e 33 del D.Lgs. 22/97.

La voce 12.17 del citato D.M. 5/2/98, come modificato dall'allegato C alla direttiva 9 aprile 2002, individua i "fanghi da trattamento di acque di processo e da abbattimento emissioni aeriformi da industria siderurgica e metalmeccanica" identificandoli, in particolare, con codici: 100208, 100214, 100205.

Anche per detti rifiuti, la decisione 2000/532/CE prevede una doppia classificazione in funzione dell'eventuale presenza di sostanze pericolose secondo quanto riportato precedentemente.

2.4.3 Altri rifiuti

In termini quantitativi la terza tipologia di rifiuti è costituita dai refrattari dei forni costituita da materiali sostanzialmente inerti:

- 161101* rivestimenti e materiali refrattari a base di carbone provenienti dalle lavorazioni metallurgiche, contenenti sostanze pericolose;
- 161102 rivestimenti e materiali refrattari a base di carbone provenienti dalle lavorazioni metallurgiche, diversi da quelli alla voce 161101;
- 161103* altri rivestimenti e materiali refrattari provenienti dalle lavorazioni metallurgiche, contenenti sostanze pericolose;
- 161104 altri rivestimenti e materiali refrattari provenienti dalle lavorazioni metallurgiche, diversi da quelli alla voce 161103.

I rifiuti di refrattari "non pericolosi contraddistinti dai codici 161102 e 161104 sono individuati dal D.M. 5/2/98, alla voce 7.8 dell'allegato 1, suballegato 1. Al punto 7.8.3 vengono individuate le corrispondenti, attività di recupero. Vengono poi i "fon-

di" trasportati insieme ai rottami (fondi di vagone ferroviario, di autotrasporto). Si tratta di materiali abbastanza simili ai rottami stessi, che possono essere classificati con il Codice 100299 (- altri rifiuti non specificati altrimenti - rifiuti speciali non pericolosi). Un'ulteriore tipologia è costituita dai residui oleosi (oli esausti, morchie, emulsioni, ecc.), si tratta in genere di quantitativi limitati, se confrontati con quelli delle scorie e delle polveri, che possono essere catalogati, a seconda dei casi, con diversi Codici CER della classe 130000 (Oli esauriti) Si tratta comunque di rifiuti speciali pericolosi che vengono smaltiti secondo la normativa specifica. Un'ultima tipologia è costituita da quei rifiuti sostanzialmente assimilabili agli urbani che vengono fatti rientrare nei Codici della classe 20.00.00 (Rifiuti domestici ed assimilabili prodotti da attività commerciali e industriali nonché dalle istituzioni inclusi i rifiuti della raccolta differenziata). Per finire, una quarta tipologia di rifiuti prodotti dai forni elettrici è quella delle maniche provenienti dai sistemi di filtraggio a manica e per questo inquinate dalle polveri stesse, le quali non essendo identificabili con un codice specifico dovrebbero essere codificate con il codice 100299:

- 100299 "rifiuti non specificati altrimenti"
- 100203 "rifiuti solidi derivanti dal trattamento fumi",

Si tratta, tuttavia, di quantitativi irrisori se paragonati a quelli costituiti dalle polveri (~ 1/1000). Resta comunque da evidenziare che le maniche, una volta terminato il ciclo operativo, vengono in genere bruciate nel forno fusorio insieme con il rottame.

2.5 RECUPERO E SMALTIMENTO DEI RIFIUTI

2.5.1 Polveri provenienti dal sistema di trattamento dei fumi

Delle scorie di acciaieria elettrica e del loro possibile recupero e/o smaltimento abbiamo già detto al § 2.4.1. Parleremo ora del problema delle polveri, già trattate al precedente § 2.4.2, ma questa volta lo faremo dal punto di vista del loro smaltimento e/o recupero, in termini generali. Le attività di recupero praticabili derivano dal disposto relativo ai fanghi da trattamento acque di processo e da abbattimento aeriformi da industria siderurgica e metalmeccanica, All.1, Decreto 5 febbraio 1998, punto 12.17.3, e sono individuate come: cementifici, produzione di manufatti per l'edilizia, produzione siderurgica. Un'ulteriore voce la si ritrova, sempre nell'All. 1, al punto 7.22 (Rifiuti ceramici inerti) ove viene citata la tipologia:

- Rifiuti da abbattimento fumi di industria siderurgiche [100203].

Ove la provenienza è individuata nell'attività di fusione di leghe ferro-silicio median-

te forni ad arco elettrico e le attività di recupero sono ancora quelle dei cementifici e le industrie di materie prime e di prodotti per l'edilizia. Una prima indicazione, sulla praticabilità di tali soluzioni, deriva da studi recenti (Hoffmann, 1997), citato nel Draft del Reference Document on Best Available Techniques in Iron and Steel Industry-European IPPC Bureau, che evidenzia come attualmente in tutti gli Stati membri una quota della produzione venga smaltita dai forni Waelz esistenti (v. Cap 5.1), mentre la parte rimanente, valutata come pari a circa il 64%, viene conferita in discariche. Tale situazione rispecchia sostanzialmente il caso italiano, ove esiste un solo impianto Waelz in grado di smaltire, in condizioni ottimali, non più di 80.000 t/a. La rimanente parte⁶ viene prevalentemente avviata, tal quale, a discarica (discariche di II categoria di tipo B) ovvero previo trattamento di inertizzazione (del tipo della litosintesi) nelle opportune discariche. Lo studio dell'European IPPC Bureau cita un unico esempio di un'acciaieria elettrica tedesca che ricicla il 75% delle polveri prodotte. Il riciclo delle polveri nelle stesse acciaierie presenta problemi tecnici e gestionali, mentre l'eventuale convenienza economica è legata quasi esclusivamente al contenuto medio in zinco. Infatti il costo di conferimento ad un impianto Waelz (v. Cap. 5.1) è determinato in funzione (decrescente) del contenuto di zinco, per cui il riciclo presenta un qualche interesse solamente nel caso di polveri con un altissimo contenuto in Zn; in tutti gli altri casi le complicazioni tecniche (legate alla movimentazione delle polveri all'interno dello stabilimento oltre che alle caratteristiche del prodotto finito) sostanzialmente disincentivano tale scelta. Per quanto riguarda la produzione dei cementi si ha notizia di numerosi studi e prove di fattibilità ma non risulta un'applicazione su larga scala sia per la scarsa convenienza economica sia per le caratteristiche del prodotto che tende, con il tempo, ad assumere una colorazione rossiccia (cemento "Ferrari") per effetto dell'ossidazione del ferro contenuto; mentre non si ha notizia riguardo il possibile uso delle polveri per la produzione di manufatti per l'edilizia. Ci si trova dunque di fronte ad un problema di soluzione non immediata: un materiale catalogato in precedenza come "tossico e nocivo" viene declassato a "non pericoloso", e le tecniche di smaltimento individuate non sembrano essere facilmente praticabili.

2.5.2 Monitoraggio e controllo delle emissioni

A valle del sistema di abbattimento dei fumi, descritto al paragrafo 2.2.4, il contenuto di polveri si riduce notevolmente e, dati comunitari, lo fissa nell'intervallo 5 - 10 g/tonnellata di acciaio prodotto. I fumi inviati al camino trasportano i seguenti composti:

⁶ Con l'unica eccezione di quella che si produce nell'impianto di Osoppo dotato del sistema Ezinex

Monossido di carbonio

CO e CO₂ derivano da varie operazioni condotte all'interno del forno. Quando l'ossigeno è iniettato nel forno reagisce con il carbonio presente producendo CO. Sulla base dei dati disponibili in letteratura si può, indicativamente, prevedere che per ogni metro cubo di ossigeno insufflato 0.75 metri cubi reagiscono con il carbonio producendo 1.5 metri cubi di CO. La quantità di CO prodotta è maggiore se, per effetto del rimescolamento dovuto all'insufflazione di ossigeno, il carbonio contenuto nel bagno o iniettato attraverso la lancia entra in contatto con FeO presente nella scoria. L'impiego di scorie schiumose accresce ulteriormente la quantità di CO prodotta. Il completamento dell'ossidazione del CO a CO₂, all'interno del forno, permette di recuperare calore per il processo e di ridurre il carico termico dei gas convogliati al sistema di abbattimento fumi, e consente inoltre di diminuire considerevolmente la quantità di CO₂ prodotta: la combustione incompleta del carbonio a CO produce infatti solo 1/3 dell'energia ottenibile dalla ossidazione del CO a CO₂. Se quindi il 50% dell'energia ottenibile dalla "post-combustione" del CO è trasferita al bagno si può ottenere una riduzione del 50% dell'ossigeno insufflato. La "post-combustione" del CO determina dunque il duplice vantaggio dovuto, da un lato, al risparmio energetico e, dall'altro, ad emissioni ridotte di CO e CO₂.

Ossidi di azoto

Gli NO_x possono essere generati dai bruciatori usati o dal passaggio dell'azoto attraverso l'arco scoccato tra gli elettrodi. In base a dati di letteratura si stima che le tipiche quantità di NO prodotte siano nell'intervallo 40-100 g/tonnellata di acciaio prodotto. Gli NO_x prodotti dai bruciatori possono essere ridotti favorendo un buon mescolamento dei gas prima della combustione. Gli NO_x derivanti dal passaggio dell'azoto in corrispondenza dell'arco possono essere ridotti limitando la quantità di N₂ presente nel forno. Ciò si realizza riducendo le infiltrazioni di aria attraverso eventuali giochi presenti nel forno, chiudendo la porta da cui viene spillata la scoria quando possibile e schermendola se attraverso essa viene introdotta la lancia. Anche l'impiego di scorie schiumose ha come effetto quello di diminuire la quantità di NO_x prodotta: tali scorie infatti sommergendo l'arco impediscono il passaggio dell'azoto attraverso l'arco.

Composti organici volatili (VOC)

Molti rottami caricati nei forni contengono composti organici quali oli e/o grassi. Il preriscaldamento del rottame tende a produrre grosse emissioni di idrocarburi in quanto essi non bruciano alle temperature dei gas utilizzati per tale operazione passando così, quasi integralmente, nella sezione di abbattimento fumi. I metodi per ridurre la quantità di sostanze organiche volatili prodotte nel forno elettrico possono essere i seguenti:

- il lavaggio dei rottami per eliminare parte degli oli e dei grassi in essi contenuti;
 - l'utilizzo di bruciatori che impiegano un eccesso di ossigeno per bruciare gran parte dei composti organici nel forno;
 - il preriscaldamento dei rottami seguito da combustione con un bruciatore.
- In Tabella 2.5.1 sono riportati dati indicativi del fattore di emissione (grammi di inquinante per tonnellata di acciaio liquido) misurato al camino:

Tabella 2.5.1

Emissioni di CO, NO_x, SO_x e VOC

Inquinante	Fattore di emissione
CO	300-900
NO _x	100-150
SO _x	10-30
VOC	100-200

2.6 BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Nicodemi, Siderurgia: Processi e impianti, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, 1994, 285-336
- [2] G. Violi, Processi Siderurgici, Etas Libri, Milano, 1977, 496
- [3] Committee on Technology, The Electric Arc Furnace, International Iron and Steel Institute, Brussels, 1982, 5.0-5.34
- [4] G. Brascugli, G. Perni ed E. Repetto, "Evolution of the Electric Arc Furnace Steel-making Route", MPT International, 2, pp. 62-82, 1997.
- [5] A. Manenti, G. Galosso, "The First Consteel® Unit in Europe: ORI Martin Brescia", Convegno AIM, Milano, 24 ottobre, 1997.

CAPITOLO 3

FATTORI FISICI

3.1 IL CICLO DELLE MATERIE PRIME

La produzione di acciaio con forno elettrico sta crescendo rapidamente rispetto a quella a ciclo continuo, sia nei paesi industrializzati che in quelli emergenti. A fronte di una previsione di incremento annuo della produzione totale di acciaio del 1,5 - 2% si stima che quella da forno elettrico aumenterà del 2,5 - 3,5%. Ci si attende quindi che nel 2010 il suo contributo, a livello mondiale, passi dall'attuale 33-35,3%¹, circa (v. Tabella 3.1.1), ad oltre il 50% della produzione complessiva [1]. L'Italia, da parte sua, ha già da tempo anticipato tale tendenza arrivando a produrre con forni elettrici oltre 16 milioni di tonnellate, cioè il 58% dell'acciaio totale pari a circa 25.8 milioni di tonnellate. Quest'ultimo dato evidenzia la rilevanza del rottame ferroso nel sistema produttivo italiano che si presenta come il maggior importatore mondiale di rottame. La figura 3.1 mostra la percentuale di rottame di ferro assorbito dai forni EAF sul totale consumato in Italia. Gli enormi quantitativi di rottame commercializzato fanno sì che esso sia, oramai a tutti gli effetti, una vera e propria materia prima, di importanza

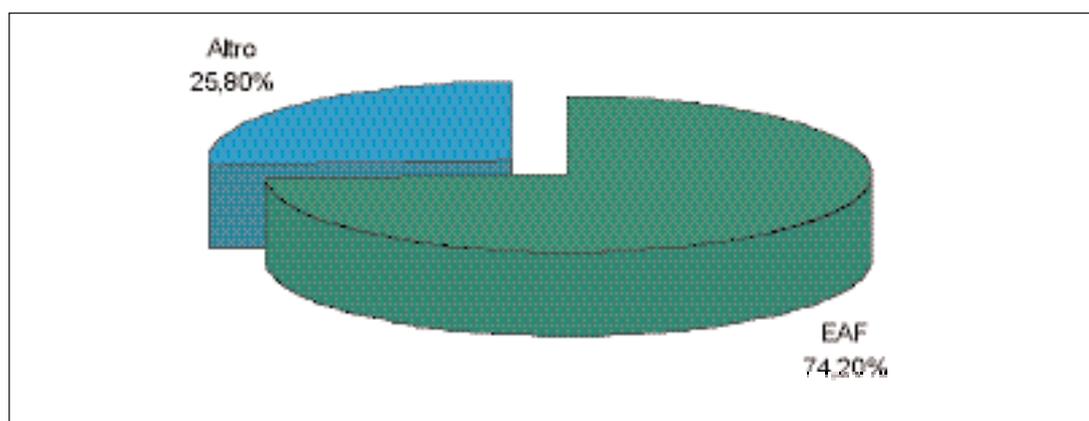


Fig. 3.1 -Percentuale di rottame di ferro consumato dalla tecnologia utilizzando l'EAF (1999).

¹ Dati recenti (Stahl, 1997) indicano che il 35,3% dell'acciaio prodotto è di origine elettrica.

strategica per il nostro Paese, caratterizzata da un suo mercato estremamente variabile in quanto influenzato da innumerevoli fattori quali: i flussi internazionali, le direttive specifiche dei diversi paesi d'origine, le problematiche ambientali, nonché il livello delle riserve e addirittura le condizioni meteorologiche che, se avverse, potrebbero impedire il regolare rifornimento delle acciaierie. L'andamento del prezzo medio del rottame, rilevato sul lungo periodo, mostra che esso ha raggiunto, in passato, anche i 180 €/t (350.000 Lire/t) ed attualmente oscilla tra le 50 e 100 €/t (100.000-200.000 Lire/t). L'ultimo listino prezzi [2] indica che il rottame di ferro ed acciaio per acciaieria ed i rottami pesanti, se esenti da rottami derivanti da rottamazione di autoveicoli, hanno una quotazione che si aggira sui 76-91 €/t (150.000 -180.000 Lire/t), mentre i rottami leggeri di autoveicoli scendono a 46-51 €/t (90.000-100.000 Lire/t). I rottami di acciaio inossidabile, specie se esenti da leghe e da scorie, hanno una quotazione molto più alta giungendo a 361-413 €/t (700.000-800.000 Lire/t), mentre per quelli che presentano impurezze il prezzo scende a 103-155 €/t (200.000-300.000 Lire/t). I rottami di acciaio contenenti nichel per almeno il 20%, presentano prezzi che si aggirano sui 723-775 €/t (1.400.000-1.500.000 Lire/t), mentre gli acciai speciali, contenenti tungsteno, molibdeno e vanadio, hanno quotazioni sui 232-258 €/t (450.000- 500.000 Lire/t). I rottami di ghisa al forno vengono quotati all'incirca 129-145 €/t (250.000-280.000 Lire/t). In tutti i paesi del mondo le ingenti quantità di rottami commerciate stanno assumendo un ruolo sempre più importante rispetto a quelle recuperate all'interno delle stesse acciaierie. Dati recenti indicano gli Stati Uniti come il maggior paese esportatore di rottami con circa 9 Mt/anno, dei quali, come mostra la figura 3.2, oltre 2 Mt rimangono nel continente americano distribuiti tra Canada (1.3-1.7 Mt) e Messico (0.6-0.7 Mt). Subito dopo si colloca l'Unione Europea con il flusso di circa 8 Mt/anno in uscita dalle sue frontiere. La parte più consistente delle esportazioni di rottame si convoglia (con oltre 13 Mt/anno) verso l'Asia orientale che, pur essendo entrata nel ciclo solo di recente, costituisce già la principale importatrice mondiale di rottami, com'è indicato schematicamente in figura 3.3.

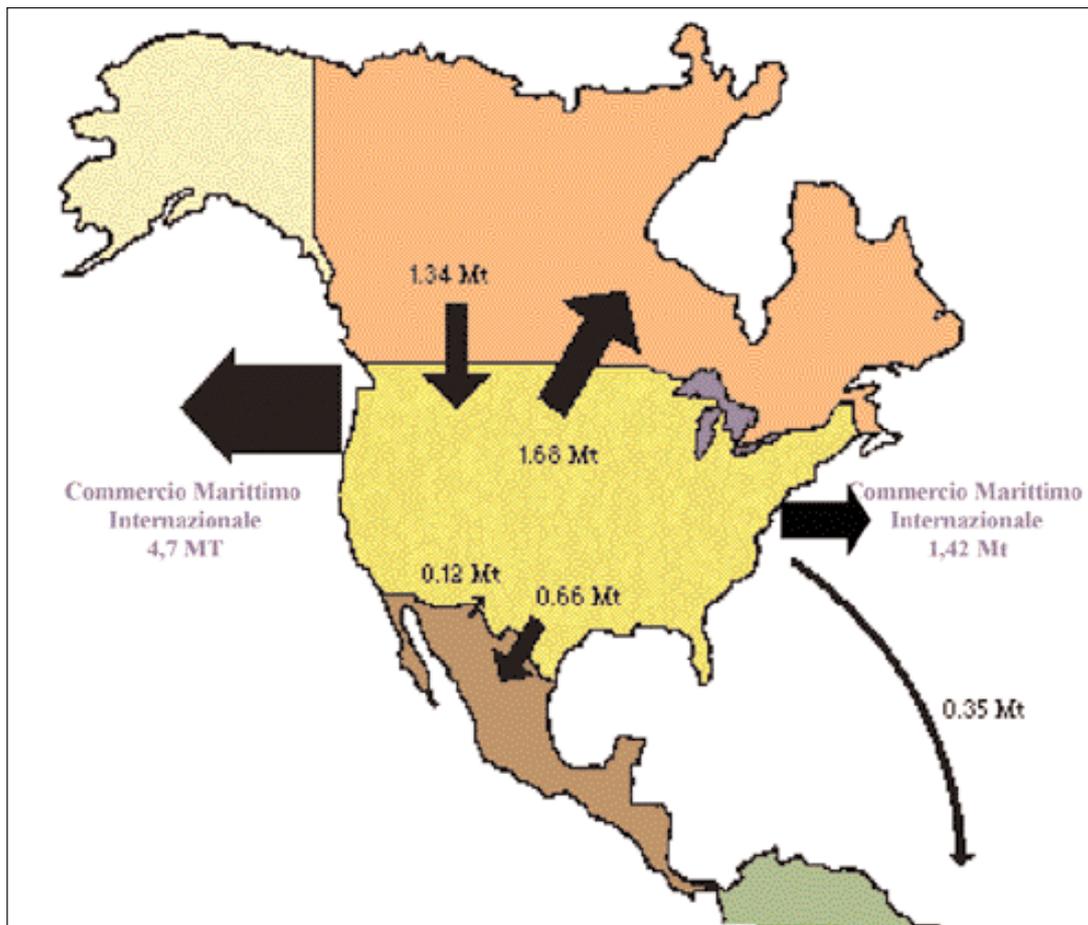


Fig. 3.2 - Rappresentazione schematica dell'entità degli scambi commerciali di rottami nell'America Settentrionale.

Nell'Europa occidentale lo scambio di rottami è diretto principalmente, come mostrato in figura 3.4, dal Nord al Sud, ove sono in corso di installazione un gran numero di acciaierie elettriche. Dai dati della Tabella 3.1.1, relativa alla situazione europea (1994), si può evincere che:

- Il mercato interno è di circa 15 Mt
- I maggiori esportatori sono la Germania (8.5 Mt) e la Francia (3.6 Mt),
- I maggior importatori sono l'Italia (4 Mt) e la Spagna (3.8 Mt).

Altri paesi quali Belgio, l'Olanda e Lussemburgo sono sia importatori che esportatori. Nell'Europa dell'Est inoltre, il commercio dei rottami si sta espandendo in quanto in tale area si stanno chiudendo i vecchi forni Martin-Siemens e ci si sta orientando verso l'impiego di convertitori ad ossigeno anche se non ancora verso i forni elettrici.

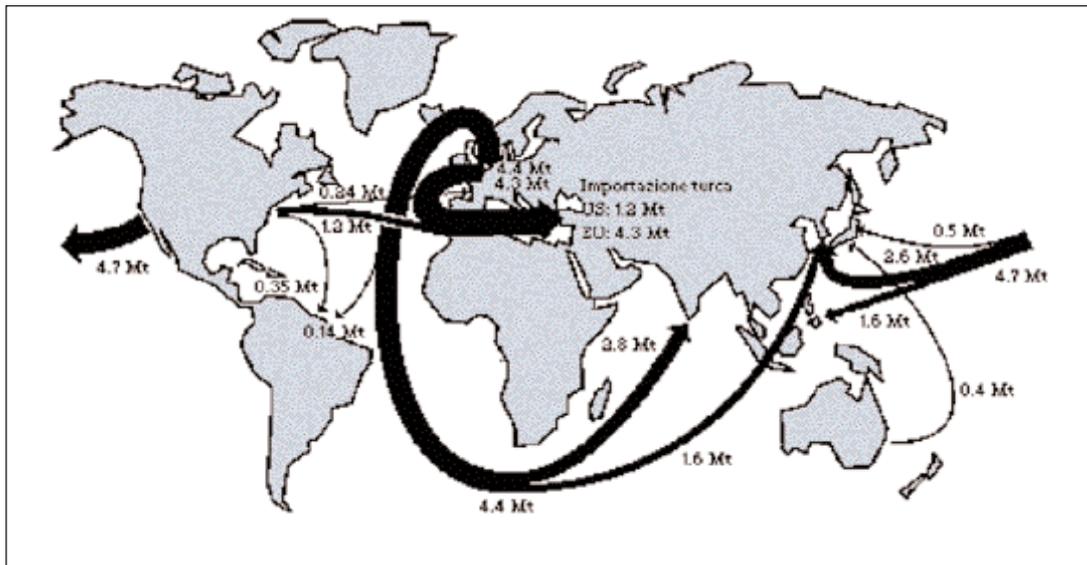


Fig. 3.3 - Rappresentazione schematica dell'entità del commercio internazionale di rottami

Tabella 3.1.1

Scambi commerciali di rottame nell'Europa occidentale nel 1994
(milioni di tonnellate)

	Importazioni da:		Esportazioni verso:	
	CE	Altri Paesi	CE	Altri Paesi
Belgio	1.82	0.02	0.70	0.60 (Ovest Europa)
Danimarca	0.15	-	0.50	-
Francia	1.38	0	3.56	0.22
Germania	0.57	0.33 (Est Europa)	6.19	2.33
Grecia	0.30 *	0.15 (Est Europa)	-	0.04*
Irlanda	0.35	-	0.05	-
Italia	4.00	2.16 (Est Europa)	-	-
Lussemburgo	0.97	-	0.05	-
Olanda	2.00 *	-	2.2 *	3.5 (Asia)
Portogallo	0.02	-	0.06 *	-
Spagna	3.80	0.8	-	-
UK	-	-	1.7 *	2.1 (Asia)
Totale	15 *	3.46	15 *	8.79

Fonte: UN/ECE Working Party on Steel

* : valore stimato

Nota : le regioni tra parentesi sono le principali origini o destinazioni

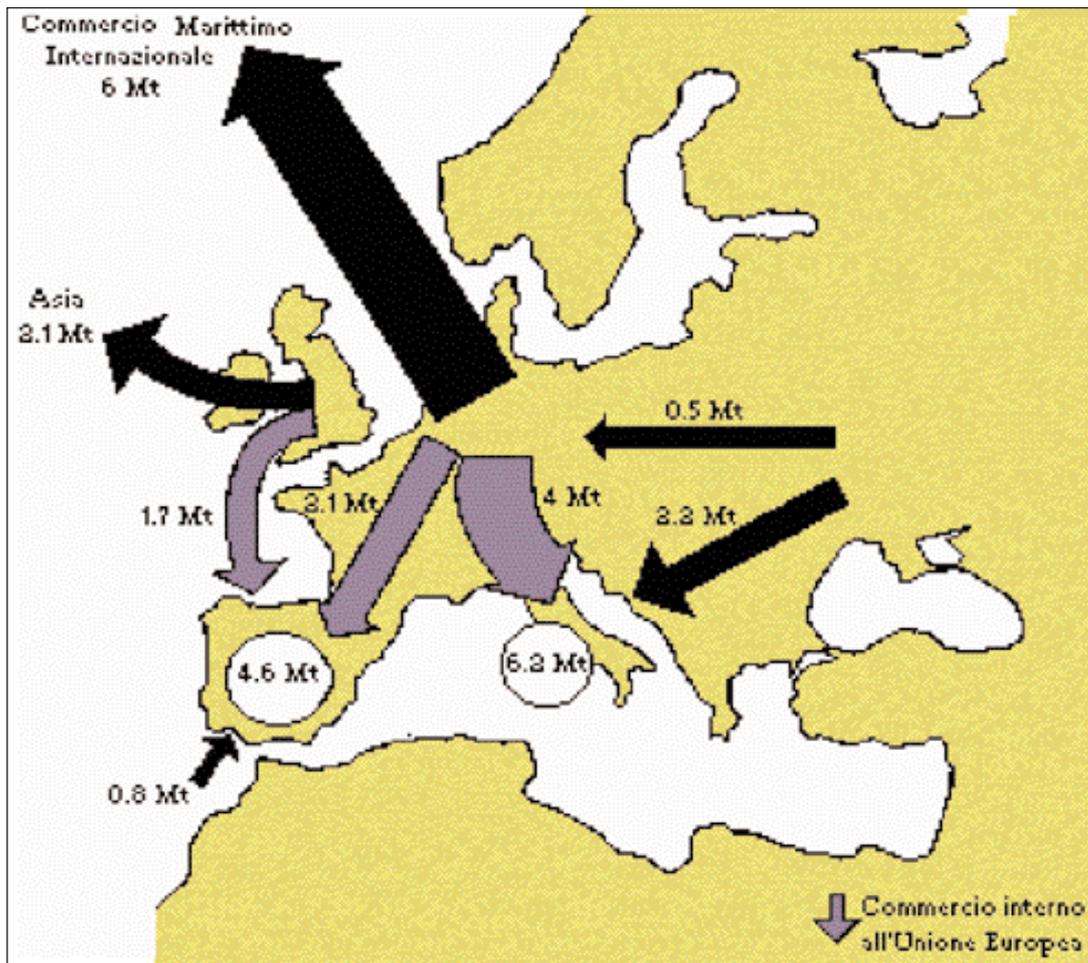


Fig. 3.4 - Rappresentazione schematica dell'entità del commercio di rottami in Europa

3.2 UTILIZZO DEI ROTTAMI NEI DIVERSI PROCESSI DI ACCIAIERIA

Abbiamo detto, al paragrafo 2.1, come la produzione di acciaio faccia capo a tre processi fondamentali:

1. ciclo integrale altoforno - convertitore,
2. forno elettrico ad arco,
3. riduzione diretta e rifusione dei preridotti.

Il ciclo integrale, com'è stato illustrato al paragrafo 2.1.1, parte dai minerali contenenti ferro, quali ossidi (magnetite, limonite, ematite), carbonati (siderite) e solfuri (pirite). Gli ossidi vengono utilizzati direttamente mentre i carbonati ed i solfuri vengono prima sottoposti ad arrostitimento per la trasformazione ad ossidi e quindi ridotti per la

conversione allo stato metallico. La chimica fisica del processo consta essenzialmente di tre reazioni: riduzione degli ossidi con carbone, combustione del carbone con aria, scorifica delle impurezze. La ghisa liquida prodotta nell'altoforno viene quindi sottoposta ad affinazione: durante questa fase vengono ossidati ad alta temperatura, in tutto o in parte, carbonio, manganese, silicio, zolfo e fosforo. Il più importante processo di affinazione è il processo Linz-Donawitz (processo LD) che realizza l'ossidazione con ossigeno puro. Tale procedimento, che non è altro che una variante dei classici processi pneumatici, ha soppiantato completamente il classico processo Martin Siemens². Per quanto detto, l'uso dei rottami legato al processo Martin-Siemens³ sta progressivamente diminuendo. Il suo impiego infatti è oggi limitato a soli quattro Paesi: Federazione Russa, Ucraina, Cina e India. Nel mondo il consumo di rottami legato all'impiego di tale forno è passato da circa 100 Mt nel 1980 a circa 3 Mt nel 1994. La quantità di rottami usata nei convertitori ad ossigeno (BOF) è abbastanza limitata (circa 0.3 t/t di acciaio) e differisce a seconda del tipo di impianto; il loro consumo, su scala mondiale, Tabella 3.2.1, è diminuito fino a

Tabella 3.2.1

Evoluzione del consumo mondiale di rottami nei BOF (milioni di tonnellate)

Anno	1975	1980	1985	1990	1993
Comunità Europea			17,4	16,0	16
Altri Paesi Ovest Europa					2*
Ex URSS + Ucraina	8,4		13,1	15,4	16*
Est Europa					2*
USA + Canada + Messico	21,1	19,8	13,9	14,5	15* + 2*
Giappone	10,4	7,7	5,6	5,5	5,4
Africa + Iran					2*
Asia					17*
America Latina					3*
Oceania					1*
Stima Mondiale					76*

Fonte: UN/ECE Working Party on Steel

* : valore stimato

² Il processo Martin Siemens, che utilizzava forni del tipo a riverbero (Martin) ed a rigenerazione (Siemens), poteva trattare cariche costituite da ghisa liquida, ghisa liquida + rottame, rottame + ghisa solida, rottame.

³ In lingua inglese *Open-Heart Furnace (OH)*

Tabella 3.2.2

Evoluzione del consumo mondiale di rottami negli EAF (milioni di tonnellate)

Anno	1975	1980	1986	1990	1993
Comunità Europea			39,5	44,6	46,4
Altri Paesi Ovest Europa					8*
USA + Canada + Messico	20,9	29,6	35,0	26,4	44,1
Russia + Ucraina + Est Europa	13,4		7,1	11,18	8,5
Giappone	17,7	28,5	31,1	34,4	31,0
America Latina					12*
Africa + Medio Oriente					8*
Asia					50*
Oceania					1*
Stima Mondiale					209*

Fonte: UN/ECE Working Party on Steel;

* : valore stimato

valori di circa 75 Mt nel 1994 [1]. Il consumo del rottame ferroso è quindi, essenzialmente, legato all'impiego nei forni elettrici, e la sua continua crescita, Tabella 3.2.2, risulta una conseguenza diretta e della loro crescita in termini numerici e dei notevolissimi incrementi di produttività raggiunti. Il numero degli EAF è inoltre destinato ad aumentare ulteriormente in virtù delle loro caratteristiche di flessibilità metallurgica ed impiantistica.

3.3 IL CICLO DEL ROTTAME IN ITALIA

Dati relativi al 1997 [4] indicano in circa 16,6 milioni di tonnellate il consumo complessivo italiano di rottame ferroso (rispetto ai 15,9 Mt dell'anno precedente), mentre il fabbisogno di acquisto delle acciaierie a forno elettrico si è attestato a 14,3 milioni di tonnellate. Il volume di affari complessivamente connesso al ciclo del rottame è valutabile in circa 1,55 miliardi di euro (3.000 miliardi di lire), suddivisi fra le oltre 600 aziende che operano nel settore, le quali danno lavoro a quasi 10.000 addetti. Dei 14,3 Mt una quota parte pari a circa il 73% (10,5 Mt equivalenti a circa 1,03 miliardi di euro, 2.000 miliardi di lire) è stata reperita e trattata sul mercato nazionale, mentre la rimanente di circa 3,8 Mt (equivalente a circa 5,16 miliardi di euro, 1.000 miliardi di lire) è stata importata dall'estero. Nonostante le importazioni siano diminuite di circa il 10% rispetto all'anno precedente, a causa dell'aumento delle richieste da parte di paesi terzi ai tradizionali fornitori, francesi e tedeschi, della siderurgia italiana, il nostro Paese rimane il maggiore importatore europeo e, probabilmente, mondiale di rottami. La riduzione delle importazioni è stata però compensata da un aumento della raccolta interna, con un significativo aumento della quota derivante dalla rotta-

mazione degli autoveicoli avvenuta in corrispondenza degli incentivi concessi dal Governo per il rinnovo del parco veicoli. Nella Tabella 3.3.1

Tabella 3.3.1

Recupero dei rottami ferrosi (tonnellate) nel periodo 1992 – 1994

Aggregati	1992	1993	1994
Fabbisogno nazionale	17.028.000	17.354.000	17.811.000
Quota del mercato interno	11.670.000	12.060.000	11.616.00
Quota d'importazione da			
Francia	1.190.000	1.210.000	1.318.000
Germania	2.268.000	1.965.000	2.453.000
Regno Unito		2.000	18.000
Paesi bassi	1.000		
Lussemburgo	1.000		
Altri	1.898.000	2.117.000	2.404.00

seguente si riportano i dati di consolidati (Fonte ISTAT, Assofermet) relativi al recupero dei metalli ferrosi nel triennio 1992-94. Il 40% del rottame nazionale (~ 4 milioni di t) è costituito da "cadute nuove"⁴, ossia dagli scarti dei processi siderurgici e semilavorati. Si tratta di materiale raccolto direttamente alla fonte che, dopo le operazioni di cernita ed, eventualmente, pressatura e cesoiatura, è pronto per essere avviato al forno elettrico. La seconda fonte in ordine di importanza (~ 2 milioni di t) è quella delle "demolizioni industriali"; si tratta prevalentemente dei materiali provenienti dalla demolizione di: capannoni, macchinari, impianti chimici o petroliferi, ecc. La "raccolta pesante" che comprende tutti i materiali con spessore superiore a 3 mm (proveniente da officine meccaniche, attività di manutenzione e ristrutturazione di opifici industriali, dismissioni di apparecchiature ospedaliere, ecc.) fornisce circa il 15% del totale dei rottami nazionali. Il rottame di origine automobilistica⁵, con circa il 12% del totale, viene solo al quarto posto, ed al quinto (con ~ 8 %) vi sono gli sfridi di tornitura, mentre il rottame di ghisa, pari a 500 mila tonnellate, proveniente da demolizione di vecchi manufatti, basamenti di macchine utensili, ecc., è l'ultima delle grandi fonti di rottame ferroso. Un'altra fonte di rottami ferrosi [3] è costituita dagli elettrodomestici rottamati che, se-

⁴ La classificazione merceologica, tuttora applicata, è ancora quella CECA ma comincia a diffondersi la nuova classificazione Eurofer. Una lista esaustiva dei rottami comunemente trattati, completa di una descrizione merceologica, la si trova nell'All. 1 al Decreto Ministeriale 5 settembre 1994 alla voce "rottami ferrosi".

⁵ Secondo stime dell'ACI, nel periodo che va dal 7 Gennaio 1997 al 31 Maggio 1998, le vetture per le quali è stata chiesta la radiazione dal PRA ammontano a 1.525.484 unità, per effetto degli incentivi alla rottamazione, di cui circa 513.000 sono state recuperate e riciclate dalla Fiat Auto attraverso un sistema operativo denominato F.A.R.E. (Fiat Auto Recycling). Assumendo un peso medio di circa 1 t per veicolo si hanno circa 1,5 Mt che si riducono a circa 1 Mt di rottami ferrosi.

condo una stima elaborata dall'ANIE per l'anno 1997, possono così ripartirsi:

- 875.000 frigoriferi,
- 260.000 congelatori,
- 1.062.000 lavatrici,
- 204.000 lavastoviglie.

Assumendo un peso medio di circa 70 kg per le lavatrici e 50 kg per i frigoriferi (congelatori e lavastoviglie), ed un contenuto medio di metalli ferrosi del 60% per lavatrici e lavastoviglie e del 50% per frigoriferi e congelatori, si possono stimare in circa 80.000 t i materiali ferrosi recuperati. Un'ultima fonte di rottame è costituita dagli imballaggi in acciaio, che unitamente agli altri metalli che si ritrovano nei RSU, forniscono al mercato un quantitativo stimabile in 0,78 Mt di materiali ferrosi. Il rottame viene, per lo più, raccolto, nei diversi siti di origine, a mezzo degli appositi cassoni (oltre 11.000 in Italia) e viene quindi avviato ai cantieri ove si effettua la prima cernita e suddivisione per tipologie. La fase finale del lavoro di cantiere consiste nella pressatura e cesoiatura al fine di ottimizzare la fase di trasporto ed il caricamento ottimale dei forni. Sono attualmente in funzione, nei diversi cantieri, 150 pressocesoie e 450 presse. Per quanto riguarda i centri di frantumazione ("frantoi"⁶), essendo in molti casi gestiti direttamente dagli stessi acciaieri, sono prevalentemente concentrati nel Nord Italia (Province di Milano, Brescia, Bergamo) ma esistono impianti nel Lazio, Campania, Puglia e Sicilia.

3.3.1 Organizzazione del riciclaggio delle carcasse automobilistiche

Il ciclo del rottame automobilistico è mostrato schematicamente in figura 3.5. La maggior parte delle carcasse di autoveicoli viene, in genere, conferita dall'ultimo proprietario direttamente ad una rete di raccolta che può avere capacità molto diverse, da 50 fino a 1.000 e più carcasse. Le carcasse pretrattate, nei centri di raccolta, vengono quindi cedute ai grossisti che gestiscono gli impianti di trattamento, fig. 3.5, ove avviene la frantumazione del rottame (shredder) e la separazione, con procedimenti che differiscono a seconda dei brevetti, in metalli ferrosi, metalli non ferrosi, materiali non metallici.

⁶ In lingua inglese "shredder"

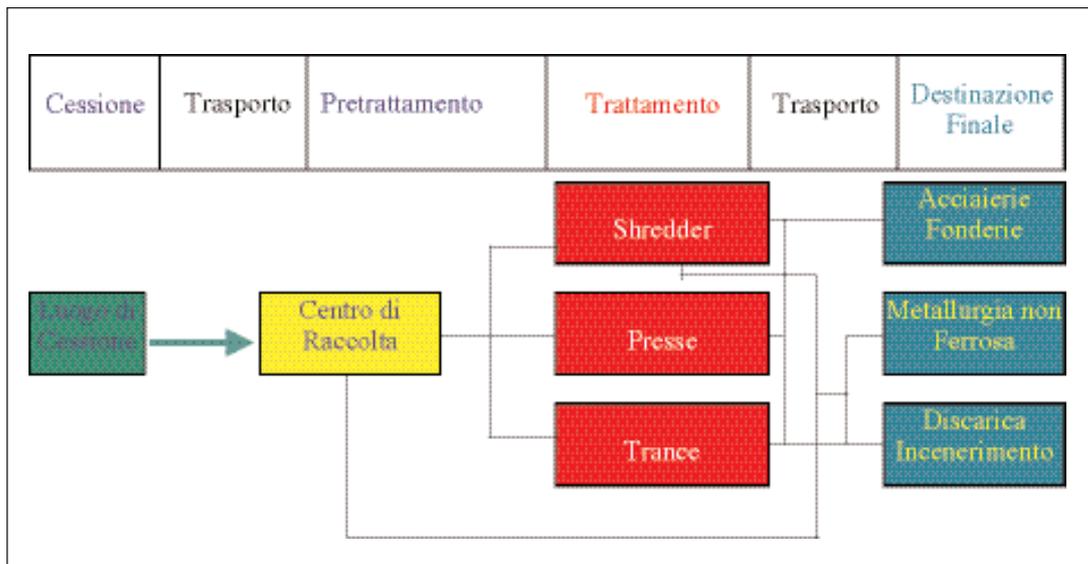


Fig. 3.5 – Visione schematica della catena di smaltimento delle carcasse di autoveicoli

In alcuni casi i grossisti forniscono direttamente le acciaierie, in altri conferiscono i rottami già pronti a società legate alle acciaierie che provvedono allo stoccaggio ed al rifornimento graduale in funzione della domanda. Il materiale non metallico, costituito generalmente dal fluff e dai pneumatici, viene smaltito in discarica o in impianti di incenerimento, anche se oggi sono in corso di studio soluzioni alternative. La composizione percentuale media di un'automobile per classi di materiali [5], nei modelli Fiat, è riportata nel diagramma in figura 3.6. Il riciclaggio delle carcasse di automobili può essere suddiviso in due fasi principali [6]: lo smantellamento e la frantumazione. Il quadro seguente mostra schematicamente il flusso dei materiali che si recuperano in ciascuna operazione. Lo smantellamento iniziale degli autoveicoli rottamati [5] ha lo scopo di renderli idonei per la fase successiva. Solo una parte minoritaria dei rottami, infatti, può giungere tal quale nelle acciaierie o nelle fonderie. La maggior parte deve essere assortita per qualità e pretrattata per garantire gli specifici requisiti posti dagli utenti. Sono allontanate, in primo luogo, le batterie, i liquidi pericolosi per le acque (liquidi dei freni, liquidi idraulici, liquidi antigelo, oli, ecc.), le pastiglie dei freni (se in amianto), l'azoturo di sodio dell'air-bag; mentre alcune parti (componenti riutilizzabili di "seconda mano") vengono smontate e, opportunamente riparate, revisionate e recuperate [6]. Il resto della carcassa, pressato o tranciato (operazione più rara) è poi trasferito ad un impianto di pressatura ove viene ulteriormente compresso fino a formare un parallelepipedo di 0,8x0,8x1,2/2,0 m al fine di ridurre il volume del solido e, quindi, le spese di trasporto. La pressatura del rottame deve necessariamente avvenire dopo la fase di separazione selettiva altrimenti non è più possibile la separazione di sostanze estranee (metalli non ferrosi e materiali non metallici) che riducono il valore

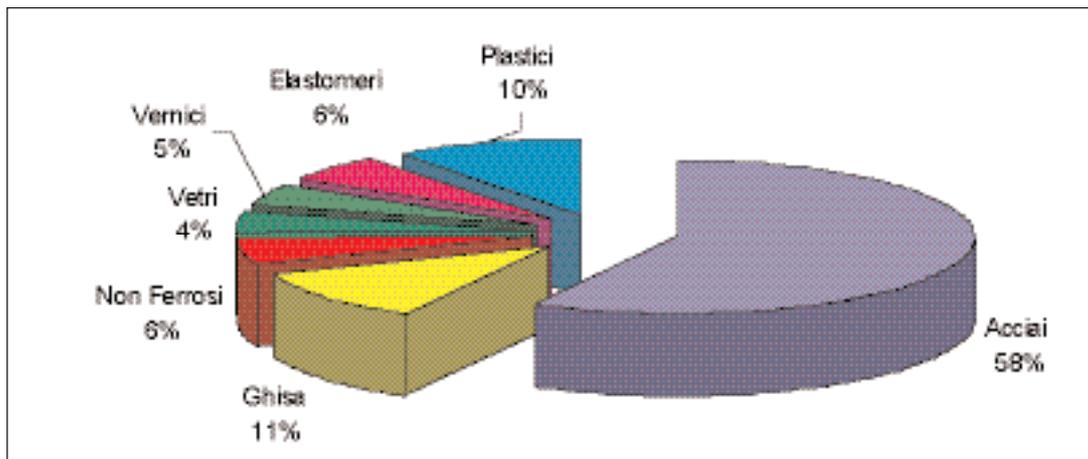


Fig. 3.6 - Tipologie di materiali nei modelli Fiat.

Radiatore	→	Recupero Rame
Paraurti	→	Recupero plastiche
Pneumatici	→	Riutilizzo, Combustione
Batterie	→	Recupero Pb
Convertitori catalitici	→	Recupero metalli preziosi
Vetri	→	Recupero vetro
Carrozzeria	→	Shredder*
Motore	→	Shredder* →
Trasmissione	→	Shredder*
		Recupero acciaio, Al, Cu, Zn, plastiche

* Impianto di frantumazione

di mercato del rottame ferroso e complicano, quando non impediscono del tutto, il recupero degli altri materiali. In Italia [7] la catena di demolizione è costituita, come mostrato in Tabella 3.3.2, da *demolitori*, che basano i loro guadagni sulla vendita di alcuni componenti come ricambi di seconda mano, *rottamatori* (commercianti di rottame) e *frantumatori* che tritano e suddividono il materiale in varie classi:

- Materiale metallico ferroso la cui qualità dipende dall'efficienza degli addetti alla separazione manuale del rottame; generalmente il rottame è classificato come "rottame di bassa qualità" con la seguente composizione media: Cr < 1.00%, Ni < 0.60%, Mo < 0.15%, Cu < 0.60%, Sn < 0.10%.
- Materiale metallico non ferroso: alluminio, rame proveniente dai motorini elettrici, piombo proveniente dalle batterie e zinco presente su alcune parti delle lamiere auto per la protezione dalla corrosione.

- Materiale non metallico (Fluff) la cui composizione varia in funzione del tipo di autoveicolo e del grado di smontaggio che ha subito; come composizione media si può assumere la seguente: plastiche miste 38%, gomme 15%, cavi 1.5%, vetri e inerti 6%, metalli ferrosi e non 1.5%.

Tabella 3.3.2

Operatori nella rottamazione vetture

	Demolitori	Rottamatori	Frantumatori
N° in Italia	4500	300	16
Produttività media	10 vett/giorno	100 vett/giorno	500 vett/giorno
Attività	Commercio ricambi	Compra-vendita rottame e trasporto	Fornitura alle acciaierie

Per effettuare la macinazione del rottame si deve ricorrere ad un impianto di frantumazione (*Shredder*). Elemento essenziale di tali impianti è il mulino a martelli, in cui si demoliscono le carcasse, più o meno pretrattate. Il mulino è costituito da un tamburo centrale rotante su un asse orizzontale, che porta un certo numero di martelli in acciaio al manganese del peso di circa 150 kg, collegati a snodo. Essi, per azione della forza centrifuga, si dispongono radialmente e sbriciolano il solido. La carica, situata nella parte inferiore di una scatola cilindrica dotata di un alimentatore e di una griglia per il passaggio del materiale macinato, è ridotta in pezzi da 3-25 cm. Questi pezzi verranno, poi, separati nelle loro componenti fondamentali (ferro e ghisa, metalli non ferrosi, sostanze non metalliche). Lo schema riportato di seguito [8] mostra l'efficienza delle due fasi, smantellamento e frantumazione, del riciclaggio: da una carcassa avente un peso medio di 980 kg si riescono a separare 500 kg di componenti meccaniche (motore, radiatore, ingranaggi,...) durante il primo stadio, mentre il resto è recuperato, per il 66%, nella lavorazione successiva del rottame ferroso. Il materiale frantumato subisce vari trattamenti.

Autoveicolo da rottamare 980 kg		
↓		
Corpo veicolo 480 kg	← Smantellamento →	Materiali e componenti 500 kg
↓		
Shredder		
Ferrosi 320 kg; non ferrosi 10 kg; residui combustibili 93 kg; residui non comb. 57 kg	motore 180 kg; pneumatici 75 kg; radiatore 3,5 kg; batteria 8 kg; generatore 4 kg; assi & alberi 150 kg; cablaggio 1,5 kg; fluidi 78 kg	

Ad esempio, viene inizialmente sottoposto a vagliatura, mediante una corrente d'aria che asporta le impurezze più leggere, quali polveri, schiume plastiche, fibre tessili, che sono successivamente separate dall'aria per mezzo di cicloni e scrubber; quindi subisce una separazione magnetica, con cui i metalli ferrosi vengono separati da quelli non ferrosi. Dopo la rimozione della frazione magnetica si esegue una nuova vagliatura che, generalmente, origina frammenti a quattro diverse pezzature: >100 mm; 16-100 mm; 4-16 mm; <4 mm. Le frazioni di maggiori dimensioni sono allontanate manualmente ed eventualmente sottoposte ad un nuovo ciclo di frantumazione. Le particelle con diametro compreso fra 16 e 100 mm hanno un contenuto di metalli intorno al 45-65%. È, quindi, necessario effettuare una pre-concentrazione del materiale per mezzo di un separatore *rising current* (RCS). Successivamente il prodotto sarà sottoposto ad una separazione gravimetrica realizzata in due stadi. La frazione più leggera dello scarico del RCS, costituita da gomma, plastica, materiali compositi, ha una densità di 2,4 g/cm³, mentre quella più pesante di 3,3 g/cm³. Poiché riciclare un materiale di composizione così eterogenea è difficile, si cerca di ridurre la quantità di fluff effettuando una separazione, quanto più possibile spinta dal veicolo, di materiali riciclabili prima di procedere alla frantumazione del veicolo stesso. Dopo il trattamento di frantumazione il fluff viene avviato in discarica; una soluzione alternativa, ancora a livello sperimentale, è quella di impiegare tale fluff, composto prevalentemente da materiali organici, in un processo di combustione con recupero energetico. Metalli non ferrosi, come alluminio e magnesio, possono essere recuperati tramite un separatore elettrostatico in unione con un *metal detector* che sia in grado di fornire un segnale quando un frammento metallico attraversa un certo volume, detto volume utile. I materiali così individuati sono espulsi mediante un flusso d'aria emesso da una serie di valvole parallele al detector. Il tempo di risposta del rivelatore di particelle, dal momento del loro passaggio, è brevissimo (milionesimi o miliardesimi di secondo).

3.3.2 - Ruolo del COBAT

Il COBAT, Consorzio Obbligatorio Batterie al Piombo Esauste e Rifiuti Piombosi, è stato istituito dalla legge n.475/88, art. 9 quinquies. Tale articolo non è stato abrogato come la legge 475 per effetto del Dlgs.5 febbraio 1997 n.22 come da art. 56 dello stesso Dlgs. Inoltre al comma 4 dell'articolo 58 si stabilisce che il COBAT assuma una personalità giuridica di diritto privato. Il COBAT ha il compito di assicurare la raccolta delle batterie esauste e dei rifiuti piombosi⁷ ed organizzarne lo stoccaggio, e quindi di cedere i prodotti stessi alle imprese che ne effettuano il riciclaggio. A fronte di

⁷ Sotto questa denominazione vanno nella pratica soprattutto i rifiuti che cadono dalla fabbricazione degli accumulatori al piombo

questi compiti del Consorzio la stessa legge obbliga chiunque detenga batterie al piombo esauste a conferirle al COBAT, direttamente o mediante consegna ai suoi incaricati. Non è inutile sottolineare ancora una volta che a differenza di tutte le altre pile ed accumulatori le batterie esaurite al piombo sono un rifiuto pericoloso con associato un valore socio-economico positivo, cioè il riciclaggio degli accumulatori al piombo può generare prodotti il cui valore è superiore ai costi di raccolta e processamento. I ricavi del COBAT sono infatti rappresentati da un sovrapprezzo applicato su ogni batteria prodotta od importata versato dai produttori ed importatori direttamente al COBAT e dal prezzo di vendita delle batterie raccolte agli impianti di riciclaggio. I proventi coprono i costi di raccolta, di gestione del Consorzio e altri costi (pubblicità, ricerca, ecc.). Il Consorzio non ha scopo di lucro, quindi se il bilancio annuale chiude in pareggio, eventuali eccedenze vanno ad un fondo consortile. La rete di raccolta è costituita da circa 80 raccoglitori incaricati da COBAT cui viene assegnata in esclusiva un'area geografica in funzione del gettito calcolato per quella area e dei mezzi di cui è dotato il raccoglitore o l'associazione di raccoglitori ivi operante. L'assegnazione delle aree è effettuata in base ad una gara di appalto in cui viene valutata la capacità del raccoglitore (mezzi, personale, stoccaggi) e il prezzo offerto.

L'efficienza di raccolta viene solitamente determinata raffrontando i dati direttamente desunti dal sovrapprezzo (e quindi al tonnellaggio o al numero dei pezzi immessi sul mercato) e i dati di raccolta effettivi, ovviamente introducendo dei parametri quali la vita media delle batterie di avviamento ed industriali. Negli ultimi anni a fronte di un gettito potenziale di circa 170.000 t/a di batterie esauste è stato raggiunto un valore di "efficienza di raccolta" sempre superiore al 80% e tipicamente intorno al 85%. Va comunque detto che la determinazione del dato di efficienza non è molto semplice. Le tecnologie applicate negli impianti italiani sono molto simili e si basano fondamentalmente su tre fasi di processo:

- 1) Frantumazione della batteria e separazione dei componenti che sono:
 - a) Piombo metallico in pezzatura (poli, griglie)
 - b) Polveri di piombo ossido e solfato ("pastello")
 - c) Plastiche alcune direttamente riciclabili, altre no
 - d) Elettrolita solforico (da neutralizzare)
- 2) Fusione di griglie e paste al forno rotativo corto, con relativa produzione di:
 - a) Piombo grezzo (o "d'opera")
 - b) Scorie piombose
- 3) Raffinazione del piombo d'opera trasformato in piombo "dolce" (raffinato) e leghe

Gli impianti dei riciclatori sono generalmente tutti attrezzati per effettuare tutte e tre le fasi sopra dette, ma d'altra parte ci sono fondati motivi per valutare, in alternativa alla rifusione in forno rotativo, la convenienza di conferire alcuni prodotti intermedi (il "pastello") al ciclo primario del piombo (per es. all'impianto Kivcet di Porto Vesme) come da tempo ha fatto EniRisorse ed ora EcoBat, con notevoli benefici anche sull'impatto ambientale dell'impianto di piombo secondario.

3.3.3 Metodi di trattamento del rottame

Prima di passare ad esaminare i metodi di trattamento del rottame è opportuno soffermarci brevemente sui problemi posti dal recupero del contenuto ferroso di due tipologie particolari di rifiuti: i cosiddetti "beni durevoli" e gli impianti industriali dismessi [3]. I beni durevoli (art. 44 del D.Lgs. 22/97) sono costituiti dagli elettrodomestici quali: frigoriferi, lavatrici, lavastoviglie, ecc. Tali prodotti richiedono una bonifica preliminare (simile per certi versi a quella a cui sono sottoposti gli autoveicoli) al fine di separare quelle componenti e materiali che non solo non risultano utilizzabili nel ciclo del rottame, ma che risultano pericolosi per l'ambiente (ozono stratosferico). In particolare i frigoriferi, i congelatori ed i sistemi di condizionamento sono dotati di circuiti contenenti i clorofluorocarboni e di isolamenti in schiuma poliuretanic. Per queste apparecchiature sono stati sviluppati appositi impianti di frantumazione, che operano in ciclo chiuso e permettono l'aspirazione ed il recupero dei fluorocarburi mediante assorbimento su carboni attivi e successivo desorbimento e condensazione. Per quanto riguarda in particolare i frigoriferi è stato stipulato un accordo di programma tra i Ministeri Ambiente ed Industria, l'ANCI e Cispel - Federambiente, per la realizzazione di 12 piattaforme di recupero, diffuse su tutto il territorio nazionale. Nell'impossibilità di poter utilizzare i rottami tal quali, la prima operazione che si deve compiere è la frantumazione. I rottami devono inoltre avere determinate caratteristiche chimiche, dettagliatamente fissate in relazione alle esigenze delle fonderie; in linea di massima devono essere separati sia i metalli non ferrosi che gli elementi non metallici che possono ostacolare il processo metallurgico e/o modificare le proprietà del prodotto finale (S, P, Cu, Sn...). La separazione delle particelle solide, che si ottengono con la frantumazione, può essere realizzata attraverso vari trattamenti: differenze di densità, dimensioni, forme, colori, proprietà magnetiche o elettriche orientano verso un procedimento piuttosto che verso un altro. In particolare la separazione può essere effettuata sulla base della dimensione delle particelle, della densità, delle proprietà magnetiche, delle proprietà elettriche e delle proprietà chimiche superficiali.

Selezione sulla base delle dimensioni

Il processo di selezione più semplice e diretto è la vagliatura o screening [9] che serve a dividere in due o più classi di pezzatura i frammenti di materiale incoerente in base alle dimensioni. Il vaglio presenta un telaio costituito da una rete metallica o da una lamiera perforata. Le dimensioni e la forma delle maglie o dei fori determinano la separazione degli elementi che passano attraverso il vaglio da quelli che ne sono trattenuti. Con frammenti di forma molto irregolare, il passaggio attraverso il vaglio dipende anche dalla posizione con cui essi si presentano davanti alle aperture. Esistono vagli a uno o più telai sovrapposti dotati di moto vibratorio, detti vibrovagli, in cui il telaio posto più in alto ha le maglie più larghe e ognuno dei telai sottostanti trattiene e scarica con opportuni dispositivi una frazione della carica complessiva. Si usano, an-

che, vagli rotativi in forma di cilindri di lamiera che, in sezioni successive, presentano aperture di dimensioni crescenti. Industrialmente è diffuso il vaglio *grizzly* [10], che è costituito da una serie di barre, in acciaio al manganese per aumentare la resistenza all'usura, opportunamente distanziate tra loro. Il vaglio è mantenuto fisso, orizzontale o inclinato di 20-50° sull'orizzontale, oppure è montato su eccentrici che lo fanno vibrare.

Selezione sulla base della densità

I metodi gravimetrici realizzano la separazione fra i componenti di una miscela solida in base al loro diverso peso specifico. Nel *tabling*, in cui contano anche, sia pure in minor misura, la forma e le dimensioni delle particelle, la separazione interessa la sospensione che viene caricata all'estremità più alta di un tavolo di dimensioni massime pari a 2-5 m², soggetto a vibrazioni asimmetriche di 5 Hz di frequenza e 1-2 cm di ampiezza [11]. La diversa velocità di caduta assicura un'efficace separazione dei componenti il miscuglio solido, i quali potranno raccogliersi in differenti punti del piano. Il *tabling* può essere realizzato sia ad umido che a secco. Esistono, infatti, anche tavoli costituiti da un piano poroso attraverso il quale fuoriesce un flusso d'aria che garantisce il moto delle particelle. Nel *jigging*, una corrente liquida pulsante fluisce attraverso il letto di particelle sostenuto da una griglia. Il moto alternativo del liquido dal basso verso l'alto e viceversa determina la stratificazione del prodotto più pesante sul fondo e la raccolta della frazione più leggera in alto. La *classificazione* permette la suddivisione di una miscela solido/liquido in due frazioni: una, a più alto tenore di solido, parzialmente sgrondata di liquido e una, formata dalla frazione più fine, dispersa nella maggior parte del liquido. Il trattamento si esegue in classificatori, che possono suddividersi in tre categorie: non meccanici, meccanici, idraulici. I primi due tipi differiscono tra di loro solo per il modo con cui realizzano la rimozione della frazione grossolana del solido. I classificatori più diffusi, tra quelli che realizzano meccanicamente lo scarico e la sgrondatura del prodotto grossolano, sono quelli a draga, a rastrello o a spirale. Essi basano il loro funzionamento sull'effetto della gravità.

Nei classificatori idraulici, il meccanismo della separazione è differente dato che la sedimentazione del solido è ostacolata da un liquido ausiliario alimentato dal basso; la carica è alimentata dall'alto. Il risultato è quello di avere più particelle in sospensione, il che si traduce in un'apparente maggiore densità del liquido: in tal modo la separazione è basata più sulla densità che sulle dimensioni. Classificatori privi di dispositivi meccanici sono i coni e gli idrocycloni. Di impiego più recente è l'*heavy media separation* (hms) [9], con cui la separazione viene realizzata tramite la dispersione delle particelle solide in un liquido avente peso specifico intermedio tra quello dei due prodotti. Ciò causa il galleggiamento delle particelle più leggere e l'affondamento di quelle più pesanti. I liquidi generalmente usati per l'hms sono riportati in Tabella 3.3.3.

Tabella 3.3.3

Prodotti usati nel heavy media separation [3]

Componenti	Densità (g/cm ³)	Componenti	Densità (g/cm ³)
Ioduro di metilene	3,33	dibromuro di metilene	2,17
Tetrabromoetano	2,96	clorobromuro di metilene	1,92
Bromoformio	2,89	pentacloroetano	1,67
Tribromoetano	2,61	tetracloruro di carbonio	1,59
Bromuro di metilene	2,48	tricloroetilene	1,46

Una separazione più spinta di quella ottenibile con il liquido (o con una miscela di liquidi di diverso peso specifico) si può avere con un mezzo denso, formato da una sospensione di solidi ad alta densità e finemente suddivisi. Tra i vari tipi di solidi utilizzabili si preferiscono quelli a comportamento magnetico (magnetite, Fe-Si) perché uniscono un'alta resistenza all'attrito e una grande facilità di recupero tramite metodi magnetici ad un'elevata densità.

Selezione in base a proprietà chimiche superficiali

Uno dei processi di concentrazione più largamente utilizzati è la flottazione. La *flottazione* si effettua su miscele di sostanze solide per arricchirle in un componente o allo scopo di separare un determinato costituente. Basato sulle proprietà che ha la superficie libera dell'acqua di comportarsi, grazie all'energia di tensione superficiale, come una sorta di pellicola sottile e resistente, il trattamento viene realizzato sospendendo il miscuglio solido in un liquido e provocando in esso, per agitazione o per insufflazione di aria o tramite altri sistemi, la formazione di bolle. In seguito a fenomeni di tensione superficiale, generalmente esaltati dall'aggiunta di opportune sostanze dette collettori, alcuni componenti (idrofobi) risultano non bagnabili e aderiscono alle bolle di gas dalle quali vengono trascinate alla superficie e trattenuti dalle sostanze schiumogene, mentre gli altri (idrofili) rimangono sul fondo e vengono scaricati. La schiuma viene allontanata dalla cella di flottazione e lavata con getti d'acqua. La carica deve essere previamente macinata fino a renderla perfettamente omogenea e di dimensioni tali da poter essere sollevata dalle bolle. In alcuni casi affinché il collettore possa aderire alla superficie del solido occorre l'azione di altre sostanze, dette attivatori; viceversa, si impiegano deprimenti per evitare il trascinamento nella schiuma di componenti non desiderati. Tra le sostanze schiumogene la più usata è a base di olio di pino. Le quantità dei diversi agenti usate nella pratica sono molto modeste, dell'ordine del centinaio di grammi per tonnellata di solido da trattare [11]. Le apparecchiature utilizzate per la realizzazione dell'operazione sono le celle di flottazione, di solito utilizzate in serie per una più efficace separazione. Esse possono essere ad agitazione meccanica o di tipo pneumatico.

Selezione sulla base di proprietà magnetiche

La separazione magnetica permette di separare dalla miscela solida le particelle di materiali ferromagnetici (Fe, Ni, Co) grazie all'attrazione che questi subiscono da parte di un campo magnetico (H) prodotto da un elettromagnete. Il moto del solido di natura magnetica viene rallentato passando attraverso H fino ad esserne trattenuto. I separatori possono lavorare tanto a umido quanto a secco. Quando nel materiale da separare sono contenute particelle molto piccole, che potrebbero agglomerarsi le une alle altre a scapito della qualità della separazione, è preferibile bagnare il materiale a scopo preventivo. Uno dei più diffusi separatori magnetici a secco è quello a nastri [11]. Due nastri trasportatori, sfalsati sull'orizzontale, sono disposti in parallelo, uno sopra l'altro. Quello inferiore trasporta uno strato sottile di solido, che, passando sotto l'altro, subisce l'azione del campo magnetico: dal nastro superiore viene scaricata la parte magnetica e da quello sottostante la frazione rimanente. Il magnete presenta polarità alternate per rimuovere più efficacemente le impurezze aderenti al materiale magnetico. Per una buona separazione la carica deve essere alimentata in forma di strato sottile, in modo che tutte le particelle siano soggette ad un campo uniforme, e tale che i diversi frammenti abbiano una certa libertà di movimento.

Selezione sulla base di proprietà elettriche

La separazione elettrostatica è basata sull'attrazione o repulsione che subiscono le particelle elettricamente cariche in presenza di un campo elettrico. Si utilizzano campi elettrici generati da tensioni dell'ordine di 20-40 kV [9]. L'apparecchiatura più semplice è quella in cui il materiale viene introdotto tramite una piastra (elettricamente messa a terra) al di sotto di un elettrodo ad alto voltaggio. Le particelle capaci di assumere una carica indotta dalla piastra sono attratte dall'elettrodo e la loro traiettoria è deviata rispetto a quella delle particelle non conduttive.

Infine, si possono ricordare i metodi fotometrici, industrialmente poco diffusi, i quali si basano sulle differenze nelle proprietà ottiche delle particelle di una miscela solida. Tali differenze includono colore, riflessione della luce, opacità, fluorescenza indotta da raggi X o ultravioletti.

3.4 BILANCIO DI MATERIA ED ENERGIA

Prima di passare ad un esame delle diverse problematiche ambientali poste dalle acciaierie ad arco elettrico, può risultare utile partire da una schematizzazione, riportata in figura 3.7, che sintetizzi ed integri quanto presentato in precedenza, e dia un'indicazione quantitativa dei diversi fattori che contribuiscono al bilancio di massa e di energia complessiva, secondo quanto riportato in Tabella 3.4.1. I dati sopra riportati sono tratti da un recente lavoro dell'European IPPC Bureau, che verrà più volte richiamato nel prosieguo, e sono dunque da considerare come sicuramente rappresentativi della situazione europea nel suo complesso, ma solo come una prima, sia pur significativa, approssimazione del caso italiano.

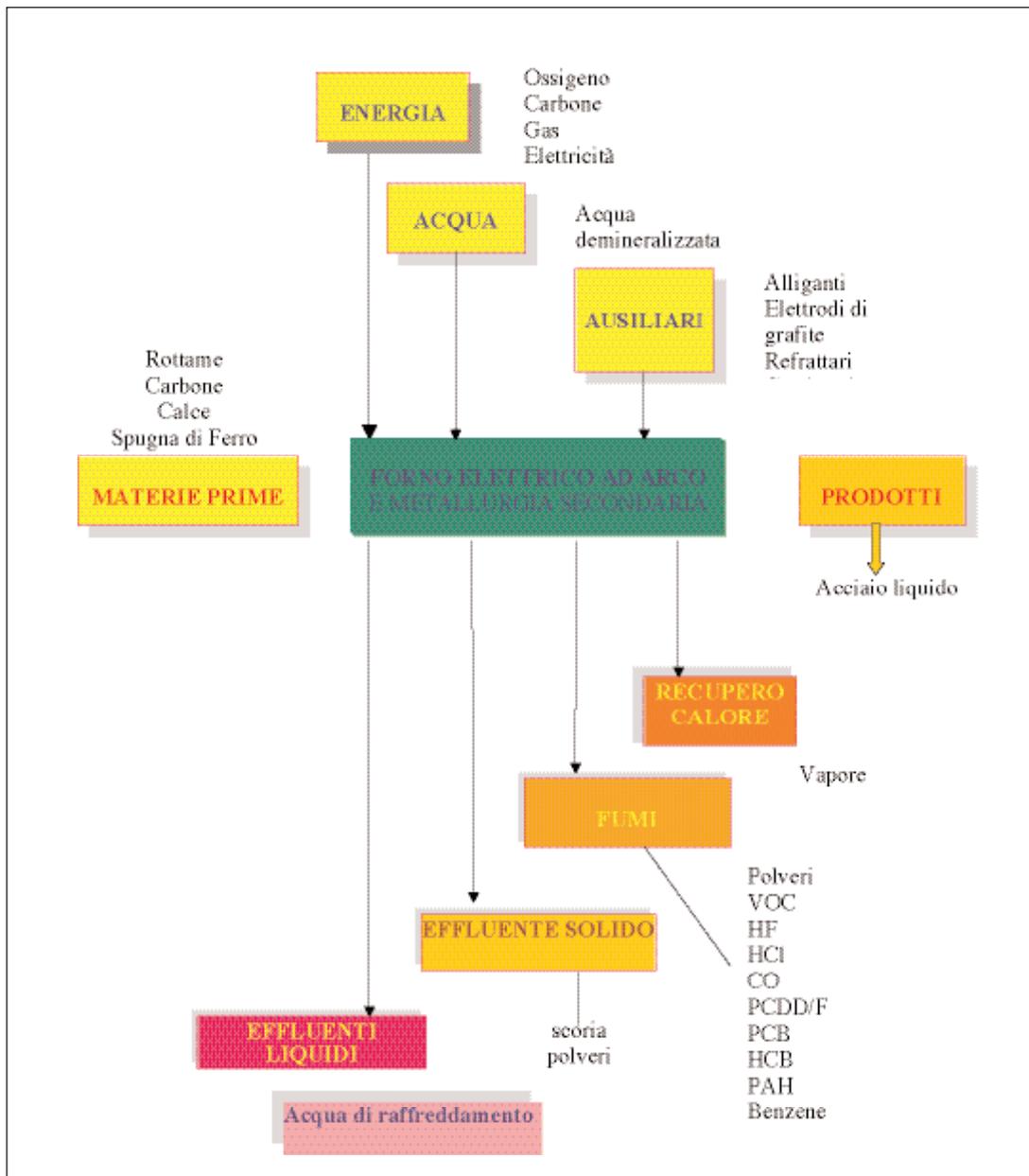


Fig. 3.7 - Schema delle principali correnti in una acciaieria elettrica

Tabella 3.4.1

Dati relativi a correnti Input/Output in acciaierie elettriche

INGRESSO			USCITA		
Materie Prime			Prodotti		
Rottami	Kg/t	1080-1130	Acciaio liquido	kg	1000
Calce	Kg/t	30-80	Emissioni		
Carbone	Kg/t	13-15	Polveri	g/t	1-780 ³
Elettrodi di grafite	Kg/t	1,5-4,5	Hg	mg/t	6-3350
Refrattari	Kg/t	1,9-25,1	Pb	mg/t	12-2700
Metallo liquido ⁸	Kg/t		Cr	mg/t	6-1900
DRI ⁹	Kg/t		Ni	mg/t	1-1100
Ghisa ²	Kg/t		Zn	mg/t	210-34000
			Cd	mg/t	< 1-54
			Cu	mg/t	< 1-342
Energia			HF	mg/t	230-2900
Energia totale	MJ/t	2300-2700	HCl	mg/t	600-7000
Elettricità	MJ/t	1250-1800	SO ₂	g/t	17-90
Ossigeno	m ³ /t	24-47	NO _x	g/t	85-170
			CO	g/t	530-2800
			TOC	gC/t	12-100
Acqua		Circuito di raffred. nto a ciclo chiuso	Benzene	mg/t	200-3150
			Clorobenzene	mg/t	3-37
			PAH	mg/t	2.6-53
			PCB	mg/t	1-920
			PCDD/F	mg l/t	0,07-11,5
			Rifiuti solidi		
			Scoria dal forno	kg/t	100-150
			Scoria dalla siviera	kg/t	10-30
			Polveri	kg/t	10-20
			Refrattari	kg/t	2-8
			Rumore	DB(A)	125-139

⁸ L'alimentazione costituita da acciaio liquido è utilizzata solo in casi particolari in quantità di circa 275 kg/t di acciaio liquido

⁹ DRI e ghisa sono utilizzati solo in casi particolari

³ Il valore medio e la deviazione standard per l'emissione di polveri primarie e secondarie di 38 impianti è 124±16 g/t di acciaio liquido

3.5 L'IMPATTO AMBIENTALE

Dal punto di vista dell'impatto ambientale, un'acciaiera elettrica si contraddistingue per il tipo di rifiuti che produce i quali possono essere raggruppati in tre grosse categorie:

- 1) Scorie;
- 2) Polveri;
- 3) Rumore.

3.5.1 Le polveri

Abbiamo visto, al paragrafo 2.4.1, quale sia la produzione di scorie in un'acciaiera elettrica, quale la loro classificazione secondo il D. Lgs. 22/97 e come vengono smaltite. Esse non sembrano costituire un problema, dal punto di vista ambientale. Diversamente vanno le cose quando si passa a considerare le polveri. Di queste abbiamo già detto al paragrafo 2.4.2 dal punto di vista delle quantità prodotte e degli elementi o composti di cui sono costituite. Ne parleremo, ora, dal punto di vista del loro impatto ambientale. Diciamo subito che sono le polveri il vero e, forse, unico problema delle acciaierie elettriche. Abbiamo detto che, in genere, si producono 10-20 kg di polveri per tonnellata di acciaio prodotto, il che farebbe stimare in circa 280.000 t/anno la loro produzione. In queste polveri c'è di tutto, spesso in quantitativi eccezionali, come per il ferro, lo zinco, il piombo, il nichel, il cromo etc. Un ulteriore problema, attinente alla pericolosità delle polveri, deriva dall'oramai diffusamente accertata presenza nelle stesse di diossine/furani (v. § 3.5.2). Il più volte citato studio dell'European IPPC Bureau fornisce come fattore di emissione l'intervallo 0,07-11,5 [mg l - TEQ/t], tale stima deriva da misure effettuate in 8 impianti svedesi, 4 tedeschi ed 1 danese. La situazione confusa, delineata in precedenza, potrebbe essere resa più complessa dalla lettura del D.M. 12/6/2002, n. 161, relativo all'individuazione dei rifiuti pericolosi sottoposti alle procedure semplificate di recupero ove al punto 1.1 Rifiuti costituiti da ossidi di metalli non ferrosi [Zn (100503) "polveri da gas effluenti da camino"(100505) "rifiuti solidi derivanti dal trattamento fumi, Pb (100404) "polveri da gas di combustione" (100405) "altre polveri e particolato" (100406) "rifiuti solidi prodotti dal trattamento fumi" ...], si indica esplicitamente la provenienza da "impianti di abbattimento fumi di fonderia dei cubilotti" e si prescrive il recupero di Zn, ecc. mediante cicli termici, idro-metallurgici ed elettrochimici previo eventuale lavaggio chimico fisico. Il D.M. 161/2002 cataloga in maniera puntuale le polveri. Ovviamente non si intende qui entrare nel merito, né del resto lo si potrebbe, di una questione giuridica estremamente complessa sulla quale si stanno esercitando autorevoli commentatori, ma sicuramente si possono richiamare una serie di evidenze che consentano una presa d'atto della realtà oggettiva che si sta esaminando. Si intende, a tal fine, portare il problema della "pericolosità" fuori dall'ambito giuridico per ricondurlo a quello medico-sanita-

rio (più specificatamente quello della Medicina del Lavoro), sicuramente egualmente pertinente e, probabilmente, in grado di fornire una guida più certa nella lettura ed interpretazione della normativa italiana ed europea. Un possibile punto di partenza, per tale tentativo, ci può essere fornito da una lettura attenta della sentenza della Corte di Appello Torino (Sez. IV, 11 Marzo 1997) [citata G. Amendola in "La nozione di rifiuto pericoloso dopo le modifiche del D.Lgs. 389/97" in Ambiente e Sicurezza sul Lavoro n.1 Gennaio 1998] là dove si evidenzia:

"Sotto un profilo medico-igienico le modifiche delle formule normative non possono mutare la realtà delle acquisizioni scientifiche: ciò che era stato riconosciuto non tollerabile, a tutela della salute, una volta superata una certa soglia di concentrazioni, non può certamente dirsi oggi irrilevante per l'ambiente solo perché sono mutati alcuni concetti giuridici nel diritto positivo. Ritiene, dunque, la Corte che la valutazione di non accettabilità certificata dai risultati delle analisi effettuate secondo i parametri validi sotto il regime normativo oggi abrogato valgano tuttora a dimostrare la sostanziale pericolosità dei rifiuti analizzati in conseguenza della presenza, in essi, di caratteristiche che l'allegato III alla direttiva CEE citata prende in considerazione sotto i profili della tossicità e della nocività. Del resto, a riprova della fondatezza di questa conclusione vale osservare che, più in generale le presenze di rame e piombo nei residui comportano la loro classificazione come "rifiuti pericolosi", ai sensi dell'allegato D, in tutti i casi in cui, notoriamente, la loro presenza percentuale è consistente e significativa....."

In accordo con tale impostazione, si possono qui richiamare i dati, già presentati nel capitolo 2, relativi alla composizione media delle polveri limitatamente a solo alcuni dei metalli presenti:

elemento	%
Pb	2 - 7
Zn	18 - 35
Cd	0,03 - 0,1
Cu	0,2 - 0,5

Per quanto riguarda specificamente la situazione italiana le concentrazioni medie dello Zn si situano nell'intervallo 20 - 30%, e quelle del Piombo nell'intervallo 5 - 7% . Studi recenti condotti dall'Azienda Sanitaria Locale di Brescia, sotto la direzione del Dott. Carasi, in collaborazione con il PMIP di Milano (Prof. Cavallaro), basati sui risultati di diverse campagne di monitoraggio e campionamento indicano chiaramente la presenza di diossine in concentrazioni dell'ordine di micro grammi/ . Dunque, l'ulteriore presenza di concentrazioni non insignificanti di diossine dovrebbe far ritenere lecita la definizione delle polveri in oggetto come "Tossiche" e "Nocive" nel senso che queste definizioni hanno nella Dir. 91/689/CEE, ossia:

“Tossico”: sostanze e preparati che per inalazione , ingestione o penetrazione cutanea, possono comportare rischi per la salute gravi, acuti o cronici e anche mortali:

“Nocivo”: sostanze e preparati che per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea possono comportare rischi per la salute di gravità limitata.

Come già visto, all’inizio del paragrafo, la precedente legislazione portava a definire le polveri come “T&N” in conseguenza dell’applicazione del criterio analitico, sulla base della sola presenza dei metalli pesanti quali Cd, Pb e Cu. Si può ora tornare alla normativa vigente per verificare la possibilità di applicare alle polveri quanto previsto dalla normativa nazionale e comunitaria. La definizione di rifiuto pericoloso è quella fornita dall’art. 7, ultimo comma, del D.Lgs. 22/97 e successive modificazioni: “sono pericolosi i rifiuti non domestici precisati nell’allegato D”; in relazione a ciò, con il D.Lgs. 389/97 sono state inserite di seguito, nel art. citato, le parole “sulla base degli allegati G, H e I, in attribuzione a quanto disposto dall’art. 1 paragrafo 4 della direttiva 91/689/CEE che definisce come “pericolosi” i rifiuti precisati in un elenco.....basato sugli allegati I e II della presente direttivaTali rifiuti devono possedere almeno una delle caratteristiche elencate nell’allegato III.” L’Allegato I si suddivide in due liste, A e B, nella seconda delle quali si trovano diverse voci che potrebbero corrispondere alle polveri in oggetto:

22. Scorie e/o ceneri

25. Polveri metalliche

27. Liquidi o fanghi contenenti metalli o composti metallici

28. Rifiuti provenienti dal lavaggio di gas (ad esempio polveri di filtri dell’aria, ecc.) salvo quelli previsti ai punti 29, 30, e 31

29. Fanghi provenienti dal lavaggio di gas.

Tali rifiuti potrebbero rientrare tra quelli pericolosi qualora contengano uno qualunque dei costituenti elencati nell’Allegato II, avente, a sua volta, una delle caratteristiche elencate nell’Allegato III. Nell’Allegato II sono enumerati:

C₆ composti del Cu

C₇ composti dello Zn

C₁₁ composti del Cd

C₁₈ composti del Pb

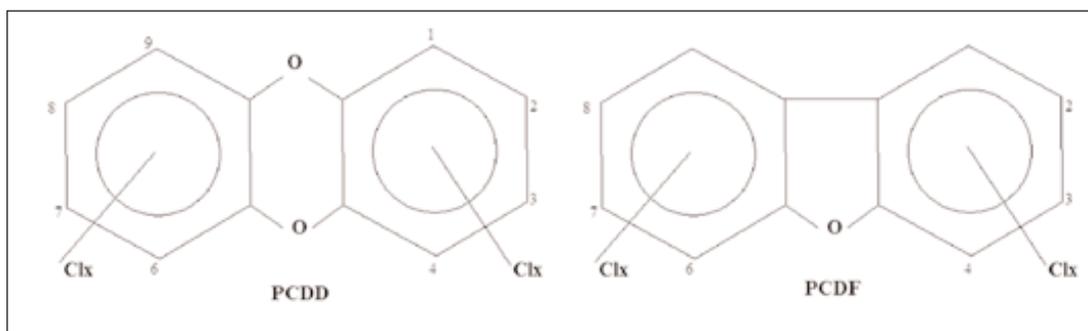
L’Allegato III individua le caratteristiche di pericolo per i rifiuti che, nel caso in esame, sono sicuramente quelle:

H5 “Nocivo”: sostanze e preparati che per inalazione, ingestione o penetrazione cutanea possono comportare rischi per la salute di gravità limitata;

H6 "Tossico": sostanze e preparati che per inalazione , ingestione o penetrazione cutanea, possono comportare rischi per la salute gravi, acuti o cronici e anche mortali.

3.5.2 Diossine e furani

Il termine "diossina" è spesso usato per indicare una famiglia di composti caratterizzati da due anelli aromatici interconnessi da atomi di ossigeno. Nel caso dei PCDDs gli anelli sono uniti da due atomi di ossigeno, mentre nei PCDD/F manca uno degli atomi di ossigeno. I PCDD/F si formano come sottoprodotti in numerosi processi chimici, nonché in quasi tutti i processi di combustione in presenza di (composti) precursori contenenti carbonio, ossigeno, idrogeno ed alogeni.



In figura è riportata la formula di struttura base di PCDD e PCDF insieme con i numeri che indicano le possibili posizioni sull'anello benzenico di cloro e altri alogeni.

Tabella 3.5.1

Fattori di tossicità equivalente in diversi sistemi

MODELLO	Eadon USA Eadon-TEQ	Northern System N-TEQ	NATO/CCMS I-TEQ
2,3,7,8-Cl ₄ DD	1	1	1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	1	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	0,033	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	0,033	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	0,033	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	0	0,01	0,01
OCDD/Cl ₈ DD			0,001
2,3,7,8-Cl ₄ DF	0,33	0,1	0,1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	0,33	0,01	0,05
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	0,33	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	0,011	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	0,011	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	0,011	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF	0,011	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	0	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DF	0	0,001	0,001
OCDF/Cl ₈ DF	0	0,001	0,001

Poiché l'uomo è in genere esposto a miscele di vari PCDD e PCDF, per stabilire l'effetto tossico di tali composti sono stati definiti dei "fattori di tossicità equivalente". Quindi la tossicità di una miscela di PCDD e PCDF, relativa al composto più tossico (2,3,7,8-TCDD), può essere espressa moltiplicando le concentrazioni di ciascun composto per il suo corrispondente fattore di tossicità equivalente. In tabella 3.5.1 sono riportati i fattori di tossicità equivalente adottati in vari sistemi: di questi lo schema NATO/CCMS è quello adottato internazionalmente. Anche la Dir. 94/67/CE del 16 dicembre 1994, che stabilisce come limite di emissione di diossine e furani il valore di 0.1 mg/m³, adotta tali valori.

Aspetti tossicologici di PCDD/F

Pochi composti tra le 75 diossine e i 135 furani sono stati studiati in grande dettaglio. Studi approfonditi sono in particolare stati condotti sul composto più tossico cioè sul 2,3,7,8-TCDD [14]. Le osservazioni condotte dopo vari incidenti non hanno consentito di stabilire valori di soglia in quanto è difficile a posteriori ricostruire l'esposizione individuale a diossine e furani e in quanto nella gran parte dei casi erano coinvolte miscele di sostanze. Studi epidemiologici a lungo termine puntano a stabilire l'effetto

dei PCDD/F nel promuovere l'insorgere di tumori: ciò dipende dalla durata dell'esposizione, dalla dose e dall'isomero in oggetto. Studi epidemiologici condotti a Seveso ed in Vietnam non hanno chiaramente evidenziato un effetto teratogeno sugli uomini. Studi su gruppi esposti a miscele contenenti TCDD hanno messo in evidenza un aumento nella velocità di crescita dei tumori così come l'incidenza di tumori polmonari e sarcomi. Poiché però non sono disponibili relazioni dose effetto nell'uomo, è necessario utilizzare dati derivanti da esperimenti su animali. In Germania è stata stabilita come assunzione ammissibile di diossine e furani un valore di 1-10 pg I-TEQ/kg di peso corporeo, mentre molti esperti sono concordi nel porre come limite 1 pg I-TEQ/kg di peso corporeo; negli USA in seguito ad una ricerca per la valutazione degli effetti cancerogeni dei PCDD/F ha stabilito come limite 0.01 pg I-TEQ/kg di peso corporeo.

Emissione di PCDD/F da parte di acciaierie elettriche

I fattori di emissione di diossine delle acciaierie elettriche europee sono state ottenute o mediante misure (Svizzera, Germania, Paesi Bassi e Svezia) o mediante adozione di dati di letteratura (Belgio, Regno Unito). I fattori di emissione per le acciaierie elettriche dipendono dalle condizioni operative: ad esempio effettuando il preriscaldamento della carica l'emissione di diossina risulta 5 volte maggiore (Tabella 3.5.2 – risultati tedeschi). Volendo valutare le emissioni di PCDD/F nei vari paesi europei, assumendo come fattore di emissione tipico 1 mg I-TEQ/t e come fattori minimo e massimo rispettivamente 0.2 e 5, si ottengono per i vari paesi i valori riportati in tabella 3.5.3. In Italia il problema delle emissioni di diossina da parte delle acciaierie elettriche non è ancora stato affrontato in modo approfondito. Soltanto nell'area di Brescia l'Azienda Sanitaria Locale ha monitorato le emissioni da alcune attività fusorie di rottami ferrosi. Tale monitoraggio è stato condotto non solo effettuando analisi su campioni presi all'interno degli stabilimenti, ma anche analizzando campioni di terreno prelevati sistematicamente in corrispondenza dei nodi di una griglia tracciata sull'area circostante. I risultati di tale ricerca hanno mostrato che:

- nelle aree esterne agli stabilimenti, controllati con un metodo di screening comprendente 72 punti di campionamento, non è stata rilevata la presenza di PCDD, PCDF e PCB,
- negli effluenti gassosi depurati provenienti dai sistemi di abbattimento si è visto che non sono presenti PCDD, PCDF e PCB in concentrazioni significative,
- nelle polveri captate dai sistemi di abbattimento è stata evidenziata la presenza di PCDD, PCDF e PCB in quantità di qualche microgrammo per chilo (Tabella 3.5.4),

Tabella 3.5.2

Fattori di emissione di PCDD/F in acciaierie elettriche europee

	Concentrazione negli effluenti gassosi ($\mu\text{g I-TEQ}/\text{m}^3$)			Fattori di emissione ($\mu\text{g}/\text{t}$)			Note
	tipico	minimo	massimo	tipico	minimo	massimo	
B				5	0	50	Fattori di emissione stimati da NL e S
CH				5,7			
D	0,046	0,01	0,26	0,3	0,1	1,8	Con preriscaldamento rottame fino a 9,2 ng I-TEQ/ m^3
NL				4,3			
S		0,1	1	1,31	0,2	8,6	
UK				2,65	0,7	10	Basati su dati di letteratura

Tabella 3.5.3

Paragone tra le emissioni stimate ($\text{g I-TEQ}/\text{a}$) di PCDD/F per acciaierie elettriche.

	Emissioni stimate				Valori combinati
	Tipico	Minimo	Massimo		
A		0,4	0,1	2,2	0,4
B	6,4	1,7	0,3	8,3	6,4
CH	8	0,8	0,2	4,0	8,0
D	2,4	8,9	1,8	44,5	2,4
DK		0,6	0,1	3,1	0,6
E	13,2	13,6	2,7	68,2	13,2
F		6,1	1,2	30,7	6,1
GR		0,9	0,2	4,5	0,9
I		26,1	5,2	130,6	26,1
IRL		0,3	0,1	1,3	0,3
L	2,4	0,4	0,1	2,2	2,4
N		0,5	0,1	2,3	0,5
NL	1,3	6,2	1,2	30,9	1,3
P		0,7	0,1	3,6	0,7
S	2,4	1,8	0,4	8,9	2,4
SF		0,7	0,1	3,5	0,7
UK	10,9	4,4	0,9	22,0	10,9
Totale	47,1	74,1	14,8	370,7	83,4

➤ nelle aree interne controllate è stata in alcuni casi riscontrata la presenza di dette sostanze chimiche in quantità relativamente contenute (Tabella 3.5.5) nelle polveri sedimentate, le quantità risultano però tali da comportare interventi di controllo al fine di prevenire rischi per la salute dei lavoratori esposti.

Tabella 3.5.4

Contenuto di PCDD, PCDF e PCB nelle polveri EAF

	PCDD + PCDF		PCB
	(mg/kg)	C_e/C_l	(mg/kg)
Polveri EAF	1,63 E+01	$2,93 \cdot 10^{-1}$	0,01

Tabella 3.5.5

Misure di PCDD/F in acciaieria elettrica

	PCDD+PCDF (TEQ) ngE/m ²	Valori limite ngE/m ²
Zona platea forno fusore	2,78	75 pareti esterne 25 pareti interne
Zona rifacimento paniere	1,50	75 pareti esterne 25 pareti interne
Zona rifacimento lingottiere	3,67	75 pareti esterne 25 pareti interne
Esterno capannone	0,79	75 pareti esterne 25 pareti interne
Zona deposito rottami e carri	225,91	75 pareti esterne 25 pareti interne

3.5.3 Controllo delle emissioni di PCDD/F

Come per altri inquinanti la riduzione di immissione di PCDD/PCDF nell'ambiente è realizzata in due fasi. Un primo passo è quello di prevenire la formazione di tali inquinanti durante il processo di produzione; ciò può essere realizzato:

- Sostituendo sostanze o additivi
- Modificando operazioni condotte nell'impianto
- Modificando l'impianto.

Misure secondarie adottabili sono invece l'installazione di apparecchiature che in grado di separare gli inquinanti dai flussi in cui sono presenti. Generalmente per ridurre la concentrazione di PCDD/F al di sotto di 0.1 mg/l-TEQ/m³ è necessario adottare tanto le misure primaria che le secondarie.

Misure primarie

Le cause che determinano l'emissione di PCDD/PCDF sono l'introduzione di materie prime contenenti composti, quali sostanze clorate, in grado di formare PCDD/PCDF che successivamente lasciano l'impianto come emissioni o la formazione da precursori quali clorobenzene o clorofenoli. Nel caso in cui non sia possibile sostituire le materie prime sarà necessario distruggere i PCDD/PCDF o i loro precursori. Per distruggere i PCDD/PCDF che entrano nella camera di combustione devono essere ottimizzati i parametri temperatura, tempo di permanenza, concentrazione dell'ossigeno e turbolenza. Prove condotte hanno mostrato che è possibile distruggere circa il 90% delle diossine a temperatura di 800°C e con un tempo di permanenza di 1.5 secondi. All'aumentare della temperatura il tempo di permanenza richiesto diminuisce; poiché però all'aumentare di T aumenta la viscosità cinematica e dunque diminuisce la turbolenza del gas è necessario determinare la temperatura ottimale per un dato tempo di permanenza. È importante inoltre evitare nell'impianto una nuova sintesi dei composti in oggetto: ciò è possibile raffreddando i gas il più rapidamente possibile da 500 a 200°C. La riduzione dei PCDD/PCDF può essere ottenuta riducendo quanto più possibile il carbonio: nei processi di combustione è dunque richiesta una bassa concentrazione di monossido di carbonio e un basso contenuto di particelle di carbonio.

Misure secondarie

È possibile rimuovere da una corrente PCDD/PCDF legati a particelle utilizzando collettori di polveri: a temperature inferiori a 200°C la loro raccolta prevale sulla sintesi di tali composti organici. Torri di assorbimento seguite da precipitatori elettrostatici o da filtri sono stati in uso per molti anni per ridurre, a valle degli inceneritori, l'emissione di PCDD/PCDF. In particolare è stato visto che l'utilizzo di filtri al posto di precipitatori elettrostatici accresce il tempo di permanenza del gas che deve attraversare lo strato di polveri formatosi sul tessuto del filtro portando il rendimento di raccolta dei PCDD/PCDF a circa il 97% I-TEQ. L'utilizzo di scrubber fornisce un basso rendimento di separazione di diossine e furani a causa della bassa solubilità di tali composti in soluzioni acquose: solo con l'aggiunta di coke attivato al fluido di lavaggio è possibile raggiungere rendimenti di separazione dell'ordine del 50%. Assorbenti contenenti carbonio, quali coke attivato, possono essere utilizzati per la separazione di PCDD/PCDF anche a temperature di circa 120°C a causa della bassa pressione di vapore di diossine e furani che consente l'assorbimento a tali temperature. Poiché l'uso di materiali assorbenti contenenti carbonio richiede misure di protezione particolari si possono utilizzare per l'assorbimento zeoliti sia naturali che artificiali. Le zeoliti, costituite da alluminosilicati i cui micropori sono adatti all'assorbimento di alcune molecole di gas, sono utilizzate in alcuni impianti di incenerimento e permettono di ottenere rendimenti nell'assorbimento di circa il 90%. In un gran numero di inceneritori europei tuttavia per il trattamento dei gas esausti si utilizza un processo basato sulla

iniezione di coke finemente granulato, misciato con calce o materiale inerte allo scopo di smaltire il calore sviluppato dalle reazioni esotermiche di assorbimento: con tale processo il rendimento di separazione di PCDD/PCDF è di circa il 99% su una corrente che ne contiene mediamente 6 ng I-TEQ/m³. Il processo di assorbimento può anche essere realizzato in un reattore a letto fluidizzato: il gas passa in questo caso attraverso una griglia posta sul fondo del reattore e forma un letto fluidizzato di coke misciato anche in questo caso con calce alla temperatura di 100-120°C circa. Il materiale assorbente è separato dalla corrente gassosa in un ciclone o in un filtro e quindi ricircolato nel reattore. L'assorbimento può anche essere realizzato in reattori a letto fisso o mobile in cui il letto di coke finemente granulato si muove lentamente dal fondo alla sommità del reattore mentre il gas fluisce in direzione ortogonale od opposta a quella in cui si muove il coke. In questo caso il rendimento di separazione dei PCDD/PCDF è superiore al 99.98% (Tabella 3.5.6).

Tabella 3.5.6

Rendimenti di separazione di PCDD/F (riferito a I-TEQ)

Processo di separazione	Materiale assorbente o adsorbente	Rendimento di separazione
Collettore polveri	Polveri raccolte in un filtro	70%
Scrubber	Coke da carbone bituminoso	50%
Torre di assorbimento più precipitatore elettrostatico	Calce	60%
Processo a letto fluidizzato	Calce più coke da carbone bituminoso in quantità di 500 mg/m ³	90%
Processo catalitico	NH ₃ o H ₂ O ₂	95-99%
Torre di assorbimento più filtro	Calce più coke da carbone bituminoso in quantità di 500 mg/m ³	98%
Assorbimento per iniezione più filtro	Coke da carbone bituminoso (200 mg/m ³)	99%
Processo a letto fluidizzato	Coke da carbone bituminoso (80 mg/m ³)	99.9%
Processo a letto fisso o mobile	Coke di antracite	99.99%
Processo a letto fluidizzato	Zeolite	95%

Un altro metodo per l'eliminazione delle diossine consiste nella decomposizione loro catalitica: essa ha il vantaggio di non creare problemi di smaltimento dei materiali derivanti dal processo. In tabella 3.5.7 sono riportate le caratteristiche e i rendimenti di separazione di PCDD/PCDF ottenibili con i metodi sopra descritti.

Studi condotti al fine di evitare o limitare le emissioni di diossine hanno mostrato che:

- elevate concentrazioni di carbinio e cloro favoriscono la formazione di diossina
- il vapor d'acqua inibisce la formazione di diossina,

-
- Cu, Fe, Zn, Mn e loro ossidi catalizzano la formazione di diossine,
 - iniezione di ammoniaca nella corrente gassosa inibisce la formazione di diossina,
 - carbone attivato può essere utilizzato per desorbire la diossina dalla corrente gassosa.

È stato inoltre trovato che il 20-30% delle diossine è legato alle particelle solide raccolte in corrispondenza dei filtri. Test condotti in acciaierie europee hanno mostrato che la formazione di diossina può essere controllata raffreddando rapidamente i gas nell'intervallo di temperatura in cui ha luogo la formazione di tali composti: raffreddando rapidamente i gas da 800 a 300°C le emissioni di diossina sono limitate a 0.1-0.2 ng/Nm³.

3.5.4 La radioattività

A partire dagli inizi degli anni '90 eventi di contaminazione radioattiva, legati direttamente al ciclo dei rottami, hanno cominciato a verificarsi con una certa frequenza e, comunque, tali da costituire un campanello d'allarme per le autorità competenti. La sequenza di eventi, iniziata nelle aree di Rovello Porro e del bresciano, è culminata, in tempi più recenti, con l'episodio di contaminazione dell'ALFA acciai (Brescia, 1997). Attualmente la casistica relativa al riciclo di rottami, nazionale ed internazionale, consente una più precisa comprensione dell'estensione del fenomeno e delle possibili conseguenze sull'ambiente e sull'uomo. Dati recenti¹⁰, presentati alla Conferenza tenutasi a Brescia nel giugno 1998, segnalano un totale di 53 fusioni incidentali in un periodo di circa 16 anni, 30 delle quali avvenute negli USA e le altre 23 nel resto del mondo; risultano invece molto più numerosi¹¹ i casi di radiocontaminazione (circa 300 eventi nei soli USA) in cui non si è giunti alla fusione della sorgente individuata. I dati forniti da Yusko mostrano che gli isotopi radioattivi più frequentemente presenti sono rispettivamente:

Cesio 137 (pari a circa il 46% dei casi),
Cobalto 60 (30%),
Radio 226 (8%),
Torio (6%),
Americio 241 (5 %);
le industrie maggiormente coinvolte risultano essere quelle :

¹⁰ "Radioactivity in recycling: an international problem" J. G. Yusko Dep. of Environmental Protection, Pennsylvania - USA

¹¹ "Provvedimenti regionali in tema di prevenzione dei rischi di contaminazione dei rottami metallici destinati alla fusione" V. Carreri, A. Anversa della Direzione Generale Sanità della regione Lombardia (Brescia 1998)

dell'acciaio (38 casi, pari a circa il 72%),
dell'alluminio (7 casi, pari al 15%),
dell'oro - rame - piombo (2 eventi ognuna, pari al 4%).

L'attività misurata varia grandemente nei diversi casi passando dalle diverse centinaia di GBq (evento di Auburn Steel, USA) ai 0,074 GBq dell'evento di Austeel Le-mont, USA.

La Normativa¹²

Il campo di applicazione delle norme previste dal Decreto Legislativo del marzo 1995 n. 230 viene individuato, in conformità alle condizioni previste nell'allegato I (richiamato all'art. 1), da due distinte soglie:

la prima, relativa alla quantità totale di radioattività, viene fissata come uguale o superiore, rispettivamente a:

- a) $5 \cdot 10^3$ Bq per radionuclidi del Gruppo 1 di radiotossicità (comprendente, ad esempio, l'Americio 241, il Radio 226, il Torio 227 - 228 - 229 - 230, l'Uranio 233),
- b) $5 \cdot 10^4$ Bq per radionuclidi del Gruppo 2 di radiotossicità (comprendente, ad esempio, il Cobalto 60, lo Stronzio 90, il Cesio 134, il Torio 232 e naturale),
- c) $5 \cdot 10^5$ Bq per radionuclidi del Gruppo 3 di radiotossicità (comprendente, ad esempio, il Cesio 137),
- d) $5 \cdot 10^6$ Bq per radionuclidi del Gruppo 4 di radiotossicità (comprendente, ad esempio, l'Uranio naturale e 235);

mentre la seconda, relativa alla concentrazione di sostanze radioattive, viene fissata come uguale o superiore a 1 Bq/g. Non si rientra nel campo di applicazione della normativa, con i relativi obblighi, se non si verificano contemporaneamente ambedue i limiti sopra indicati. Sempre nell'allegato I, al punto 4 (Particolari attività), si chiarisce che le disposizioni del decreto si applicano, indipendentemente dalle soglie fissate, anche alle attività comportanti il riciclo¹³ di materiali contenenti sostanze radioattive delle installazioni di cui ai Capi VI (Regime autorizzativo per le installazioni e particolari disposizioni per i rifiuti radioattivi) e VII (Impianti). All'art. 157 (Sorveglianza radiometrica su materiali) si indica chiaramente che:

¹² Per la presentazione del quadro normativo si farà essenzialmente riferimento a due interventi tenuti, in occasione del Convegno organizzato a Brescia nel 1995 relativo a "Problemi di radioprotezione connessi con l'importazione di rottami metallici", dal Dott. F. Dobici e dall'Ing. R. Mezzanotte dell'ANPA. Tale quadro, in conseguenza della promulgazione della Direttiva 96/29/Euratom del Consiglio, del 13 Maggio 1996 ed a valle del suo recepimento - non ancora avvenuto nel momento in cui si scrive - nel corpo legislativo italiano, potrà risultare almeno parzialmente modificato

¹³ Ove per riciclo si intende la cessione deliberata dei materiali a soggetti al di fuori dell'esercizio di attività di cui ai predetti Capi VI e VII, al fine del riutilizzo dei materiali stessi, anche attraverso lavorazioni.

1. I soggetti che, a scopo industriale o commerciale, compiono operazioni di fusione di rottami o di altri materiali metallici di risulta sono tenuti ad effettuare una sorveglianza radiometrica sui predetti materiali, al fine di rilevare la presenza in essi di eventuali sorgenti dismesse. Nel caso di ritrovamento si applica quanto disposto dall'art. 25, comma 3.

2. Agli obblighi di cui al comma 1 sono altresì tenuti i soggetti che esercitano attività, a scopo commerciale, comportanti la raccolta ed il deposito dei predetti materiali e rottami. Sono escluse le attività che comportano esclusivamente il trasporto.

Il successivo comma 3 rinvia ad un Decreto applicativo (in corso di elaborazione) in cui saranno stabilite le condizioni di applicabilità dell'art. 157 in maniera indipendente dal verificarsi delle condizioni fissate ai sensi dell'art. 1 e sopra riportate. All'art. 25 (Smarrimento, perdita, ritrovamento di materie radioattive) si specifica:

1. Il detentore, nell'ipotesi di smarrimento o di perdita, per qualsiasi causa, di materie radioattive, comunque confezionate, e di apparecchi contenenti dette materie, deve darne immediatamente comunicazione agli organi del Servizio sanitario nazionale e al Comando provinciale dei vigili del fuoco competenti per territorio, alla più vicina autorità di pubblica sicurezza, al Comando di porto e all'ufficio di sanità marittima, ove di loro competenza, e all'ANPA.

2. Il ritrovamento delle materie e degli apparecchi di cui al comma 1 da parte di chi ha effettuato la comunicazione deve essere immediatamente comunicato alla più vicina autorità di pubblica sicurezza.

3. Il ritrovamento di materie o di apparecchi recanti indicazioni o contrassegni che rendono chiaramente desumibile la presenza di radioattività deve essere comunicato alla più vicina autorità di pubblica sicurezza.

Tuttavia, si deve tenere presente l'obiettivo difficoltà dei controlli legati alla dimensione del problema. L'Italia, com'è stato già detto, ricicla oltre 16 milioni di tonnellate di rottame d'acciaio di cui ben oltre 4 sono importate. Da un punto di vista pratico, ciò vuol dire qualcosa come almeno 150.000 vagoni ferroviari all'anno, od equivalente, di cui almeno 40.000 alle frontiere. Il loro controllo non si presenta agevole, come dimostrano i casi avvenuti in Italia e trattati al successivo § 3.6, anche perché deve essere fatto in continua e senza interruzione del flusso. L'esperienza americana insegna che se si fissa, per il controllo, un livello di soglia leggermente superiore al fondo naturale, c'è il rischio di un allarme spurio continuo che può, infine, portare all'abbandono del controllo stesso, o meglio del suo eventuale approfondimento, lasciando passare tutto in quanto, interrompendo continuamente la catena produttiva per effettuare controlli più specifici ed accurati che rivelano poi l'inconsistenza dell'allarme stesso, si pregiudica la redditività dell'impianto. È accaduto così che si introducesse, alla fine, proprio quella sorgente radioattiva dalla quale ci si voleva proteggere. D'altra parte, una

soglia di controllo troppo elevata può lasciar sfuggire tutti quei casi in cui, come si è detto, la sorgente è adeguatamente schermata. Un suggerimento pratico, anche se può evidentemente coprire il tema solo superficialmente, è quello di mostrare in tutti i luoghi di controllo ed utilizzazione del rottame di ferro, chiare indicazioni di come può presentarsi la sorgente radioattiva in tutte le sue forme di contenimento, ricorrendo, cioè, al controllo visivo. Le figure presentate alla fine di questo paragrafo sono un esempio di alcuni dei contenitori di sorgenti radioattive più comuni e come essi dovrebbero sempre apparire nei luoghi di produzione, in particolare. Il quadro normativo viene poi completato dal comma 3 dell'art. 100 (Significativi incrementi di contaminazione dell'ambiente e di esposizione delle persone) ove si indica che:

Fermo restando quanto disposto dall'articolo 25, le disposizioni previste ai commi 1 e 2 si applicano anche alle installazioni ed alle operazioni di trasporto non soggette alle disposizioni del presente decreto, all'interno o nel corso delle quali l'esercente o il vettore venga a conoscenza di eventi accidentali che coinvolgano materie radioattive, e determinino le situazioni di cui agli stessi commi (riportati di seguito per completezza).

1. Qualora si verifichi, nelle aree all'interno del perimetro di una installazione o nel corso di un'operazione di trasporto, una contaminazione radioattiva non prevista o, comunque, un evento accidentale che comporti un significativo incremento del rischio di esposizione delle persone, l'esercente, ovvero il vettore, richiedendo ove necessario tramite il prefetto competente per territorio l'ausilio delle strutture di protezione civile, deve prendere le misure idonee ad evitare l'aggravamento del rischio.

3. Ove l'evento di cui al comma 1 comporti il rischio di diffusione della contaminazione o comunque di esposizione delle persone all'esterno del perimetro dell'installazione, l'esercente deve darne immediata comunicazione al prefetto e agli organi del servizio sanitario competenti per territorio che in relazione al livello di rischio ne danno comunicazione all'ANPA.

Nell'Allegato IV, del Decreto 230/95, sono riportati i limiti annuali di dose efficace; tali limiti, che rappresentano il risultato di una elaborazione pluridecennale da parte degli esperti della comunità scientifica internazionale, sono rivolti ad assicurare una protezione adeguata alle singole persone ed alla comunità nel suo insieme e sono fissati in:

- 1 mSv/a, per persone del pubblico;
- in 100 mSv in cinque anni consecutivi (ossia 20 mSv per anno), con la condizione che non venga superato il limite di 50 mSv in un anno, per i lavoratori esposti.

La legge prevede però, ai sensi dell'art. 96, comma 5, casi particolari di non applica-

bilità, che nello specifico riguardano:

- le esposizioni accidentali e di emergenza;
- le esposizioni a sorgenti naturali di radiazione.

Il primo caso risulta sufficientemente evidente nel caso di installazioni di tipo nucleare per le quali tali situazioni risultano sufficientemente definite, ma verosimilmente potrebbe non risultare di immediata applicazione nel caso del (ri)ciclo del rottame o, specificatamente, dei forni di fusione.

Il secondo può a sua volta dar luogo ad alcuni equivoci per la situazione in esame in quanto, come si vedrà più avanti, una parte non insignificante degli attuali ritrovamenti di materiali radiocontaminati riguarda proprio "sorgenti naturali". Al punto 2.1 (Definizione di materie radioattive naturali), dell'All. I si indica che:

- ai fini dell'applicazione del presente decreto sono considerate materie radioattive naturali l'Uranio naturale ed il Torio naturale, con i loro prodotti di decadimento.

Nei casi più usuali¹⁴ di contaminazione da "sorgenti naturali" si ritrovano, quasi esclusivamente, isotopi - non in equilibrio - quali il Radio 226 (della famiglia dell'Uranio) con concentrazioni fino 1000 Bq/g ed il Radio 228 (della famiglia del Torio) con concentrazioni molto più basse che, sulla base della definizione riportata, non rientrerebbero nel novero delle materie radioattive naturali. Tali radioisotopi infatti rientrano in quanto previsto dall'all. I (Modalità di applicazione specifiche) al punto 5.1 lettera c), e quindi anche per la loro gestione si rinvia ai decreti attuativi previsti dall'art. 1 punto 2 ma non ancora promulgati. In attesa di tali decreti, si ritiene che la presenza di sorgenti naturali comporti gli adempimenti di legge qualora ricorrano le condizioni di cui al punto 3.2 dell'all I: ossia quando la presenza di sostanze radioattive sia superiore all'1 per cento in peso di Uranio e/o Torio. Un ulteriore aspetto della problematica in oggetto è la definizione dei parametri radiometrici per i quali possa essere consentita l'importazione di rottami metallici con un basso livello di radiocontaminazione. Per tali situazioni risulta accettata, in ambito europeo, la distinzione tra:

- livelli di rilascio incondizionato (Clearance)
- livelli di esenzione.

I primi riguardano materiali con livelli di radioattività sufficientemente bassi da consentire l'uscita dal sistema regolatorio (a cui in precedenza risultavano sottoposti), mentre i secondi sono i valori di sorgenti esentate dall'obbligo di notifica o di autoriz-

¹⁴ L'esempio si riferisce all'industria petrolifera e risulta improprio per le altre attività estrattive

zazione. Sulla base di tale distinzione, ai materiali prodotti nello smantellamento di un impianto (originariamente di tipo nucleare) si applicano i livelli di rilascio incondizionato, mentre all'importazione di rottami metallici (che presumibilmente non provengono da impianti nucleari) si applicano i livelli di esenzione. E' importante evidenziare che i diversi livelli (esenzione, rilascio incondizionato) sono sostanzialmente dei limiti derivati da criteri primari di dose, formalmente fissati come indicato in precedenza in ambito internazionale dall'Agenzia Internazionale per l'Energia Atomica, AIEA. L'Agenzia giunge a ritenere che una dose annuale di alcune decine di mSv possa essere considerata trascurabile, inoltre tenendo conto che l'esposizione può derivare da pratiche differenti la AIEA suggerisce¹⁵, per ogni pratica esente, una dose individuale dell'ordine di 10 mSv. I livelli di rilascio incondizionato (clearance) sono stati elaborati, da un gruppo di esperti nominati a livello comunitario, a fronte dell'ipotesi di riciclo dell'acciaio come rottame o al suo riutilizzo sotto forma di componenti. Il valore individuato (Raccomandazioni¹⁶ del 1998), per emettitori beta - gamma, è stato fissato in un unico valore pari a 1 Bq/g, ossia il livello di rilascio incondizionato dev'essere al massimo eguale, o minore del livello di esenzione. Un interessante esempio applicativo delle diverse prescrizioni ci viene fornito dalla delibera del Comitato di coordinamento per la Protezione dei Lavoratori e della Popolazione del Ministero della Sanità del 22/10/1990. Tale Comitato ha individuato per l'attività specifica, facendo riferimento agli episodi nell'area di Rovello Porro e Gerenzano, il valore limite di 1 kBq/kg (coincidente quindi con l'attuale limite previsto per la concentrazione), corrispondente, nel gruppo di riferimento costituito dai lavoratori delle fonderie, a dosi individuali inferiori a 10 mSv/a¹⁷; mantenendo il limite annuo di dose individuale per il pubblico pari al valore di 1 mSv. Fu inoltre stabilito che gli interventi di bonifica dovevano tendere a conseguire un equivalente di dose medio di riferimento pari a 0,1 mSv/a. Gli obiettivi individuati, nello specifico caso, potevano essere raggiunti, garantendo che la concentrazione superficiale di Cs - 137 fosse compresa nell'intervallo 10 - 100 kBq/m²; eventuali aree limitate, in cui si fosse riscontrato un superamento del limite operativo fissato (100 kBq/m²) dovevano essere assoggettate a vincoli di impiego e di controllo radioprotezionistico. Per quanto attiene invece all'importazione di rottami, già nel 1993 il Ministero della Sanità, con la circolare¹⁸ n. 30 del 29 luglio 1993, istituiva i controlli radiometrici alle frontiere interessate da trasporti di rottami metallici di origine extracomunitaria, stabilendo che i carichi che presentavano un inten-

¹⁵ "Principles for the exemption of radiation sources and practices from regulatory control" IAEA Safety Series No. 89.

¹⁶ Radiation protection 89 - Recommended radiological protection criteria for the recycling of metals from the dismantling of nuclear installations - 1998 Directorate General Environment, Nuclear safety and civil protection

¹⁷ Per il caso specifico, tenendo conto che i materiali erano destinati alla produzione di cemento, il Comitato fissò che la percentuale di materiali contaminati non dovesse superare il 1,5% in peso e che l'attività specifica del Cs - 137 non dovesse essere superiore a 10 kBq/Kg.

¹⁸ "Direttiva sul controllo della radioattività di rottami metallici, ai sensi del DPR 185/64, Capo IX"

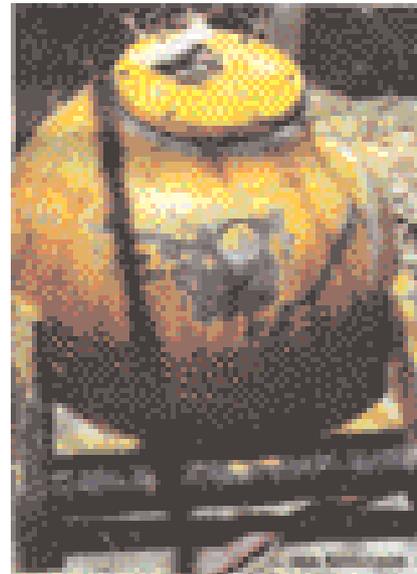
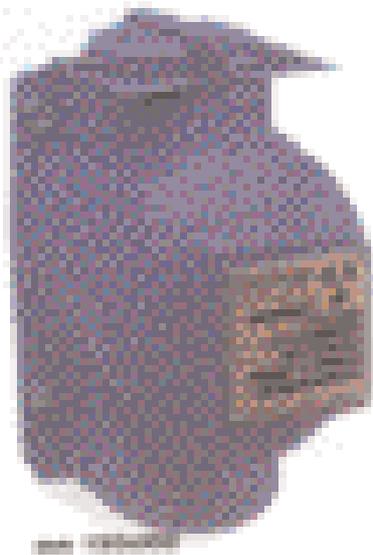
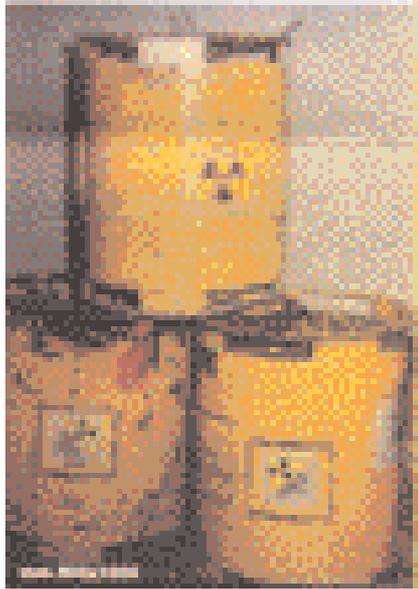
sità di esposizione superiore alla fluttuazione media del fondo naturale venissero respinti. Nella circolare si ribadiva inoltre che un risultato negativo del controllo frontaliere non esimeva l'utente dalle responsabilità del controllo aziendale da effettuarsi secondo le disposizioni emanate dalle Regioni interessate¹⁹. Più recentemente, con la Circolare 13/D del gennaio 1996 del Ministero delle Finanze si stabilisce che:

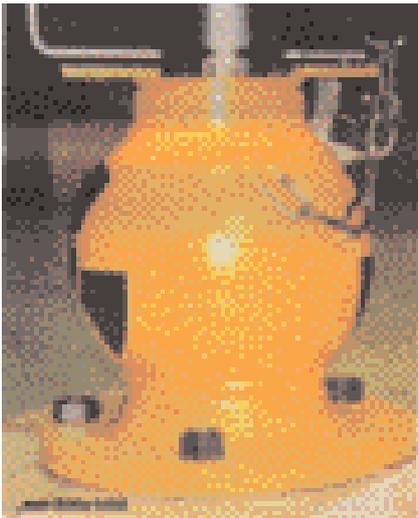
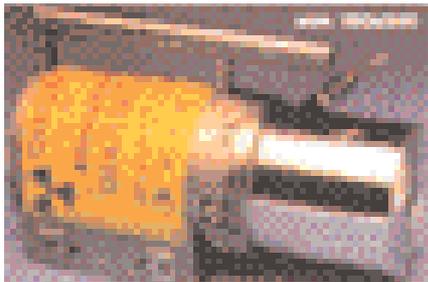
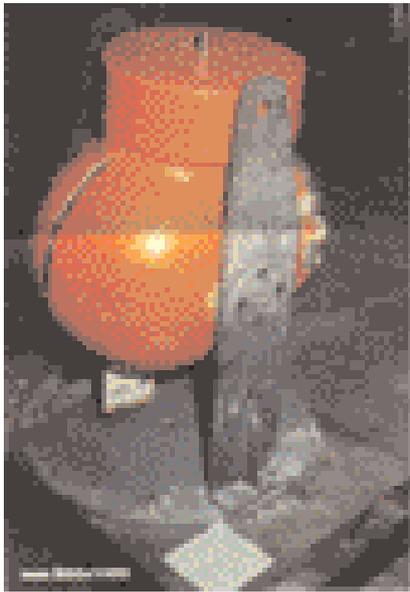
- l'esecuzione dei rilievi radiometrici non può più considerarsi compito della pubblica Amministrazione²⁰,
- i materiali importati devono essere accompagnati da una documentazione attestante l'avvenuta sorveglianza,
- la documentazione deve essere rilasciata da un ente pubblico o vistata dalle autorità competenti,
- il destinatario ha comunque il compito di garantire che siano rispettate tutte le prescrizioni di legge in tema di radioprotezione.

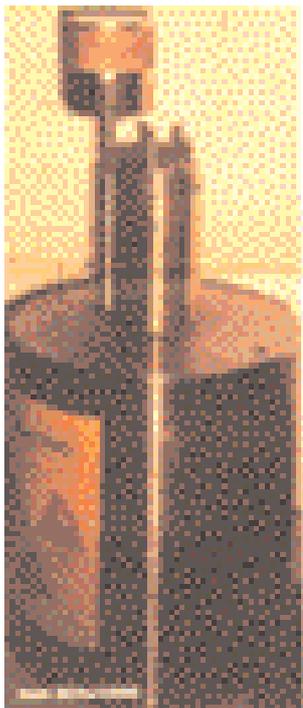
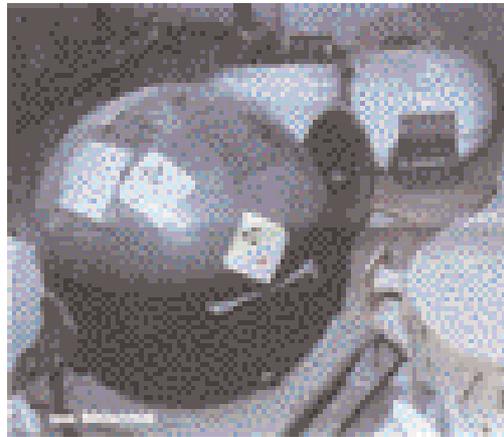


¹⁹ Successivamente, in data 2 maggio 1994, con la Circolare n. 10 il Ministero della Sanità invitava le Amministrazioni interessate ad attenersi a quanto espresso dal Consiglio superiore di Sanità a seguito dell'esame della problematica concernente il controllo radiometrico sui rottami importati.

²⁰ Si ritiene che il punto in oggetto sia incoerente, ad esempio, con quanto si sta facendo nel dotare di portali tutti i valichi di frontiera affidandoli alla gestione dei VV.FF, che sicuramente rientrano nell'ambito della Pubblica Amministrazione







3.6 EVENTI DI CONTAMINAZIONE RADIOATTIVA IN ITALIA

3.6.1 Il caso di Brescia

Prima di trattare l'evento accaduto a Brescia alla ALFA Acciai, è bene premettere che per quanto attiene alla documentazione di riferimento, si farà costantemente riferimento agli interventi presentati al convegno bresciano dalla ASL di Brescia (D.ssa Gallini, Dott. Carasi et alia), dalla Alfa Acciai oltre a quello di sintesi del Dott. Carre-ri e D.ssa Anversa già citato in precedenza. Si ritiene inoltre opportuno iniziare la descrizione dell'evento presentando le considerazioni e conclusioni del documento preparato dall'ASL di Brescia, in quanto consentono di evidenziare, in maniera estremamente chiara, le principali problematiche connesse agli esiti dell'evento in esame:

- le sorgenti - di Cobalto 60 e Cesio 137 - all'origine dell'incidente sono potute giungere nello stabilimento nonostante i controlli preventivi attualmente previsti;
- la rilevazione della radiocontaminazione, e quindi dell'accadimento dell'incidente, è avvenuta presso l'impianto di Pontenossa (BG) che svolge il trattamento delle polveri e non nello stabilimento fusorio;
- la data dell'incidente è stata fissata, in via presuntiva, nel periodo che va dal 6 al 12 Maggio del 1997;
- la radiocontaminazione da parte del Cobalto 60 ha interessato i prodotti finiti, mentre quella del Cesio 137 ha riguardato le polveri filtrate dall'impianto di trattamento degli effluenti gassosi;
- l'incidente ha interessato solo uno dei due forni di cui è dotata l'azienda;
- gli accertamenti condotti sull'ambiente circostante lo stabilimento hanno dimostrato che non vi è stata diffusione dei radionuclidi, per cui il corretto funzionamento del sistema off-gas è stato sufficiente ad impedire un rilascio incontrollato oltre i confini dello stabilimento;
- le analisi ambientali condotte in precedenza dalla ASL (in relazione all'installazione in zona di un termocombustore di rifiuti) hanno consentito un raffronto significativo con i dati postincidentali;
- i risultati dei controlli [WBC ed analisi delle urine (spettrometria gamma e spettrometria ad assorbimento atomico)] a cui sono stati sottoposti i lavoratori dello stabilimento, e di altre ditte connesse, hanno consentito di escludere qualsiasi forma di ingestione o inalazione di radionuclidi;
- le polveri contaminate con il Cesio 137 sono state sigillate in bidoni da 6 mc, i quali a loro volta sono stati confinati in contenitori in cemento. Tali contenitori saranno conservati, insieme ai prodotti finiti (barre) contaminati con il Cobalto, in un capannone da edificarsi all'interno dello stabilimento;
- nell'intera Provincia di Brescia esistono numerose altre situazioni similari con stoccaggi

-
- provvisori, di materiali radiocontaminati, interni ad aziende;
- è prevedibile, tenuto conto della mole delle importazioni di rottame, ed indipendentemente da eventuali inasprimenti dei controlli, che i ritrovamenti di sorgenti o l'accadimento di episodi incidentali continuino nel futuro.

L'ALFA Acciai fu informata, il 13 Maggio del 1997, dalla Ditta Pontenossa (forno Waelz, v. Cap. 5.1) che le polveri, da loro ricevute per il trattamento di recupero dello zinco, presentavano una contaminazione radioattiva. A seguito della scoperta l'azienda provvide a fermare il forno interessato dalla contaminazione e tutta la linea produttiva ad esso collegata, ad allontanare le maestranze e a dare comunicazione, dell'avvenuto, alla ASL 18 di Brescia. La Regione Lombardia, avuta notizia dell'incidente, decise di far gestire l'emergenza da un gruppo operativo comprendente personale qualificato: della Regione stessa, della ASL di Brescia e delle U.O. dei P.M.I.P. di Brescia, Bergamo e Milano oltreché dell'Università di Brescia. I successivi controlli consentirono di individuare la presenza di Cesio 137 nelle polveri, e quella di Cobalto 60 nei semilavorati e nei prodotti finiti. Da parte della ASL si procedette ad informare i potenziali vettori dei prodotti, la ASL di Bergamo (Pontenossa) e quella ove vengono smaltite le scorie dell'impianto. Fu constatato inoltre che il materiale non aveva potuto lasciare l'area dell'impianto, mentre quello proveniente dalle due colate successive era già partito per altra destinazione. Questa quota di materiale fu individuata e recuperata definitivamente entro il 20 maggio. La ASL si adoperò inoltre a fornire periodicamente un'adeguata informazione sull'evento, e sulle possibili conseguenze, al personale dell'azienda ed al pubblico. L'azienda, per parte sua, affidò alla NUCLECO l'incarico di valutare i livelli di contaminazione di tutto l'impianto al fine di poter poi pianificare l'intervento di decontaminazione. L'esito delle misure effettuate, separatamente, dai tecnici della NUCLECO e della ASL confermò livelli significativi di contaminazione nelle polveri e nei prodotti finiti, mentre non furono riscontrati livelli di contaminazione apprezzabile in aria o sulle superfici esterne dei componenti dell'impianto. Questa prima fase dell'attività, comprendente il controllo sistematico di tutto l'impianto ed i controlli sanitari sul personale coinvolto, nonché la stesura del piano di risanamento, richiese un totale di 18 giorni. Ottenuta l'autorizzazione alla bonifica, il 3 giugno iniziarono le operazioni che si protrassero fino al 1 luglio con l'impegno di personale qualificato sia da parte della NUCLECO che dall'ALFA acciai oltre quello della USL, responsabile della sorveglianza. Il giorno 9 Luglio fu effettuato il sopralluogo del personale della USL che constatò l'avvenuta bonifica di gran parte della linea interessata, rilevando però che alcune sezioni presentavano ancora tracce di contaminazione da Cesio. Per ovviare a tale stato di cose, la ASL decise di considerare come parte integrante della bonifica la successiva fase di riavvio dello forno (da effettuarsi in condizioni di sorveglianza). Per poter procedere al riavvio dell'impianto, l'azienda dovette quindi presentare al nullaosta della USL: la mappatura radiologica dell'impianto, la procedura di tutte le fasi di riaccensione dell'impianto, le procedure

per la salvaguardia dei lavoratori, la stima delle dosi assorbite dal personale impegnato nella bonifica, l'impegno per il controllo sistematico delle linee di emissione e dei silos di stoccaggio delle polveri. La durata dell'intero evento è stata di 65 giorni, con perdite di produzione pari a circa 40 miliardi e spese di bonifica per circa altri 10 miliardi; lo spegnimento del forno ha richiesto inoltre il ricorso alla cassa integrazione per circa 200 addetti. Venendo ora all'aspetto di maggior interesse per il presente lavoro, ossia alle verifiche della potenziale contaminazione esterna, la ASL effettuò:

- una serie di misure preliminari nelle immediate adiacenze dell'impianto;
- una campagna di prelievi di matrici ambientali costituite da: terreno, polveri sedimentate sul manto stradale, vegetali, limo di caditoie stradali e fossati.

Queste misure furono successivamente integrate con:

- prelievi effettuati in quattro punti di un quadrilatero ideale (di un chilometro di lato) avente per centro lo stabilimento, per i quali si disponevano di dati storici in conseguenza di una precedente campagna di campionamenti;
- prelievi sui terreni localizzati a Nord-Ovest dell'azienda, individuati sulla base di un modello matematico per la ricaduta di inquinanti e dei dati di meteorologia locale forniti dall'Aeronautica Militare.

L'indagine ambientale condotta si basava inoltre su:

- un'analisi del funzionamento dell'impianto di aspirazione dei fumi, che dimostrò il funzionamento costante dell'impianto per tutto il periodo di interesse (6 - 12 maggio);
- una verifica dell'efficacia del filtro a maniche adibito al trattamento delle portate del forno in esame, da cui risultò che il sistema di filtraggio era di recentissima costruzione, in stato di funzionamento ottimale, e in grado di ottenere un concentrazione di polveri nell'effluente gassoso pari a 1,5 mg/mc per portate dell'ordine di 850.000 mc/h.

L'evento di Brescia ha evidenziato a sufficienza la limitata efficacia dei controlli attualmente effettuati alle frontiere, secondo quanto già evidenziato al § 3.5.2; i dati disponibili da più fonti [2,3,4] confermano che in genere con tali controlli si rileva la presenza di radioattività, al di sopra del fondo naturale, nell'1% dei carichi controllati. Tali risultati non paiono attribuibili tanto a limiti della strumentazione (in genere: sonde Geiger, scintillatori plastici e/o ioduro di sodio) o delle metodiche impiegate, quanto piuttosto all'obiettivo difficoltà nell'individuare dall'esterno sorgenti schermate sia dal carico che da eventuali contenitori. E' da presumere che nel breve periodo tale situazione registrerà un notevole miglioramento in quanto, in applicazione dell'art. 4 della legge 8 ottobre 1997 n. 344, che stanziava i fondi per l'acquisizione ed installazione di sistemi di rivelazione a portale da dedicare specificamente alla rivelazione della radioattività dei metalli ai valichi di frontiera, il Ministero dell'Industria ha già

bandito, ed è in fase di aggiudicazione, la gara di appalto per i sistemi di rivelazione da collocare sui trenta valichi di frontiera attualmente operativi. Si deve però evidenziare che i miglioramenti ottenibili, nella individuazione di sorgenti, perfezionando il sistema di controlli alle frontiere e mettendo in opera i sistemi di rivelazione a portale all'ingresso dei diversi opifici attivi nel riciclo dei rottami, non saranno comunque tali da scongiurare l'incidente peggiore ipotizzabile ossia l'entrata nel forno fusorio di una sorgente di elevatissima attività (dell'ordine delle decine di TBq) qualora questa risultasse schermata da un adeguato contenitore di trasporto. A tal proposito si riportano alcuni periodi, del tutto condivisibili, del documento [5] presentato dalla NUCLECO al congresso bresciano: "Comunque si tenga presente che è impensabile poter "vedere" o "sentire" tutte le sorgenti con portali o con detector in quanto tali strumenti seppur indispensabili ed efficaci, non possono rilevare sorgenti alfa o beta (che del resto rimarrebbero ignote anche dopo l'eventuale fusione, a meno di controlli specifici e mirati), né possono "vedere" o "sentire" sorgenti gamma anche molto attive che siano comunque sufficientemente schermate nel loro contenitore di trasporto e magari sotto un metro di rottami ferrosi, a meno di faticose, lunghe e quindi costose operazioni di cernita all'ingresso.

Il significato di quanto sopra e il suggerimento che ne risulta evidente è che la qualità e la quantità dei controlli in tal senso deve essere soprattutto spostata a monte dell'acciaieria, presso i centri di raccolta e deposito dei rottami". Un ulteriore aspetto legato alla tematica in esame è dato dalla radiocontaminazione dei prodotti finiti. Il caso della ALFA Acciai ben evidenzia che il Cobalto 60²¹ a differenza del Cesio 137, si ritrova nelle billette di acciaio. A fronte del rapido diffondersi degli episodi di radiocontaminazione ed essendo, ad esempio, il Cobalto 60 tra gli isotopi che più frequentemente si ritrovano in tali eventi, l'analisi a valle del processo fusorio, richiesta esclusivamente dall'ordinanza n. 57671 della Regione Lombardia, o in ogni caso l'analisi sul prodotto finito prima dell'uscita del prodotto dallo stabilimento, risulta essere un'esigenza oramai inderogabile per garantire la tutela e salvaguardia della popolazione. Esaminando ora i dati disponibili relativi ai ritrovamenti, pare importante citare i risultati conseguiti in alcuni dei diversi ambiti territoriali in cui sono effettuati.

3.6.2 Dogana di Chiasso Brogeda

A tale controllo doganale [6] vengono esaminati carri ferroviari e camion che trasportano per lo più rottami originati nella Confederazione elvetica, costituiti da scarti di lavorazione, scarti di fusione e rottami vari. I carri ferroviari trasportano soprattutto rottami ferrosi (30%) e di alluminio (53%) [molto minori quelli dell'Ottone (4%), Zin-

²¹ Anche altri radioisotopi hanno temperature di ebollizione superiori alla temperatura media del forno, vedere allegato 1

co (2%), Rame(8%]); mentre per i camion cresce la percentuale dei materiali più nobili quali rame (18%) e Ottone (11%) pur rimanendo maggiore il trasporto di alluminio (32%) e ferro (27%). Dall'analisi dei carichi respinti emerge che quelli più a rischio sono i trasporti di non ferrosi: il 65% del totale dei respinti è costituita da rottami di alluminio mentre solo il 5% riguarda i rottami ferrosi. Inoltre la percentuale dei carichi respinti è andata progressivamente diminuendo nel tempo, passando dall'1,59 % nel '93 allo 0,31% nel '95, riguardando per lo più i trasporti ferroviari. I rinvenimenti sono costituiti da:

- parafulmini con Radio 226,
- quadranti di orologio con vernice luminescente di Radio 226,
- recipienti per cure idropiniche con Radio 226,
- rivelatori di fumo con Americio 241,
- tracce di Titanio 44, Scandio 44, Cobalto 60, Sodio 22 in vagoni contenenti alluminio,
- una barra di Uranio 238 di circa 2 Kg.

3.6.3 Porti di Genova e La Spezia

I dati [7] riguardano un solo anno lavorativo e riguardano un totale di 477 controlli effettuati su: 2763 carri ferroviari (61,7%), 789 contenitori (17,6%), 243 autotreni (5,4%), 682 fusti e sacchi (15,3%). Anche in questo caso la percentuale dei rinvenimenti è stata pari all'1,7 % (76 casi), tra i quali sono segnalati:

1. Nave porta contenitori - 60 contenitori di polveri prodotti per l'estrazione del Vanadio - ove si è rilevata la presenza di Cesio 137;
2. Carico diretto alle acciaierie di Cornigliano - si è trovato un quadrante (?) con radio 226 - e si è rilevato un fondo più elevato sulle banchine delle acciaierie forse dovuto ai materiali refrattari di cui sono costituite;
3. "oculari radioattivi" per la presenza di Torio 232 e suoi discendenti;
4. un carro con pianali con polvere di radio 226.

Su numerosi carri ferroviari ed autotreni sono state rinvenute polveri radioattive naturali.

3.6.4 Venezia

I dati [8] sono riferiti ad un intervallo temporale estremamente breve, pari a cinque mesi, ed hanno riguardato esclusivamente carri ferroviari (927). I ritrovamenti sono

stati pari allo 0,4%, ossia in linea con i dati riportati in precedenza. Più interessanti probabilmente sono i dati di insieme, dai quali risulta che i controlli a campione (95 analisi) hanno consentito di individuare 1 carro che aveva superato il primo controllo (esterno), ed hanno mostrato inoltre la presenza di tracce (da 1 a 10 Bq/Kg) di Cobalto 60 in 12 campioni, e di Cesio 137 in 10 campioni. Il controllo sui provini di colata (90 analisi) ha consentito di individuare tracce (da 1 a 10 Bq/Kg) di Cobalto 60 in 16 campioni, 4 dei quali relativi ai giorni immediatamente successivi all'identificazione di un carico contaminato. I controlli delle polveri di abbattimento fumi e delle scorie ha fatto rilevare la presenza di radionuclidi naturali e di Cesio 134 e 137 in modeste quantità e con un rapporto tra loro compatibile con l'attribuzione alla ricaduta di Chernobyl. L'analisi condotta dalla D.ssa Bergoglio la porta a concludere che a fronte di ritrovamenti (dovuti ai soli controlli esterni) pari allo 0,4% dei carichi importati, circa il 20% dei carichi contaminati non viene individuato. Un altro punto, evidenziato a sufficienza dall'episodio bresciano, è la scarsa sensibilità mostrata per un lungo periodo dalle aziende del settore. Infatti nonostante gli episodi di contaminazione si ripetessero con regolarità, ben poche ditte hanno provveduto, prima di tale accadimento, a mettere in atto propri sistemi di controllo. A fronte di una tale situazione, la Regione Lombardia ha emanato un'ordinanza contingibile ed urgente ai fini di sanità pubblica (n.57671 del 20/6/97) che impone una serie di controlli esterni, interni, dopo la fusione, sulle scorie e sulle polveri ed infine il monitoraggio di talune aree di lavoro. La conseguente intensificazione dell'attività di controllo da parte delle aziende ha consentito l'individuazione, in un periodo di circa 1 anno, di oltre 100 carichi di materiale contaminato, ma ha anche messo in luce una serie di problematiche, essenzialmente di tipo amministrativo - giudiziario, connesse al sequestro del materiale contaminato ed alle modalità e agli oneri per lo smaltimento del materiale rinvenuto. In particolare sono da segnalare [9] due questioni tecnico - legali concernenti:

- l'individuazione di un carico contaminato da parte dei portali che controllano l'ingresso dell'azienda; in questo caso se l'azienda apre il contenitore per la verifica del carico entra in possesso del contenuto, ovvero non si procede alla rottura dei sigilli rimanendo nell'incertezza sull'effettivo contenuto.
- il carico supera il vaglio dei portali e viene scaricato nel parco dei rottami ma il successivo controllo manuale rivela la presenza di materiale radioattivo; a questo punto l'azienda si ritrova ad essere proprietaria del materiale contaminato mentre il fornitore (più o meno surrettiziamente) ha effettuato un'operazione di smaltimento indebito di materiali radioattivi.

I dati statistici elaborati sulla base dei ritrovamenti sopra menzionati modificano, almeno in parte, i dati presentati in precedenza perché indicano che oltre l'84% dei casi riguarda materiali ferrosi. Per quanto attiene ai radionuclidi ritrovati si tratta di:

-
- Radio 226 (50% dei casi),
 - radioisotopi naturali (20%),
 - Cobalto 60,
 - Cesio 137,
 - Iridio 192,
 - Krypton 85 (20%).

L'attività delle sorgenti ritrovate varia grandemente passando dalla decina di kBq a diverse decine di MBq. Quest'ultima statistica, nei limiti della sua significatività, completa ed integra quella di Yusko presentata all'inizio, evidenziando però il peso della radioattività naturale. La maggior parte delle sorgenti rinvenute ha, infatti, un'origine sanitaria, industriale, scientifica, militare, ecc., e di queste quelle maggiormente diffuse, specificamente quelle gamma di Cesio 137 o Cobalto 60, hanno tipicamente origine dalla terapeutica medica, dalle gammagrafie e sterilizzazioni. I dati bibliografici [10] recenti relativi alla presenza di radioattività naturale²² nei rottami e, più in generale, nei diversi prodotti (fanghi, polveri, scorie, ecc.) derivanti in particolare dall'industria estrattiva, indicano la crescente attenzione palesata dalle diverse organizzazioni internazionali (IAEA, NEA-OECD) per tale fenomeno. Si tratta di materiali con un livello di attività del tutto paragonabile a quello dei rifiuti a bassa attività (per i quali sono applicabili quei limiti di rilascio incondizionato o esenzione menzionati in precedenza) ma che vengono prodotti in quantitativi enormi, dell'ordine di milioni di tonnellate. Le industrie estrattive coinvolte [11] sono le più varie (carbone, fosfati, petrolio e gas, ecc.), mentre i radionuclidi usualmente presenti appartengono alle famiglie del Torio e dell'Uranio. Le concentrazioni di attività non superano, in genere, i 1000 Bq/Kg tranne nel caso dei fanghi derivanti dalle estrazioni petrolifere ove si possono raggiungere valori di 10000 Bq/Kg o addirittura superiori. Inoltre le tecniche di estrazione usate possono determinare le condizioni per il formarsi di concentrazioni anormali solo per taluni radionuclidi naturali ed in particolare per Radio 226 [12] per cui, al termine della vita operativa degli impianti o sezioni di essi, il materiale da rottamare può presentare i TENORM sotto forma di incrostazioni. Le esposizioni conseguenti variano, in genere, tra i 10 ed i 100mSv/a per i lavoratori direttamente coinvolti per ridursi di circa una decade per il pubblico. Venendo ora ad un altro dei punti della relazione della ASL di Brescia, è importante evidenziare la situazione che si sta delineando per quanto riguarda lo stoccaggio dei materiali ritrovati. A tutt'oggi non è stato ancora individuato il sito da adibire allo stoccaggio definitivo dei materiali radiocontaminati presenti nel nostro Paese. La necessità di un sito di smaltimento deriva primariamente dalla presenza di materiali contaminati prodotti dai quattro impianti nucleari (Latina, Garigliano, Trino Vercellese e Caorso), che sono stati in fun-

²² I contaminanti presenti sono indicati come NORM (ove l'acrostico sta per Naturally Occurring Radioactive Material) o meglio, nella letteratura più recente, come TENORM (Technologically Enhanced NORM)

zione fino alla metà degli anni '80, e da quelli che deriveranno dal loro smantellamento definitivo. Attualmente sono in funzione esclusivamente 9 depositi temporanei preposti allo stoccaggio provvisorio dei materiali e delle sorgenti di uso medico sanitario. Il servizio per la gestione di rifiuti radioattivi è assicurato esclusivamente dalla NU-CLECO [13] a mezzo del suo centro della Casaccia. Tale servizio prevede la raccolta di:

- rifiuti radioattivi liquidi e solidi di I e II categoria, provenienti da attività di analisi e ricerca medica,
- piccole sorgenti risultanti da attività industriali,
- grandi sorgenti di Cobalto 60 e Cesio 137 ed altre risultanti da attività industriali e mediche ove sia dimostrata l'impossibilità di altre vie di smaltimento (i ritiri sono però momentaneamente sospesi causa la necessità di revisione dei limiti di stoccaggio - altre tipologie di rifiuti radioattivi(anche per questi vale la restrizione precedente).

I limiti di accettazione dei rifiuti sono quindi derivati dalle limitate capacità di stoccaggio (caso di grandi quantità a bassissima attività), e dai limiti di peso e dimensionale per grandi componenti. A fronte di una tale situazione stanno proliferando in conseguenza dei vari ritrovamenti, e conseguenti sequestri giudiziari, gli stoccaggi del tipo di quello organizzato all'interno dell'ALFA Acciai, in cui i materiali contaminati sono conservati in attesa di una destinazione certa. A complicare l'attuale contingenza vi è la mancata caratterizzazione dei materiali ritrovati il che, probabilmente, contribuirà a complicare in futuro le pratiche per l'avvio dei contaminati allo smaltimento definitivo. Per ovviare a quest'ultima situazione esiste esclusivamente una circolare della Regione Lombardia (n. 21/SAN del 6 aprile 1998 dal titolo "Indicazioni operative relative all'applicazione dell'Ordinanza del Presidente della Giunta Regionale n. 57671 del 20 giugno 1997 in materia di sorveglianza radiometrica sui rottami metallici") con indicazioni che riguardano:

1. l'individuazione preventiva delle procedure di messa in sicurezza del materiale radioattivo o radiocontaminato rinvenuto;
2. la registrazione delle misure effettuate;
3. la caratterizzazione ed allontanamento del materiale radioattivo o radiocontaminato rinvenuto;
4. le linee guida per le procedure da seguire in caso di rilevamento di radioattività in carichi di rottami metallici.

ALLEGATO 1

Nel caso di incidente dovuto all'ingresso di materiali radioattivi all'interno di un forno elettrico la radiocontaminazione può interessare i prodotti finiti e/o le polveri derivanti dal trattamento fumi.

Gli eventi che si sono verificati fino ad oggi hanno mostrato che i radiocontaminanti più frequentemente incontrati sono i seguenti:

1. Cesio (Cs)
2. Cobalto (Co)
3. Radio (Ra)
4. Torio (Th)
5. Americio (Am)
6. Uranio (U)
7. Iridio (Ir)
8. Stronzio (Sr)
9. Tallio (Tl)
10. Protactinio (Pa)
11. Bismuto (Bi)
12. Polonio (Po)
13. Iodio (I₂)
14. Titanio (Ti)
15. Ittrio (Y)
16. Berillio (Be)

Se si assume che tutti gli elementi con temperatura di ebollizione superiore a quella del bagno ($\approx 1600^{\circ}\text{C}$) si ritrovino nell'acciaio prodotto e che tutti quelli con temperatura di ebollizione inferiore si ritrovino nei fumi i radiocontaminanti sopra elencati si distribuiranno presumibilmente nel seguente modo:

ACCIAIO	Co
	Th
	Am
	Be
	U
	Ir
	Pa
	Ti
	Y
FUMI	Cs
	Ra
	Sr
	Tl
	Bi
	Po
	I ₂

3.7 IL RUMORE

Prima di esaminare le problematiche poste dalla applicazione della Normativa vigente in materia di inquinamento acustico alle acciaierie ad arco elettrico, è necessario premettere alcune considerazioni riguardo la struttura e la localizzazione degli stabilimenti industriali. Una prima osservazione riguarda la complessità della "sorgente di rumore", costituita dall'impianto nel suo insieme, dovuta alla possibile presenza di più forni e quindi di più linee di lavorazione, anche di tipo diverso, all'interno della medesima area industriale; a ciò resta da aggiungere la possibile presenza anche contemporanea di altre sorgenti fisse quali: cesoie, mulini, ecc.

Tabella 3.7.1

1) Zona forno	Leq dB(A)	
a) interno della dog house	98,5	119,3 dB Picco
b) esterno della dog house	86	
c) area di affinazione	86	
2) Colata continua		
a) platea Colata Continua	85	
b) piattaforma siviera	90,3	
3) Parco rottame		
scarico di rottame nella fossa	87,6	
4) Rifacimento siviere, forni		
a) svuotamento siviere con aria compressa	95	
b) demolizione refrattari con martello pn.	98,4	
Altre lavorazioni rumorose		
impianto depurazione fumi	88	
cesoia	70	
mulino di macinazione	91	

Complessivamente “la sorgente di rumore” può dunque variare in maniera significativa da caso a caso. Ulteriori sorgenti di rumore sono da ricondursi alle operazioni di carico e scarico del rottame (che avvengono molte volte, negli orari più diversi, non esclusi quelli notturni) e alle diverse movimentazioni interne (a mezzo di “ragni”, elettromagneti). Per quanto riguarda inoltre il trasporto dei materiali, in entrata ed uscita dagli stabilimenti, esso avviene nella maggior parte dei casi su ruote (esistono anche situazioni con linee ferroviarie asservite), e può essere stimato in diverse centinaia di camion al giorno, si tratta di quindi di sorgenti discontinue ma di notevole rilevanza nel loro insieme. A titolo esemplificativo si riportano, nella Tabella 3.7.1, alcuni dati relativi alle sorgenti nelle diverse zone e lavorazioni presenti in acciaieria. I dati evidenziati in tabella mostrano chiaramente che gli effetti ambientali, dovuti al rumore, comportano, contemporaneamente, notevoli effetti sul luogo di lavoro che riconducono, a loro volta, alla corrispondente normativa specifica (L. 277/91, D.Lgs. 626/94 e successive modifiche ed integrazioni). Valori dei limiti massimi del livello sonoro equivalente (L_{eq}) relativi alle classi di destinazione d’uso del territorio di riferimento - Limiti massimi [L_{eq} in dB(A)]. In definitiva riesce estremamente difficile, a differenza ad esempio di quanto avviene per i rifiuti o per le emissioni in atmosfera, definire, o meglio, esemplificare una situazione tipo con validità generale. Si deve dunque necessariamente procedere ad un esame di casi specifici, basandosi soprattutto sull’esperienza maturata dalle Amministrazioni pubbliche coinvolte. Per quanto attiene alla localizzazione si deve premettere che in molti casi si tratta di stabilimenti “storici” che addirittura (vedi il caso di Odolo in Provincia di Brescia) hanno costituito il polo di aggregazione intorno

al quale si è sviluppato l'insediamento urbano. Ci si trova dunque, molte volte, in presenza di stabilimenti localizzati all'interno del contesto urbano o immediatamente adiacenti ad esso, con un'emissione di fondo (quale ad esempio quella costituita dal sistema di abbattimento dei fumi) di notevole intensità che li porta pressoché inevitabilmente - in condizione di funzionamento a regime - al superamento dei limiti prescritti dalla Normativa vigente.

3.8 LA NORMATIVA

La disciplina²³ che regola l'inquinamento acustico su tutto il territorio nazionale si articola, essenzialmente, su:

- ⇒ la Legge 26 ottobre 1995 n.447 (la cosiddetta "Legge quadro sull'inquinamento acustico")
- ⇒ il D.M.A. 11 dicembre 1996 ("Applicazione del criterio differenziale per gli impianti a ciclo produttivo continuo")
- ⇒ il D.P.C.M. 14 novembre 1997 ("Determinazione dei valori limite delle sorgenti sonore")
- ⇒ il D.M.A. 16 marzo 1998 (Tecniche di rilevamento e di misurazione dell'inquinamento acustico)
- ⇒ il D.P.C.M. 1 marzo 1991 (Limiti massimi di esposizione al rumore negli ambienti abitativi e nell'ambiente esterno)

Con l'Art. 4, ultimo comma, della legge di riforma sanitaria (L. 23.12.78 n.833) è stata demandato ad un decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri la fissazione e la periodica revisione delle emissioni sonore negli ambienti di lavoro, abitativi e nell'ambiente esterno; mentre con l'Art. 2, comma 14, della legge istitutiva del Ministero dell'Ambiente (L. 8.7.1986 n.349) si è stabilito che il Ministero dell'Ambiente, di concerto con il M. Della Sanità, proponesse al Presidente del Consiglio dei Ministri la fissazione dei limiti massimi delle emissioni sonore²⁴. Con il D.P.C.M 1.3.1991 sono stati fissati, in via transitoria ed in attesa dell'approvazione di una legge quadro di tutela dell'ambiente dall'inquinamento acustico, i limiti massimi di esposizione al rumore negli ambienti abitativi e nell'ambiente esterno. Le disposizioni del decreto non si applicavano alle sorgenti sonore interne ad attività industriali ed artigianali e prive di

²³ Per non appesantire eccessivamente la trattazione si è ritenuto utile non soffermarsi su una parte, pur rilevante, della Normativa vigente costituita dall'Art. 659 c.p. e dall'Art. 844 c.c., dagli Artt. 216 e 217 del Testo unico delle leggi sanitarie (R.D. 27 luglio 1934 n. 12651), dall'Art. 24 D.P.R. 19 marzo 1956 n.303, dagli Artt. 101, 102, 104 del D.P.R. 616/1977 e dall'Art. 4 della L.n.833/78.

²⁴ Nella trattazione degli aspetti legislativi ci si è attenuti all'impostazione seguita dal Dott. De Falco, della Pretura Circondariale di Roma, nel corso di alcune lezioni tenutesi a Roma nel Marzo 1998

emissioni esterne (Art. 1, comma 3) ma tale disposizione è stata di recente abrogata dal D.P.C.M. 14.11. 1997, in tema di determinazione dei valori limite delle sorgenti sonore. Nei diversi allegati, del decreto, vengono fissate le definizioni tecniche e le metodiche di rilevamento e di misura dell'inquinamento da rumore; tra le diverse definizioni va ricordato che non vengono considerati come "ambiente abitativo" gli ambienti di lavoro, salvo che per quanto concerne l'immissione di rumore da sorgenti non connesse all'attività lavorativa, e che *il rumore è considerato con riferimento alle emissioni sonore che hanno effetti negativi sull'uomo e sull'ambiente*. Ai fini della determinazione dei limiti massimi dei livelli sonori il D.P.C.M. ha demandato ai comuni di classificare il rispettivo territorio secondo una tabella articolata in 6 tipologie di aree diverse, a seconda degli insediamenti esistenti. In relazione a ciascun tipo di area, una seconda tabella (riportata qui di seguito) indica i valori dei limiti massimi del livello sonoro equivalente, con riguardo al rilevamento diurno e notturno.

Classi di destinazione d'uso del territorio	tempi di riferimento	
	Diurno	Notturmo
I Aree particolarmente protette	50	40
II Aree prevalentemente residenziali	55	45
III Aree di tipo misto	60	50
IV Aree di intensa attività umana	65	55
V Aree prevalentemente industriali	70	60
VI Aree esclusivamente industriali	70	70

In attesa della classificazione del territorio comunale, l'Art.6 del decreto ha delineato una ripartizione secondo quattro zone fissando per ciascuna il limite diurno e quello notturno.

Zonizzazione	Limite diurno L_{eq} (A)	Limite notturno L_{eq} (A)
Tutto il territorio nazionale	70	60
Zona A (D.M. n. 144/68) (*)	65	55
Zona B (D.M. n. 144/68) (**)	60	50
Zona esclusivamente industriale	70	70

(*) Zona di cui all'Art. 2 del D.M. 2.4.1968, n.144 (in materia di limiti urbanistici - parti del territorio interessate da agglomerati urbani che rivestono carattere storico, artistico e di particolare pregio ambientale o da porzione di essi, comprese le are circostanti, che possono considerarsi parte integrante degli agglomerati stessi)

(**) Zona di cui alla citata disposizione ministeriale (parti del territorio totalmente o parzialmente edificate, diverse dalla zona A: si considerano parzialmente edificate le zone in cui la superficie coperta degli edifici esistenti non sia inferiore ad 1/8 della superficie fondiaria e nelle quali la densità territoriale sia superiore ad 1,5 mc/mq)

Per le zone non esclusivamente industriali il decreto ha stabilito di prendere in considerazione anche il "rumore residuo", che è quello che si rileva quando si escludono le specifiche sorgenti disturbanti. Per tali zone, dunque, oltre al rispetto del limite massimo assoluto di rumore è stato imposto l'obbligo di non superare specifici valori tra il livello equivalente del rumore ambientale e quello del rumore residuo (criterio differenziale): la misurazione al riguardo va operata all'interno degli ambienti abitativi. Con l'emanazione della legge quadro del 26.10.95 n. 447 la materia dell'inquinamento acustico ha ricevuto una più completa e sistematica definizione. Peraltro tale legge, pur valendo a fissare i principi fondamentali del settore, a determinare le competenze tra lo Stato e gli enti locali e a definire strumenti di pianificazione e procedure attuative, rimanda la concreta applicazione delle proprie disposizioni all'emanazione di decreti ministeriali, regolamenti e provvedimenti in genere degli enti locali, che solo di recente hanno cominciato a vedere la luce, di talché la legge quadro risulta, allo stato attuale, ancora largamente inattuabile. La legge distingue (Art.2) tra sorgenti fisse (considerate nella loro unitarietà: ad esempio infrastrutture stradali, industriali, ecc.; depositi di mezzi di trasporto, persone o merci; aree adibite ad attività sportive e ricreative) e mobili; per quanto attiene ai parametri di accertamento del rumore distingue tra i *valori limite di emissione* (misurati in prossimità della sorgente) e *valori limite di immissione* (misurati in prossimità dei ricettori ed a loro volta distinti in valori limite assoluti e valori limite differenziali - determinati con riferimento alla differenza tra il livello equivalente di rumore ambientale ed il rumore residuo). I successivi articoli, dal 3 al 6, ripartiscono le competenze tra lo Stato e gli enti locali ed è a questo proposito che si rileva la pratica inattuabilità di gran parte delle disposizioni della legge, atteso che esse necessitano di una normativa di dettaglio ed attuativa, riservata a fonti secondarie per lo più ancora da emanare. A questo proposito, peraltro, un significativo passo avanti è stato compiuto con l'emanazione del D.P.C.M. 14.11.1997. Tale decreto in attuazione delle disposizioni della legge n.447/95, ha fissato, indicandoli nelle apposite tabelle, i valori limite di emissione (Art. 2 - Tabella B), i valori limite assoluti di immissione (Art. 3 - Tabella C), i valori di attenzione (Art. 6) ed i valori di qualità (Art. 7), articolandoli in base ad una classificazione del territorio comunale in sei gruppi di aree distinte, già delineate nel precedente D.P.C.M. 1.3.91. del resto anche le disposizioni di questo decreto non sono ancora di per sé applicabili, considerato che il decreto stesso ha stabilito (all'art 8, comma 1) che fintantoché i comuni non provvedano alla classificazione del territorio comunale nella tipologia di aree indicate dal decreto stesso, continuano ad applicarsi i limiti stabiliti dal D.P.C.M. del 1991, secondo la zonizzazione indicata in quest'ultimo decreto. In particolare il nuovo decreto ha previsto, quanto ai valori limite di emissione, che i rilevamenti e le verifiche siano effettuati in corrispondenza degli spazi utilizzati da persone e comunità (Art.2, comma3) e che i valori limite di emissione delle sorgenti sonore fisse siano altresì regolamentati dalle norme di omologazione e certificazione delle sorgenti sonore (Art. 2, comma 4). Da ultimo si desidera segnalare quanto riportato nell'Art. 9 della legge

quadro, che prevede, a fini di tutela della salute pubblica e dell'ambiente, l'emana-
zione di ordinanze contigibili ed urgenti che impongano il ricorso temporaneo a spe-
ciali forme di contenimento o di abbattimento delle emissioni sonore, inclusa l'inibito-
ria, parziale o totale, di determinate attività.

Prima di concludere la parte dedicata alla normativa, si desidera evidenziare alcuni pro-
blemi²⁵ connessi con le definizioni di "emissione", "immissione" ed "immissioni diffe-
renziali" presenti nella Normativa.

Emissione

All'Art. 2 Definizioni (447/95)), comma 1 , si riporta:

e) valori limite di emissione: il valore massimo di rumore che può essere emesso da una
sorgente sonora **misurato in prossimità della sorgente stessa**;

All'Art. 2 Valori limite di emissione (D.P.C.M. 14/11/1997), comma 3, si riporta:

**I rilevamenti e le verifiche sono effettuati in corrispondenza degli spazi utilizzati da
persone e comunità.**

Una possibile conciliazione potrebbe essere che la misura dev'essere effettuata **in
prossimità della sorgente in corrispondenza degli spazi utilizzati da persone e co-
munità.**

Immissione

All'Art. 2 Definizioni (447/95), comma 1 , si riporta:

f) valori limite di immissione: il valore massimo di rumore che può essere immesso da
una o più sorgenti sonore nell'ambiente abitativo o nell'ambiente esterno, misurato in
prossimità dei recettori;

All'Art. 2 Definizioni (447/95), comma 3, si riporta:

I valori di immissioni sono distinti in:

a) valori limite assoluti, determinati con riferimento al livello equivalente di rumore
ambientale;

b) valori limite differenziali, determinati con riferimento alla differenza tra il livello
equivalente di rumore ambientale ed il rumore residuo.

²⁵ Tali considerazioni sono dovute ai tecnici preposti della Azienda USL di Brescia

All'Art. 10 Sanzioni amministrative (447/95), al comma 2, si riporta:
Chiunque, nell'esercizio o nell'impiego di una sorgente fissa o mobile di emissioni sonore, supera i valori limite di **emissione e di immissione di cui all'Art. 2**, comma 1, lettere e) e f), fissati in conformità al disposto dell'Art. 3, comma 1, lettera a), è punito con la sanzione amministrativa del pagamento di lire 1.000.000 a lire 10.000.000.

Risulterebbe quindi che per *ogni sorgente*, fissa o mobile, di emissioni sonore *andrebbero verificati sia il limite di emissione che i due limiti di immissione*. In altri termini la lettura degli articoli parrebbe indicare la necessità di indagare i limite assoluto di *ogni singola sorgente* che contribuisce al campo acustico in esame.
L'ambiguità sopra indicata deriverebbe da una lettura del D.P.C.M. del 14/11/1997, ove all'Art. 3, Valori limite di immissione, riporta:

1. I valori limite assoluti di immissione come definiti all'Art. 2, comma 3, lettera a), della legge 26 ottobre 1995, n. 447, **riferiti al rumore immesso nell'ambiente esterno dall'insieme di tutte le sorgenti** sono quelli indicati nella tabella C allegata al presente decreto.
2. Per le infrastrutture stradali, ferroviarie, marittime e le altre sorgenti di cui all'art. 11, comma 1, legge 26 ottobre 1995, n. 447, i limiti di cui alla tabella C allegata al presente decreto non si applicano all'interno delle rispettive fasce di pertinenza, individuate dai relativi decreti attuativi. All'esterno di tali fasce, dette sorgenti concorrono al raggiungimento dei limiti assoluti di emissione.
3. All'interno delle fasce di pertinenza, le singole sorgenti sonore diverse da quelle indicate al precedente comma 2, devono rispettare i limiti di cui alla tabella B allegata al presente decreto. Le sorgenti sonore diverse da quelle di cui al precedente comma 2, devono rispettare, nel loro insieme, i limiti di cui alla tabella C allegata al presente decreto, secondo la classificazione che a quella fascia viene assegnata.

In grassetto si evidenziato il passaggio che solleva il dubbio di applicabilità del limite assoluto di immissione alle singole sorgenti fisse. In definitiva si tratterebbe di stabilire la prevalenza, o meno, dell'Art. 10 della legge quadro nei confronti del comma 1 dell'Art. 3 del DPCM. Inoltre il passaggio in grassetto non consente di escludere, a priori, che l'indagine possa riguardare la specifica sorgente disturbante. Quest'ultima indagine, da un altro punto di vista, si rende necessaria poiché le sanzioni di cui all'Art. 10 (447/95) si applicano quando chiunque nell'esercizio di una sorgente "supera i valori limite di emissione e di immissione di cui all'Art. 2, comma 1, lettere e) e f)". Venendo ora all'esame delle problematiche ambientali dovute al rumore può essere utile esaminare, in maniera sintetica, le diverse sorgenti che contribuiscono alla "sorgente di rumore" costituita dall'impianto nel suo insieme. I dati che si riportano derivano da misure effettuate nell'ambito del D.L. 277/91 e del D. L. 626/94, e sono quindi relativi alle problematiche connesse alla salute e sicurezza dei lavoratori e non

ad una mappatura effettuata a fini "ambientali". Tali dati sono dunque da considerare esclusivamente come indicativi della situazione generale e non rappresentano una situazione impiantistica o area geografica particolare.

3.9 BIBLIOGRAFIA

- [1] Iron and Steel Scrap, Commissione Economica delle Nazioni Unite per l'Europa (UN/ECE) nel 1995.
- [2] G. Brascugli, G. Perni e E. Repetto, "Evolution of the electric arc furnace steelmaking route", MPT International, Febbraio 1997, 62-83.
- [3] M. Mencarini "I metalli ferrosi" Rifiuti n. 44 (8-9/98)
- [4] W. Bandinelli "Il ciclo del rottame" Conferenza internazionale - La radioattività nei rottami metallici conseguenze e soluzioni- Brescia 23 Giugno 1998
- [5] M. Di Fidio, "Economia dei Rifiuti e Politica Ambientale", III Edizione, 1995, 528-538.
- [6] P. N. H. Bhakta, "Recent Technology and Trends in Automotive Recycling", JOM, 1994, 36-39
- [7] R. Serra, L. Giolitti, "Il Riciclaggio delle Auto a Fine Vita: il Metallo è un Problema?", La Metallurgia Italiana, Marzo 1998, 49-59.
- [8] M. Suzuki, A. Nakajima e S. Taja, "Recycling scheme for Scrapped Automobiles in Japan", Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials", P. B. Queneau e R. D. Peterson, TMS, 1995, 729-750.
- [9] R. H. Perry e D. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", VI edizione, Mc Graw-Hill, New York (USA), 1984, 21.1-21.55.
- [10] B. Mazzarotta, "Apparecchiature per il Trattamento dei Solidi - Solid Handling", 69-76.
- [11] J.D. Gilchrist, "Extraction Metallurgy", III edizione, 1989, 64-88.

CAPITOLO 4

LE TECNICHE DI RICICLAGGIO DELLE POLVERI DI ACCIAIERIA

4.1 CRITERI DI CLASSIFICAZIONE DELLE TECNICHE

E' quanto mai difficile stabilire un approccio sistematico ad una classificazione dei metodi di trattamento dei fumi di acciaieria, considerando che, a partire dalla fine degli anni '70 moltissimi processi e tecnologie di vario tipo sono stati sviluppati e/o applicati al trattamento dei fumi di acciaieria. A.D. Zunkel nel recente congresso TMS, 2000 4th International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, in una revisione generale dello stato dell'arte enumera circa 35 processi e certamente molti altri mancano all'appello. Tuttavia cercheremo di stabilire dei criteri di classificazione che aiutino ad inquadrare i processi, non solo secondo quello tradizionale di suddivisione per tipo di processo, ma anche dal punto di vista della sua applicabilità pratica nelle diverse situazioni. A tal fine sono individuati 4 diversi criteri di classificazione dei vari processi, secondo:

- ❖ scopo del trattamento;
- ❖ scala di impianto e localizzazione;
- ❖ prodotti recuperati;
- ❖ tipo di processo.

Nella descrizione e valutazione dei differenti processi e tecnologie faremo ricorso a tali criteri anche al fine di dare un'indicazione, quantomeno qualitativa, sul posizionamento degli stessi rispetto ai problemi economici ed ambientali.

4.1.1 Obiettivi del trattamento

Recupero dei metalli contenuti

Storicamente il primo approccio al trattamento dei fumi o polveri di acciaieria, avvenuto in Germania verso la fine degli anni '70, non aveva un obiettivo propriamente ecologico, ma soltanto economico ed era orientato al recupero dello zinco contenuto e, non per nulla, il primo Waelz (Duisburg) impiegato allo scopo faceva parte di un complesso integrato con un impianto Imperial smelting. Abbiamo visto, infatti, come lo zinco rappresenti il 20% circa del totale contenuto nelle polveri. Il problema della presenza del ferro nelle scorie, nonché della compatibilità delle scorie con una messa a di-

mora in discarica non veniva considerato come pregiudiziale per l'iniziativa. Lo stesso avveniva in Giappone, sempre in funzione di alimentare impianti zinco con materiali zinciferi secondari, per diminuire la dipendenza dai concentrati di origine mineraria

Tuttavia quasi contemporaneamente in Giappone (processo Kowaseiko) si tentava di recuperare il ferro sotto forma di un concentrato riciclabile ai cicli siderurgici spingendo la metallizzazione del ferro nella scoria nello stesso forno Waelz modificato o in un altro forno rotativo. Dunque, storicamente i primi riciclatori delle polveri di acciaieria sono stati i produttori di zinco, e in particolare quelli che utilizzavano impianti di estrazione dello zinco basati sul processo termico, l'Imperial Smelting.

Dal canto loro, i produttori di acciaio al forno elettrico si trovavano in condizioni di dipendenza da tali impianti che costituivano l'unico sbocco al riciclo delle polveri delle loro acciaierie, cui veniva impedito il conferimento tal quale in discarica.

Successivamente si sono intensificati gli sforzi su processi e tecniche orientate anche e soprattutto al recupero del ferro, e una spinta decisiva in tale direzione è stata data proprio dai produttori di acciaio, e in particolare dai produttori di acciai speciali, con alti tenori di cromo e nichel in particolare, in quanto allo stesso tempo si poneva un problema economico di recupero del valore di tali elementi di lega presenti nei fumi, ed uno di scarsa redditività per il loro trattamento al Waelz dovuto al basso contenuto in zinco dei loro acciai.

E' ovvio che si tratta di due filosofie diametralmente opposte:

- ❖ i processi e gli impianti orientati al recupero dei materiali in lega ad elevato valore, come Cr e Ni, tendono a risolvere il problema del riciclo su scala rapportata il più possibile alla produzione di acciaio del singolo produttore, e quindi a realizzare un impianto di trattamento la cui capacità e dimensione sia la minima possibile, compatibilmente con la economia di scala dello stesso impianto di riciclo;
- ❖ gli impianti orientati al recupero dello zinco, in quanto gestiti da produttori di zinco, sono di grandi dimensioni e quindi servono una serie di acciaierie dislocate in aree regionali o nazionali, fundamentalmente per due tipi di vincoli:
 - ✓ il produttore di zinco deve convertire i fumi di acciaieria in una materia prima secondaria in quantità idonee a costituire una alimentazione significativa per il proprio impianto metallurgico, e gli impianti metallurgici di estrazione dello zinco hanno capacità mai inferiori alle 100.000 t/a di metallo, equivalenti a circa 200.000 t/a di materia prima in alimentazione
 - ✓ i produttori zinco che sono entrati nel business dei fumi di acciaieria hanno tradizionalmente adottato la tecnologia Waelz, e la tecnologia Waelz si basa su un modulo di impianto la cui capacità può variare in un campo molto ristretto, tipicamente tra 60.000 e 90.000 t/a di fumi di acciaieria, per motivi tecnologici e di economia di scala, come vedremo al cap. 5.1.

Questi due vincoli sono illustrati nello schema di figura 4.1.1, nel quale viene rappresentato un bilancio approssimativo relativo alla integrazione tra impianto di trattamento polveri EAF (tipicamente un modulo Waelz) e l'impianto primario di estrazione zinco, in cui si suppone che gli ossidi prodotti dal recupero dei fumi EAF al Waelz costituiscano almeno il 20% dell'alimentazione. Come si vede un sistema di questo tipo deve essere alimentato da un considerevole bacino di utenze: considerando una generazione media di fumi EAF di 15 kg/ton di acciaio prodotto, le 80.000 t/a di fumi necessarie a rendere economico lo sfruttamento corrispondono ad una produzione di oltre 5 Mt/a di acciaio (circa 1/3 della produzione italiana di acciaio al forno elettrico) e, quindi, ad un bacino di utenze di circa 15 acciaierie di media grandezza.

Dopo il primo impianto al plasma costruito da un produttore del settore acciaio di rilevanti dimensioni (SKF, Landskrona, Svezia, circa 70.000 t/a), tutti gli altri impianti costruiti da produttori di acciaio sono stati caratterizzati dalla piccola taglia: gli impianti al plasma su tecnologia Tetronics o Mintek, ecc. sono stati per lo più impianti da 2÷3 MW, per capacità di circa 6.000 t/a di fumi EAF trattati, che costituiscono appunto il gettito di una acciaieria media. Mentre da un lato l'impianto al plasma di tipo stand-alone, cioè progettato per il fabbisogno di un solo utente, soddisfa il requisito di riconvertire i fumi EAF in acciaio o una ferrolega da riciclare nel ciclo produttivo dell'acciaieria, dall'altra parte si pone il problema di recuperare lo zinco in forme facilmente commerciabili, non essendo in generale i produttori di acciaio integrati con l'attività di estrazione metallurgica dello zinco: di qui l'obiettivo di base dei processi indirizzati al recupero dell'acciaio, su impianti di piccola scala di ottenere lo zinco possibilmente in forma di metallo di qualità commerciale.

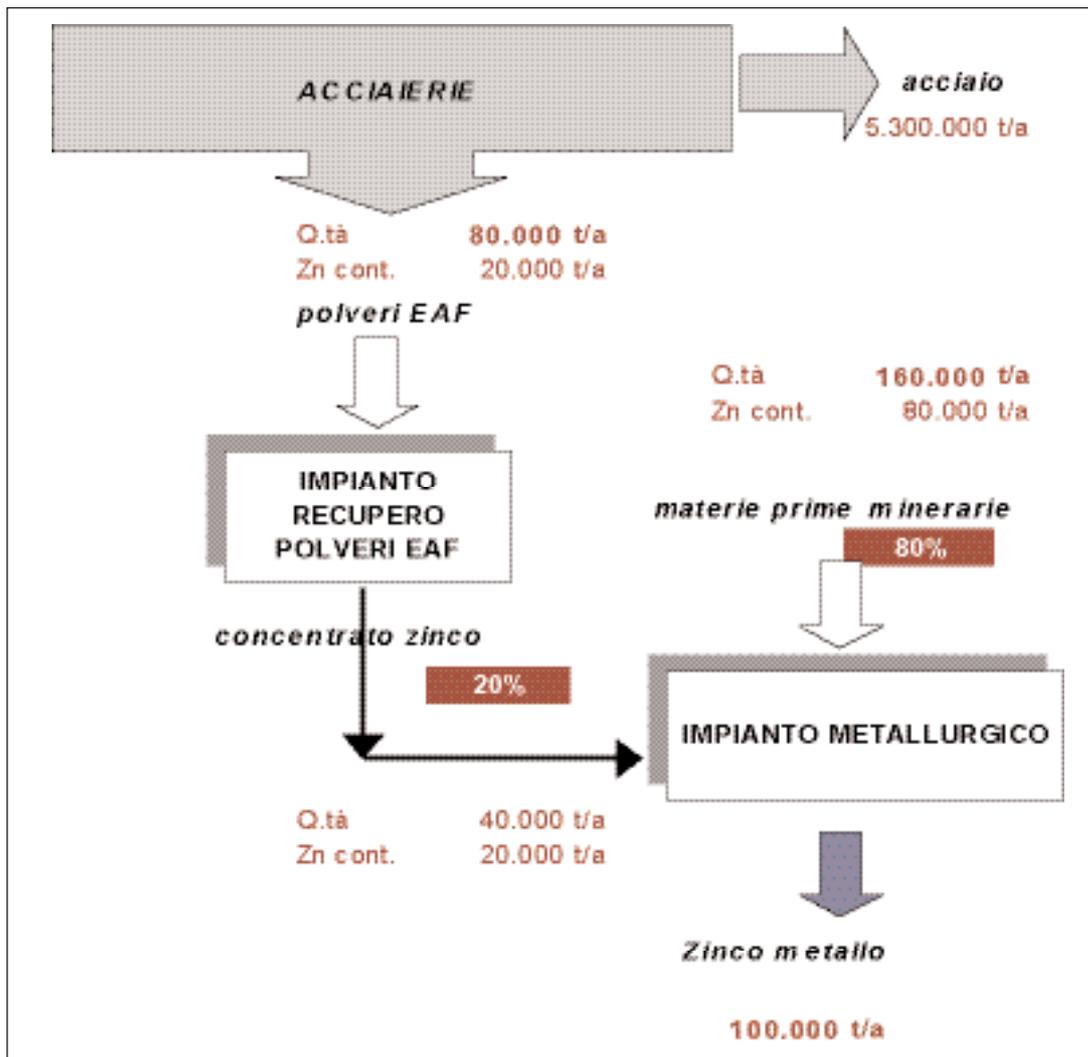


Fig. 4.1.1

In base al criterio illustrato, processi e tecniche per il trattamento dei fumi EAF si possono suddividere sinteticamente, avendo in mente l'obiettivo principale del processo di recupero, in due categorie:

- ❖ Impianti stand-alone: tendono alla verticalizzazione dei prodotti del processo di trattamento, e in particolare al riutilizzo dei prodotti (ferrosi) nell'ambito dello stesso impianto siderurgico che ha generato i fumi;
- ❖ Impianti integrati con altri cicli produttivi, cioè con produzione di intermedi che possono essere sostitutivi di materie prime in altri cicli produttivi, o dell'acciaio o dello zinco.

C'è, infine, una terza via per il trattamento delle polveri che non è legato né al recupero

dei metalli richiesti dalle acciaierie, come il ferro, il cromo, il nichel etc., né dello zinco che interessa ai produttori di zinco primario. Questa via è quella dell'inertizzazione che si basa sul declassamento del rifiuto da pericoloso a un rifiuto suscettibile di essere messo a dimora in discariche non dotate di particolari livelli di protezione, in generale il test di controllo è un test sulla qualità dell'eluato.

Lo schema di figura 4.1.2 seguente illustra sinteticamente la casistica sopra esaminata.

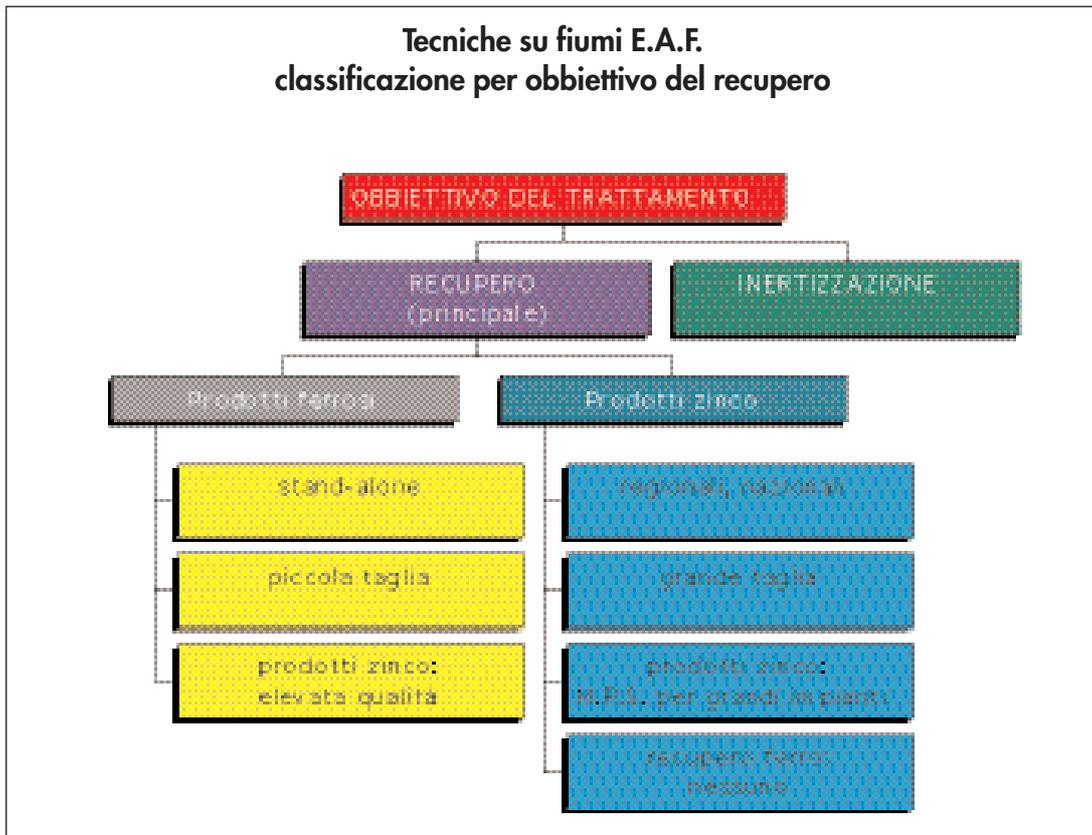


Fig. 4.1.2

4.1.2 Scala di impianto - Localizzazione

È un criterio di classifica legato esclusivamente alle dimensioni del bacino di utenza servito che raccoglie gli impianti in:

- ❖ impianti di piccola taglia, integrati con una acciaieria elettrica, o al massimo di servizio ad un mini consorzio locale di acciaierie.
Capacità di trattamento: da 5.000 a 15.000 t/a di EAF (330.000-1.000.000 t/a di acciaio);

-
- ❖ impianti di media taglia: sono di servizio a bacini di utenza più consistenti. Capacità di trattamento: da 15.000 a 40.000 t/a (1.000.000-2.500.000 t/a di acciaio);
 - ❖ impianti regionali o nazionali
Capacità di trattamento: oltre 40.000 t/a (>2.500.000 t/a di acciaio).

4.1.3 Prodotti recuperati e loro destinazione

Prodotti ferrosi

In generale (con le dovute eccezioni) i processi pirometallurgici sono più adatti al recupero dei prodotti ferrosi, e pertanto tendono a risolvere il problema del riciclaggio del ferro contenuto nei fumi EAF nell'ambito dello stesso impianto siderurgico che ha generato i fumi, mentre i processi idrometallurgici valorizzano meglio i prodotti zinciferi. Il valore del prodotto ferroso recuperato è chiaramente dipendente dal grado di riduzione dell'ossido di ferro a ferro metallico, ovvero dal grado di metallizzazione del prodotto, e qui si ha una scala di prodotti ottenibili a seconda del grado di riduzione ottenuto nel reattore pirometallurgico progettato per il trattamento dei fumi da EAF. E' anche ovvio che il costo energetico e in riducenti cresce con il grado di riduzione:

- ❖ Un ossido di ferro in polvere, o eventualmente sinterizzato o bricchettato (in quest'ultimo caso a mezzo operazioni a valle del processo pirometallurgico) praticamente liberato dello zinco, del piombo e del cadmio. Un prodotto di questo tipo, in linea di massima è suscettibile di :
 - ✓ Riciclaggio in un processo siderurgico;
 - ✓ Collocabile a discarica;
 - ✓ Utilizzo in altri settori come sostitutivo di materiali inerti.

Caso per caso è necessario effettuare verifiche puntuali, piccole variazioni di composizione degli elementi non ferrosi allontanati possono impedirne l'utilizzo in uno o tutti i settori di riutilizzo sopra citati. In generale è meglio collocabile un prodotto in pezzatura che non un prodotto polverulento.

Il recupero del ferro in un ciclo siderurgico è chiaramente condizionato ad un elevato fabbisogno energetico e di riducenti:

- ❖ Una scoria ferrosa vetrificata, settori di riutilizzo come nel caso precedente. A vantaggio di questo tipo di prodotto rispetto al precedente è la forma fisica che in generale presenta minori problemi, sia per il collocamento a discarica, sia per il riutilizzo come inerte (ma anche qui il prodotto deve essere attentamente qualificato e testato);
- ❖ Pellets preridotte (simili a DRI), con elevato grado di metallizzazione (superiore

-
- ❖ al 80%) utilizzabili nel forno ad arco;
 - ❖ Ferroleghes, commerciabili se colate, o riutilizzabili come alimentazione liquida nell'ambito dello stesso impianto di produzione acciaio. Un caso a sé sono le ferroleghes, ad alto valore provenienti dal trattamento di fumi da rifusione di scrap di acciai legati.

Prodotti zinciferi

I processi idrometallurgici sono pensati principalmente per il recupero dello zinco, quindi in generale producono zinco e prodotti derivati dello zinco di maggiore qualità rispetto ai processi pirometallurgici. Anche qui si ha una scala crescente di valore del prodotto recuperato. Oltre alla composizione e quindi alla qualità del prodotto, assume particolare importanza in questo caso la ricettività del mercato del prodotto di zinco. Poiché gli end uses dello zinco sono principalmente orientato all'impiego del metallo anziché dei suoi derivati (ossidi, sali), è evidente che l'obiettivo è quello di produrre preferibilmente del metallo anziché dei derivati sia pure di purezza commercialmente accettabile.

- ❖ Ossidi impuri di Zn, Pb, Cd, fortemente contaminati con metalli alcalini e alogeni. Sono un prodotto intermedio, che trova collocazione esclusivamente come materia prima integrativa nella alimentazione del forno Imperial Smelting.

Il settore di destinazione è quindi fortemente limitante, considerando che:

- ✓ la produzione di zinco mondiale originata da Imperial Smelting è pari all'11% della produzione mondiale (circa 850,000 t/a), ed è concentrata in 14 impianti in 11 diversi paesi, con distribuzione geografica in genere diversa da quella della produzione di acciaio al forno elettrico;
- ✓ Il forno Imperial Smelting, per suoi vincoli di processo (vedi par.1.4.1., *Condensazione dello zinco*), può ricevere in alimentazione non più del 20% di materiale ossidato, in bricchette, particolarmente per problemi al condensatore Zinco): questo significa che una tipica unità da 70,000 t/a di zinco prodotto, non può accettare più di 30,000 t/a di bricchette, contenenti in media circa 15,000 t/a di zinco, che tradotto in peso equivalente di EAF trattati equivalgono a circa 62,000 t/a di EAF. In altre parole se venissero raccolte in Italia 120,000 t/a di fumi EAF, trattate al Waelz o ad altro processo pirometallurgico avente come prodotto un ossido di Zn grezzo, non basterebbero due impianti Imperial Smelting per smaltire l'ossido ricavato dal processo pirometallurgico. A questo si aggiunga che solo la metà dei 14 impianti Imperial Smelting del mondo è attrezzata per riciclare ossidati di zinco, in particolare in Germania, Francia, e Giappone. Restando nell'ambito Europeo non lo sono o lo sono in misura incompleta gli ISP italiano e inglese.

Si può stimare che il ciclo combinato pirometallurgia EAF + Imperial Smelting, a livel-

lo mondiale, non potrebbe assorbire più di 430,000 t/a di fumi di acciaieria. Altro settore di destinazione sicuramente di capacità più ampia è il settore della produzioni di zinco per via elettrolitica: tuttavia il trattamento dell'ossido di Zn grezzo presenta problemi di processo di livello molto superiore a quelli pur presenti per il trattamento all'Imperial Smelting, e i processi convenzionali su cui si basa un impianto elettrolitico non sono concepiti per trattare materiali come l'ossido Waelz o un equivalente, carichi di alogeni, silice, ferro. Il loro trattamento richiederebbe comunque investimenti aggiuntivi, costi di esercizio aggiuntivi, e comunque la carica di ossidi all'impianto non potrebbe salire oltre il 10÷15% della alimentazione totale (costituita da concentrati di solfuri). Alcuni degli elementi di disturbo presenti nell'ossido grezzi possono essere ridotti minimizzando il carry over di materiale crudo (polveri EAF) dal reattore pirometallurgico in cui è realizzato il trattamento delle polveri EAF, altri no (quali gli alogeni). Resta il fatto che pensando alla integrazione di impianti pirometallurgici con grandi impianti di produzione zinco a valle, la cui ubicazione non è stata certo scelta in funzione della loro alimentazione con materiali secondari, sia che si tratti di impianti Imperial Smelting che elettrolitici, ci si muove comunque in un quadro di notevoli problemi logistici legati al trasporto, anche di migliaia di chilometri, di materiali polverulenti e non aggregati.

❖ Ossidi di purezza commerciale

Alcuni processi rivendicano la capacità di produrre ossidi elevata purezza compatibili con gli end uses più frequenti degli ossidi di zinco (gomme, vernici, mangimistica). Sembra piuttosto improbabile che l'ossido generato da processo di tipo pirometallurgico possa raggiungere il grado di purezza richiesto (la volatilizzazione dello zinco è sempre associata a cadmio e in parte piombo, per non parlare degli alogeni e del carry over).

Un processo idrometallurgico può essere teoricamente orientato alla produzione di un ossido per precipitazione selettiva e successivo essiccamento del precipitato, pur tuttavia restano dubbi sulla possibilità di collocazione, e per le stringenti specifiche di purezza richieste, e per la forte rigidità di tale settore commerciale, dove la produzione di ossidi è monopolizzata da processi di recupero per volatilizzazione a partire da materie prime molto pure quali matte di zincatura o addirittura metallo.

❖ Sali di zinco

Ottenibili esclusivamente attraverso un processo idrometallurgico. Le specifiche di purezza possono essere raggiunte, resta però determinante il fattore di effettiva possibilità di collocazione sul mercato: se tutto il gettito di polveri EAF italiano (280.000 t/a, con circa 50.000 t/a di zinco contenuto) dovesse essere convertito in solfato di zinco monoidrato (titolo in Zn minimo: 36%) si produrrebbero circa 80.000 t/a di solfato, contro un mercato italiano di 12.000 t/a

❖ Zinco metallo, grado PW (Prime Western)

Molti processi pirometallurgici basati su un reattore intensivo, operante in ambiente confinato e a tenuta, quali reattori con torcia al plasma o con arco trasferito, ottenendo la volatilizzazione dello zinco allo stato di vapore un vapore di zinco, in atmosfera riducente, hanno tentato di operare un processo di condensazione diretta dello zinco, a guisa del forno Imperial Smelting. Lo zinco ottenibile è generalmente inquadrato nella qualità P.W. (Prime Western) assimilabile alla qualità G.O.B. (Good Ordinary Brand) che nel mercato dello zinco è destinato al settore zincatura generale. Da tener presente che lo zinco G.O.B. è il prodotto principale dell'impianto Imperial Smelting, e deriva dal processo di raffinazione parziale (per distillazione) per rimozione del ferro e del piombo dallo zinco direttamente uscente dal condensatore del forno Imperial Smelting. E' quindi necessario in generale anche per lo zinco prodotto dallo splash condenser di un forno al plasma prevedere uno stadio di raffinazione per la eliminazione del ferro e (parziale) del piombo, fino ai tenori richiesti per la qualità G.O.B. (0.025% Fe e 1.2% Pb)

La più parte dei tentativi è stata realizzata con l'impiego di uno splash condenser a zinco: un rotore immerso in un bagno di zinco raffreddato con serpentini ad acqua a $T = 550 \div 650^\circ \text{C}$ solleva spruzzi di metallo che condensano i vapori di zinco (e piombo e cadmio) presenti nella corrente gassosa uscente dal reattore (vedi par.1.4.1., *Condensazione dello zinco*).

I tentativi, anche su unità su scala commerciale (Tetronics, Elkem, v. § 4.5.1.1) sono stati lunghi e deludenti. I motivi dell'insuccesso sono molteplici e rimandiamo ad una breve analisi esposta nel paragrafo 4.2.1, *Condensazione dello zinco*.

In questa sede richiamiamo alcuni aspetti principali del problema:

- ✓ l'efficienza del condensatore è decisamente scarsa e quindi buona parte dello zinco è recuperato dal condensatore sotto forma di drosse (che presentano gli stessi problemi di collocazione esposti per gli ossidi impuri, per non parlare della conseguente necessità di frequenti clean-out del condensatore (problemi di manodopera, igiene ambientale)
- ✓ Il metallo ottenuto, definito come qualità Prime Western necessita comunque di successivi trattamenti (costosi) di liquazione e di raffinazione, per arrivare almeno alla qualità G.O.B., sufficiente per il settore delle zincature.

Migliori risultati, dal punto di vista del rendimento di condensazione, sono stati indubbiamente ottenuti sostituendo lo splash condenser a zinco con un più convenzionale splash condenser a piombo, caratteristico degli impianti Imperial Smelting (vedi Mintek Enviropas). Ma l'adozione di un condensatore a piombo comporta una notevole complicazione impiantistica oltre che della necessità di gestire un notevole circolante di piombo.

❖ Zinco elettrolitico

Rappresenta il prodotto più facilmente collocabile sul mercato, ma anche la più diffi-

cile da ottenere, per i motivi citati sopra. Le tecnologie di lisciviazione e purificazione disponibili a livello commerciale per arrivare a produrre una soluzione atta ad alimentare una elettrolisi zinco, sono maturate nel corso di molti decenni per trattare materie prime zincifere che includono tipi e concentrazioni di impurezze totalmente diverse dal caso fumi di acciaieria o ossidi Waelz. In quest'ultimo caso si sottintende che si parla di un ciclo combinato pirometallurgico-idrometallurgico. Il grafico di figura 4.1.3 riassume, sinteticamente, la suddivisione appena analizzata.

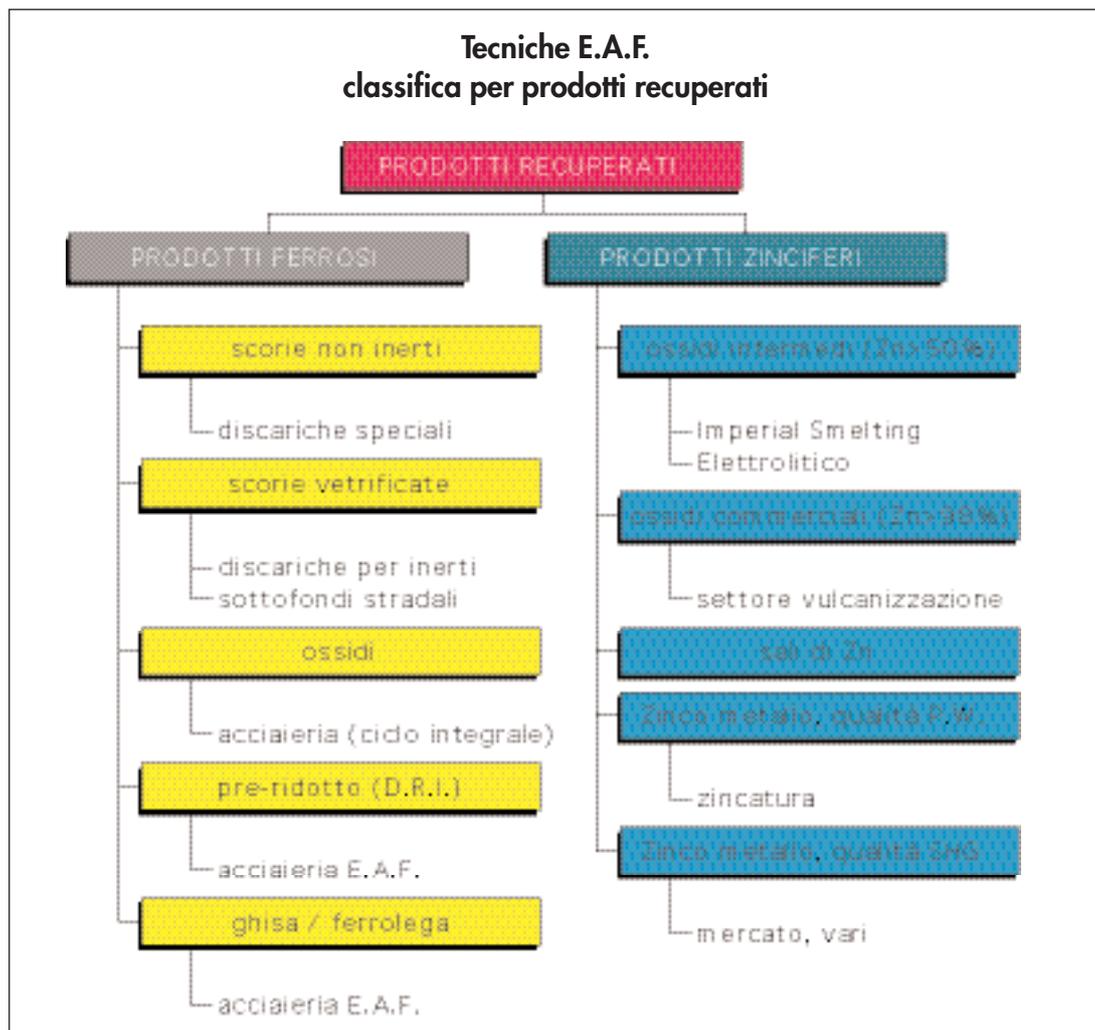


Fig. 4.1.3

4.1.2 Processi

I processi di trattamento sono convenzionalmente inquadrati secondo questo tipo di classificazione:

- ❖ Pirometallurgico;
- ❖ Idrometallurgico;
- ❖ Una combinazione dei due (effettuata nello stesso sito industriale). In quest'ultimo caso non è irrilevante distinguere a sua volta quelle combinazioni che hanno come primo step un trattamento idrometallurgico seguito da un trattamento pirometallurgico e viceversa.

Sottolineiamo ancora una volta che per lo più i processi di tipo idro sono caratterizzati da un approccio al problema che privilegia il recupero dello zinco e dei non ferrosi associati, mentre quelli di tipo piro partono dalla esigenza di recuperare i valori ferrosi contenuti nei fumi.

Una possibile catalogazione sistematica dei processi disponibili nelle due rispettive classi principali è la seguente:

Processi pirometallurgici

❖ Processi in fase fusa, reattori intensivi

Si svolgono su reattori di chiara scuola "siderurgica", generalmente su reattori chiusi, a tenuta, del tipo forno a plasma o con elettrodo consumabile, ad elevato rapporto specifico energia/volume.

I valori ferrosi sono concentrati in un bagno di ferrolega e/o in una scoria di ossidi di ferro, a seconda del grado di riduzione del processo. Molto spesso si è tentato di ottenere in una sola apparecchiatura zinco metallo, mediante l'inserimento di un condensatore zinco sulla corrente gassosa in uscita dal reattore, ma fattori termodinamici come pure fattori tecnologici legati allo stato attuale della tecnologia di condensazione dello zinco vapore, hanno per lo più portato ad un insuccesso. In alternativa si è passati al recupero dello zinco come ossido, curando in particolare gli aspetti di qualità dell'ossido, quali la minimizzazione del carry over di materiale crudo.

Appartengono ad esempio a questa categoria i forni Tetronics Mintek, Elkem, C.S.M./ILSERV (v. § 4.5.1.1).

❖ Processi in fase fusa, reattori non intensivi

Si svolgono su reattori più o meno derivati da reattori simili impiegati nella metallurgia non ferrosa, sia nello smelting diretto di solfuri, sia nello slag-fuming.

In generale sono adottati reattori di dimensioni non piccole o meglio, in alcuni casi l'ambiente di reazione è di ridotte dimensioni, ma è seguito da un ambiente di calma e di settling delle fasi fuse (scoria o scoria + metallina) che viene anche sfruttato per completamento delle reazioni di riduzione o altro.

Poiché il vettore energetico principale non è elettrico ma generalmente un combustibile gassoso o solido, il volume e la composizione dei gas di reazione precludono qualsiasi possibilità di recupero dello zinco come metallo per condensazione, e pertanto lo zinco viene sempre concentrato in ossidi impuri.

A loro volta i reattori usati possono essere di tipo bath-smelting (Ausmelt) o flash-smelting (Horse Head Resources, Contop), seguiti questi ultimi sempre da un bacino di calma e settling. Ricordiamo che i reattori flash smelting richiedono sempre una classifica e un essiccamento spinto della carica.

❖ Processi in fase solida

Il capostipite e il più diffusamente adottato di questi processi è il Waelz. Il fondamentale svantaggio di questa tecnologia è la classifica del residuo (scoria Waelz), che non è né valorizzabile come materiale riciclabile ai processi siderurgici, né presenta caratteristiche tali da poter essere facilmente messa a dimora in discariche per inerti.

Il tipo di reattore che invece sembra aver risolto il problema, producendo un materiale di caratteristiche tali da poter essere considerato un DRI e pertanto riciclabile al ciclo siderurgico è il forno a piano rotante (rotary hearth furnace, v. § 4.2.3.2 e 4.5.1.1) usato da INMETCO e MIDREX/KOBE.

Lo zinco è in tutti i casi recuperato come ossido grezzo.

Processi idrometallurgici

Si sono sviluppati quasi esclusivamente in ambito Europeo (è evidente la maggiore attenzione ai problemi ambientali posti dai processi termici).

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 (più del 60%).
- ✓ Il residuo sotto forma di fango o cake di filtrazione umido non è né riciclabile al processo siderurgico, né collocabile in discarica.

Il grafico di figura 4.1.4 sintetizza la classificazione per processo appena trattata.

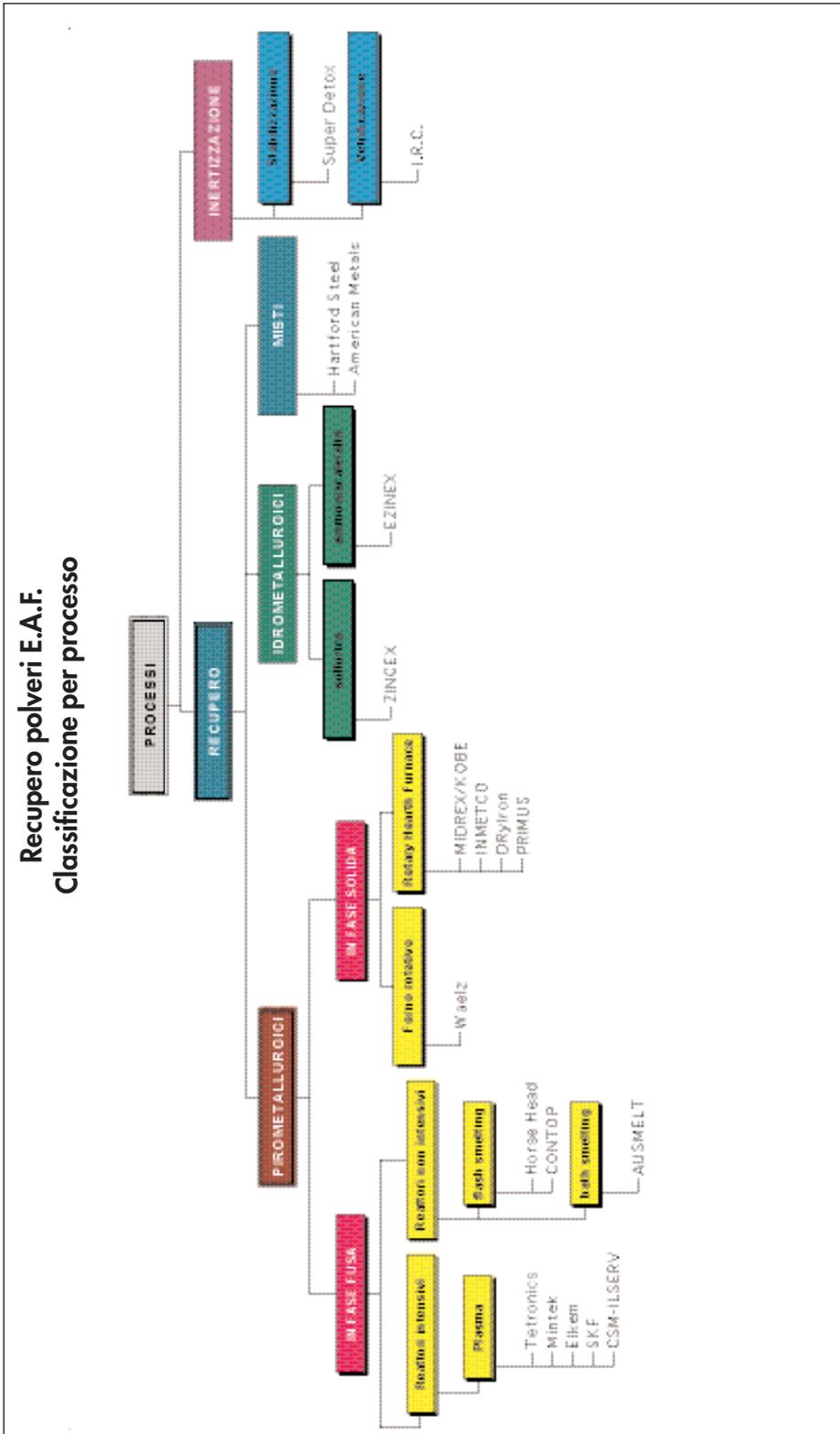


Fig. 4.1.4

4.2 I PROCESSI PIROMETALLURGICI

4.2.1 Principi termodinamici

Il processo di riduzione carbotermica

Essendo i fumi di acciaieria costituiti essenzialmente da ossidi di ferro ed ossidi di zinco la cui riduzione è operata nei processi termici dal carbone aggiunto in carica secondo lo schema generale:



È di fondamentale importanza conoscere le condizioni termodinamiche che consentono, in 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. Nel grafico di figura 4.2.1 sono illustrate le condizioni termodinamiche di equilibrio per la riduzione degli ossidi di zinco e di ferro: La curva (A) delimita i campi di esistenza del ferro ossidato (come FeO) e ridotto, per una scoria in cui la attività di FeO sia pari a 0.75, corrispondente ad una scoria avente una basicità pari a circa 1, ed una concentrazione in FeO della scoria pari a circa il 50%, condizioni riscontrabili per una alimentazione di fumi di acciaieria aventi una concentrazione del 35-40% di Fe₂O₃. Al diminuire della attività del FeO nella scoria la curva di equilibrio FeO/Fe si sposta verso il basso (vedi curva A') si ha cioè è necessaria una maggiore concentrazione di CO in rapporto alla CO₂ nell'ambiente di reazione. La curva (B) invece delimita i campi di esistenza dell'ossido di zinco e dello zinco, ottenendo una scoria con un tenore residuo in Zinco pari allo 0.4% (attività di ZnO pari a 0.05). Il diagramma è valido per una scoria caratterizzata da un indice di basicità (CaO/SiO₂) prossimo a 1. Per maggiore comodità di interpretazione, nel grafico di figura 4.2.2 sono riportati i valori del rapporto delle pressioni parziali di CO₂ e CO nell'ambiente di reazione in funzione del log(CO₂/CO) rappresentato nel grafico precedente. Il diagramma 4.2.2 è particolarmente utile per individuare, ovviamente in condizioni di equilibrio, i valori dei parametri di esercizio, temperatura e concentrazione in CO, che consentono di indirizzare il processo di fumigazione dei fumi EAF a vari prodotti, e precisamente:

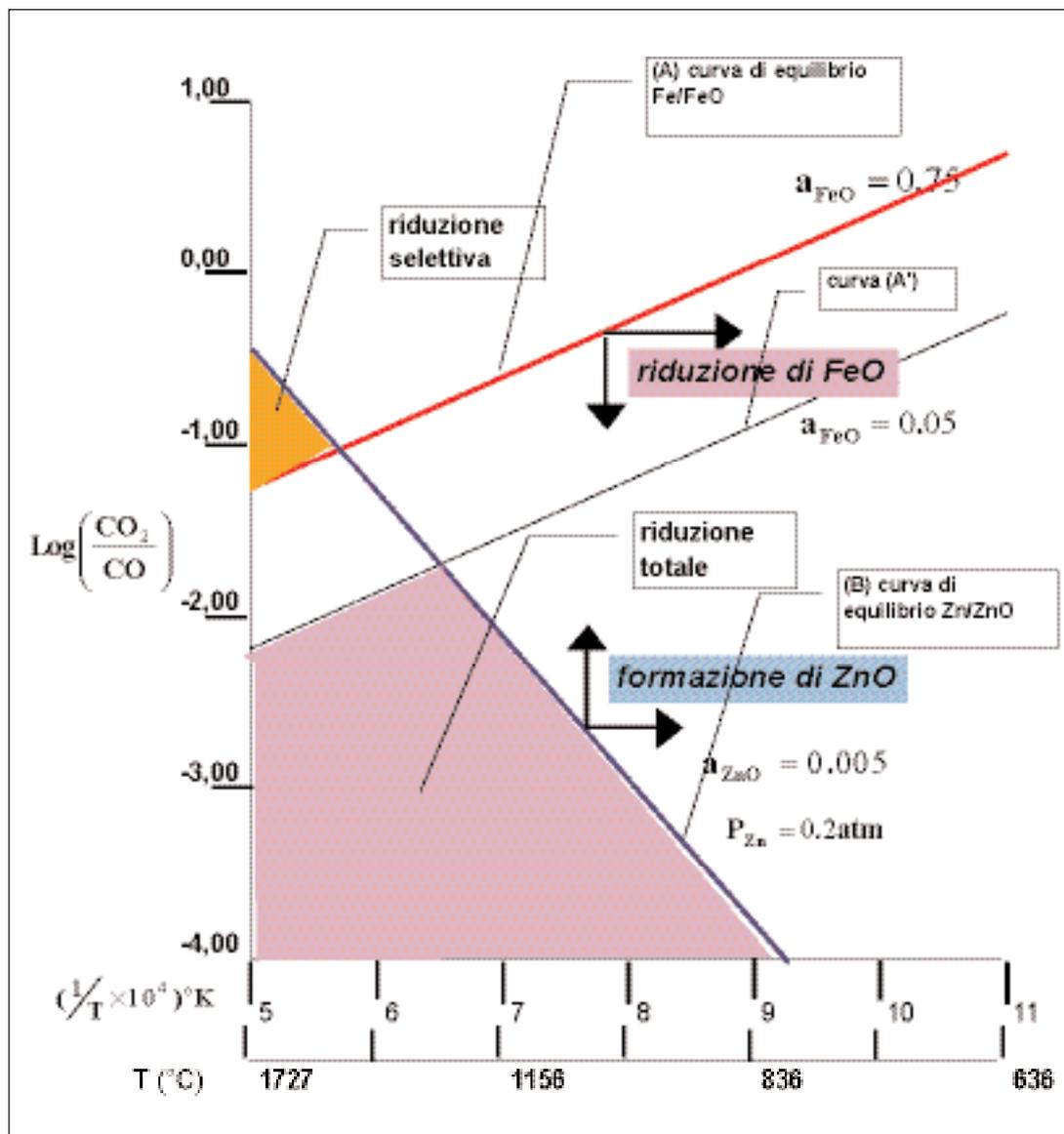


Fig. 4.2.1

Riduzione selettiva

Nella regione indicata con colore arancione si ha la riduzione selettiva dell'ossido di zinco, in altre parole l'ossido di ferro non viene ridotto e rimane come FeO nella scoria, mentre lo zinco viene ridotto e passa nella fase gassosa come vapore di Zn. Come si vede dal diagramma, tale condizione si realizza con atmosfere di reazione relativamente ricche in CO_2 , e con temperature molto elevate.

Riduzione totale

Si ha una riduzione contemporanea di Zinco e di ferro nella regione indicata con colore viola, e quindi con temperature medio-alte ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) e con atmosfere di reazione molto ricche in CO (rapporto tra le pressioni parziali di CO_2 e CO inferiori a 1:100). In pratica il processo è indirizzato ad ottenere un bagno di ferro-leghe (se la temperatura è sufficiente a ottenere una fase ferrosa fusa, o un pre-ridotto (DRI) in caso contrario).

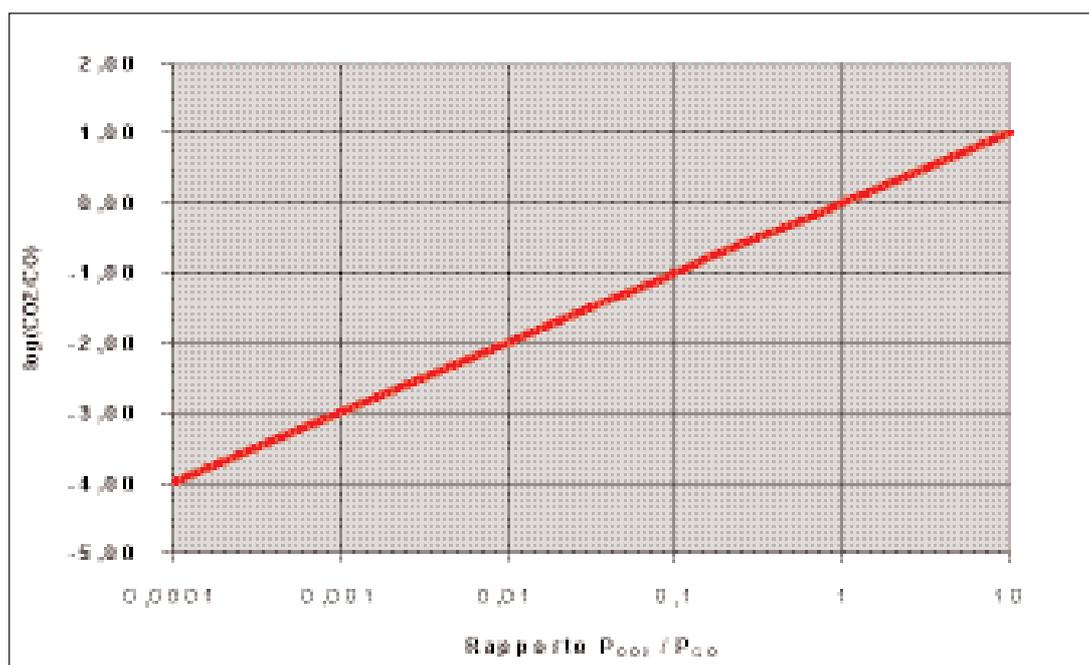


Fig. 4.2.2

Lo zinco viene volatilizzato come Zn vapore metallico.

Formazione di ZnO

In tutti gli altri casi, e cioè con temperature non elevate, si ha invece semplicemente la fumigazione dello zinco sotto forma di ossido. Nel diagramma di figura 4.2.3 sono rappresentate sinteticamente le varie condizioni possibili di un processo di riduzione carbo-termica dei fumi di acciaieria.

La condensazione dello zinco

La fase gassosa uscente da un forno che opera la riduzione e la volatilizzazione dello zinco dai fumi di acciaieria in condizioni di temperatura sufficientemente elevate (almeno $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$), contiene zinco vapore accompagnato da CO e CO_2 .

Il recupero dello zinco vapore sotto forma di zinco liquido deve essere naturalmente effettuato in condizioni tali da ottenere il massimo della resa di condensazione che è in-

dicata nella seguente espressione:

$$\eta = \frac{(1 - Y \leftrightarrow P_{Zn})}{P - P_{Zn}}$$

dove:

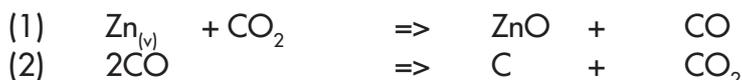
η = rendimento di condensazione

Y = rapporto molare tra gas incondensabili e vapori di zinco all'ingresso del condensatore

P_{Zn} = pressione parziale vapori di zinco

P = pressione totale nel forno

Per raggiungere una efficienza di condensazione del 95%, per una corrente gassosa avente all'ingresso del condensatore una pressione parziale di vapori di zinco pari a 0.2 atm, la pressione parziale dello zinco in uscita dal condensatore deve essere ridotta a 0.01 atm. Il seguente diagramma di figura 4.2.4 illustra i dati di equilibrio del sistema CO-CO₂-Zn per una pressione parziale di zinco di 0.2 atm e 0.01 atm. Il diagramma evidenzia che i vapori di zinco debbono essere raffreddati a circa 580 °C per ridurre la pressione parziale di Zn ad almeno 0.01 atm. In tali condizioni di temperatura i vapori di zinco verrebbero teoricamente ossidati a ZnO dalla CO₂ prodotta dalla dissociazione del CO, favorita appunto dalle basse temperature:



Tuttavia essendo la cinetica della reazione (2) sfavorita dalle basse temperatura, si verifica in pratica che raffreddando rapidamente la corrente gassosa nel condensatore lo zinco condensando viene sottratto alla ossidazione e ricombinazione come ZnO, mantenendo l'atmosfera del forno fortemente riducente, con un rapporto CO₂/CO < 1:1000. La realizzazione pratica di una apparecchiatura adatta a alla condensazione dei vapori di zinco è stata proposta nel tempo in diverse versioni. In questa sede ci limitiamo a esaminare brevemente i due principali tipi di tecnologia ed apparecchiature di condensazione (v. figura 4.2.5):

- ❖ lo splash condenser a zinco
- ❖ lo splash condenser a piombo

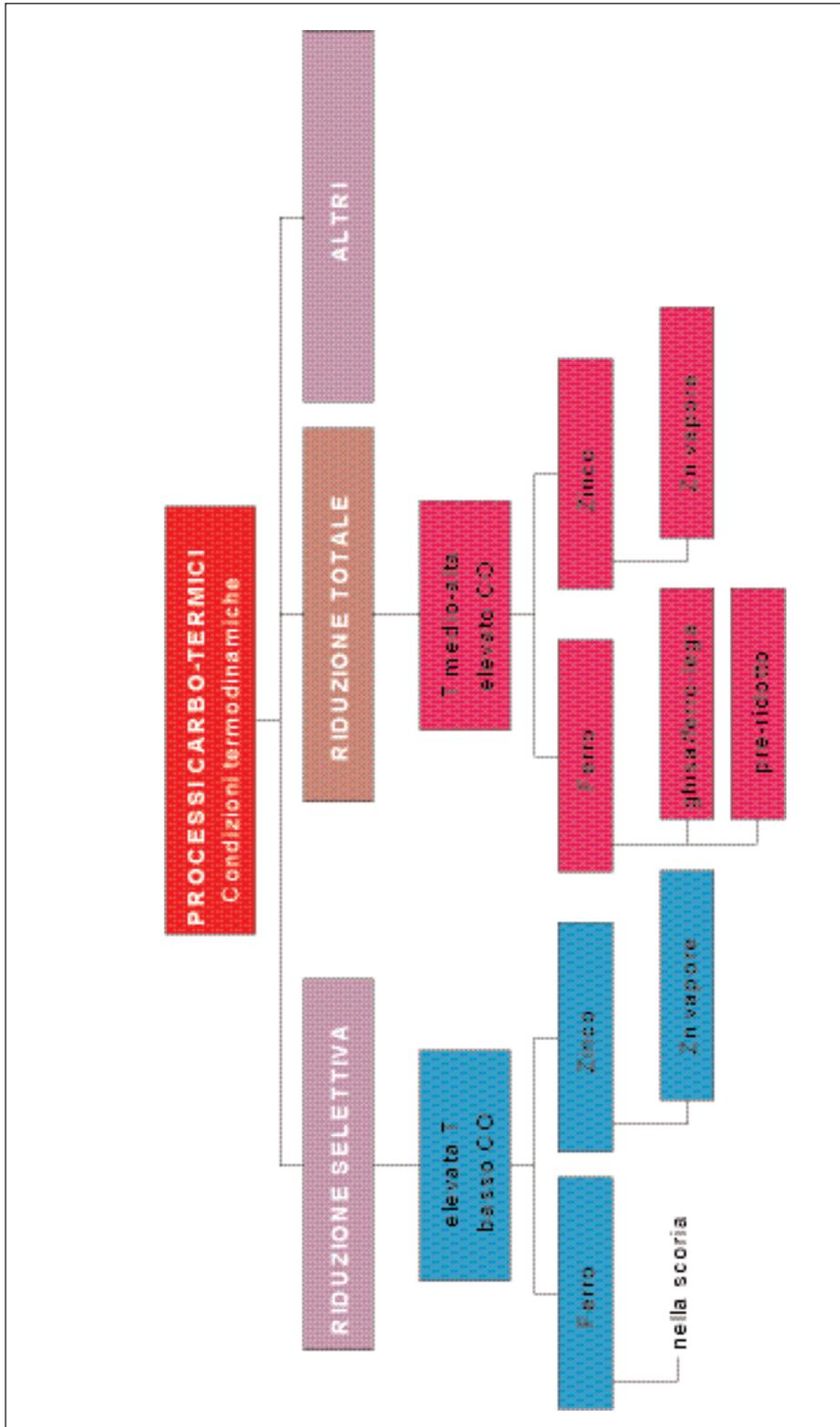


Fig. 4.2.3

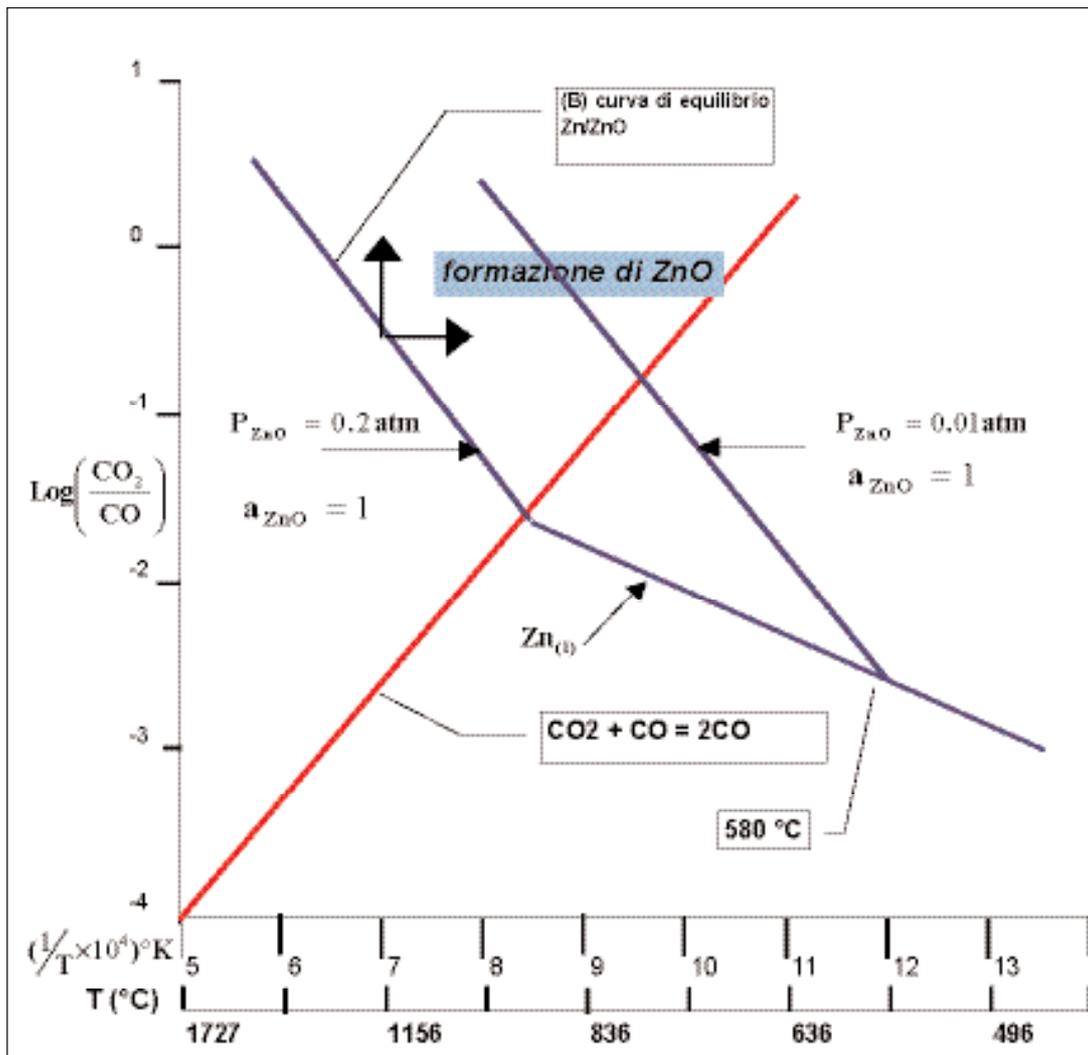


Fig. 4.2.4

Entrambe le tecnologie sono basate sul principio del quenching dei gas contenenti vapori di zinco, a mezzo di una pioggia di metallo fuso che investe i vapori che attraversano l'apparecchiatura. La pioggia di metallo fuso è ottenuta a mezzo di rotori immersi in un bagno di metallo fuso. Si noti che storicamente, lo splash condenser a piombo è una tecnologia matura, avviata e sviluppata dai primi anni '60 nel contesto del processo ed impianti Imperial Smelting: il forno Imperial Smelting è usato per l'estrazione simultanea di zinco e piombo da concentrati, non solforati, misti di Zn/Pb, è un B.F. (blast furnace) nel quale in condizioni di temperatura e concentrazioni di CO nel gas di processo adatte si raggiunge la volatilizzazione dello zinco come vapore metallico e quindi si pone il problema del recupero per condensazione dello zinco va-

pore dai gas di processo che lasciano il forno. Lo splash condenser a zinco è invece una tecnologia relativamente nuova (fine anni '70) e fra i suoi primi esempi di applicazione si trova la SKF che nella sua prima realizzazione in assoluto di forno al plasma adatto a fumi di acciaieria (processo PLASMADUST) si trovò ad affrontare il problema della condensazione dello zinco.

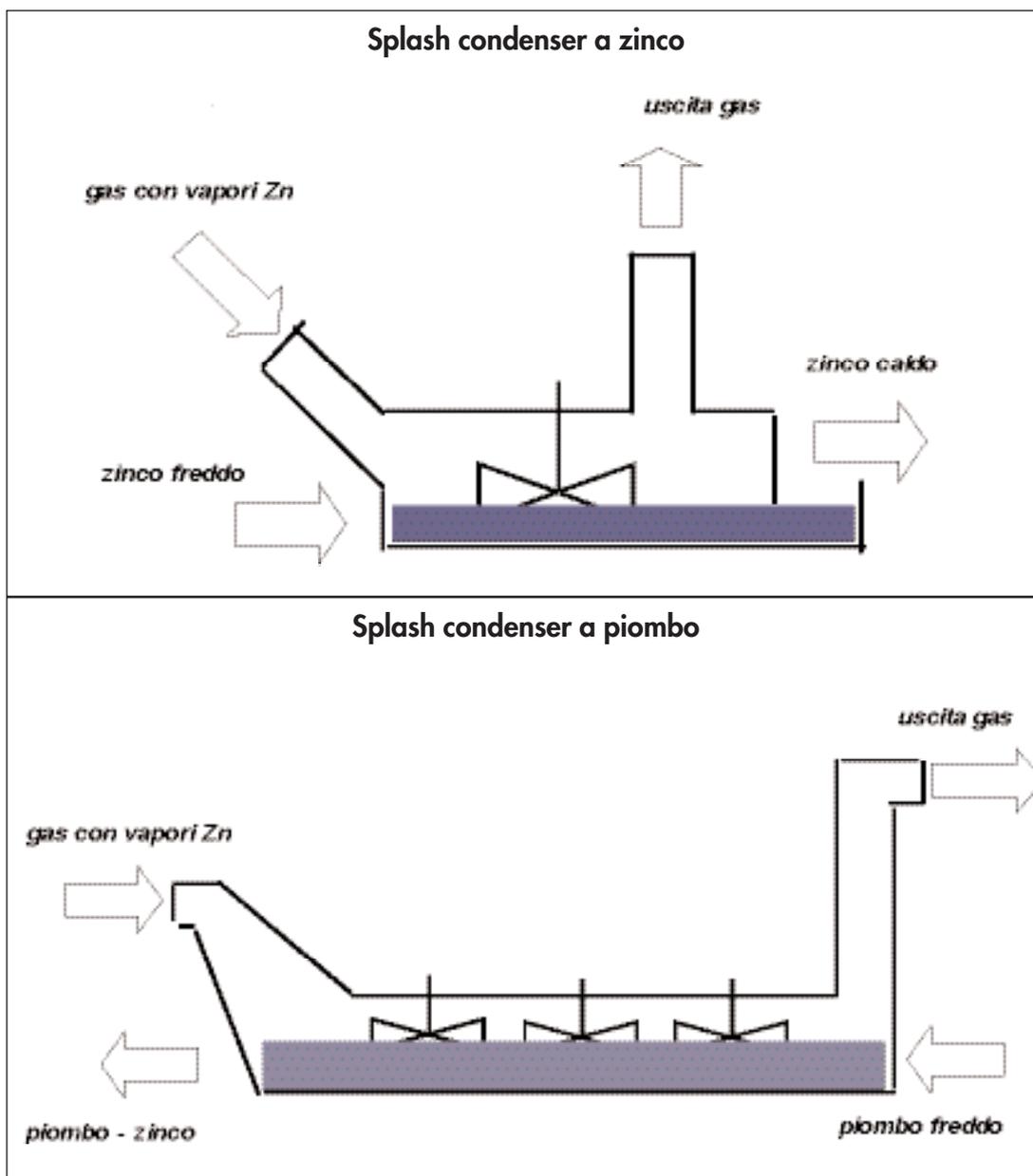


Fig. 4.2.5

Splash condenser a zinco

La condensazione è ottenuta facendo circolare i gas sopra la superficie di un bagno di zinco fuso in cui è immerso un rotore in grafite che solleva spruzzi di zinco assicurando un buon trasferimento di calore e di materia tra gas e zinco fuso. Il bagno di zinco si riscalda notevolmente per effetto del trasferimento di calore sensibile dai gas e soprattutto per effetto del calore di condensazione ceduto dai vapori di zinco condensante. Lo zinco deve essere perciò raffreddato prima di essere ricircolato nella camera del condensatore. Ovviamente per mantenere costante il volume di zinco presente nella camera viene estratta dal sistema una quantità di zinco pari allo zinco condensato, e tale equilibrio di volumi viene mantenuto semplicemente con un semplice sistema a livello costante (stramazzo). La temperatura del bagno viene mantenuta intorno ai 520 °C (circa 100° C di surriscaldamento dello zinco rispetto alla sua temperatura di fusione).

Sebbene apparentemente semplice, la conduzione dello splash condenser a zinco ha sempre presentato notevoli difficoltà. Il maggiore pericolo è la riossidazione dello zinco, che si manifesta con una rilevante formazione di drosse. Oltre ai motivi termodinamici, (per es. bassa temperatura) una delle cause di formazione di drosse è la presenza di metalli alcalini nella carica che vengono volatilizzati nel forno: si è discusso in varie parti di questo studio della influenza negativa degli alogenuri nei fumi di acciaieria, (vedi par. 2.5.2) in particolare ci richiamiamo proprio alla necessità di eliminare per lavaggio neutro o alcalino gli alogenuri di Na e K contenuti negli ossidi Waelz prima del loro utilizzo al ciclo Imperial Smelting, necessità dettata appunto dai limiti di concentrazione di metalli alcalini nella carica al forno Imperial Smelting dettati dalla buona marcia del condensatore (che peraltro nella impiantistica Imperial Smelting è sempre uno splash condenser a piombo). Una visione schematica dei vari tipi di condensatori allo zinco è offerta in figura 4.2.6.

Splash condenser a piombo

Nello splash condenser a piombo, i vapori di zinco sono investiti da una pioggia di piombo fuso, lo zinco condensato si miscela con il piombo, anche sfruttando la relativa solubilità dello zinco nel piombo alle temperature di esercizio. La miscela zinco/piombo viene quindi inviata al raffreddamento facendola circolare in un banco di coils raffreddati ad acqua e quindi ad un bagno di liquazione ove per effetto dell'abbassamento di temperatura la miscela piombo zinco si smescola in due fasi. Lo zinco così ottenuto è ovviamente saturo in piombo (oltre l'1%) e deve essere quindi sottoposto a raffinazione in colonne di distillazione (processo Union Minière) ove oltre al piombo, in step successivi vengono rimossi dallo zinco anche il Fe e il Cd. Il piombo viene invece ricircolato al condensatore. Una visione schematica dei vari tipi di condensatori al piombo è offerta in figura 4.2.6 [1].

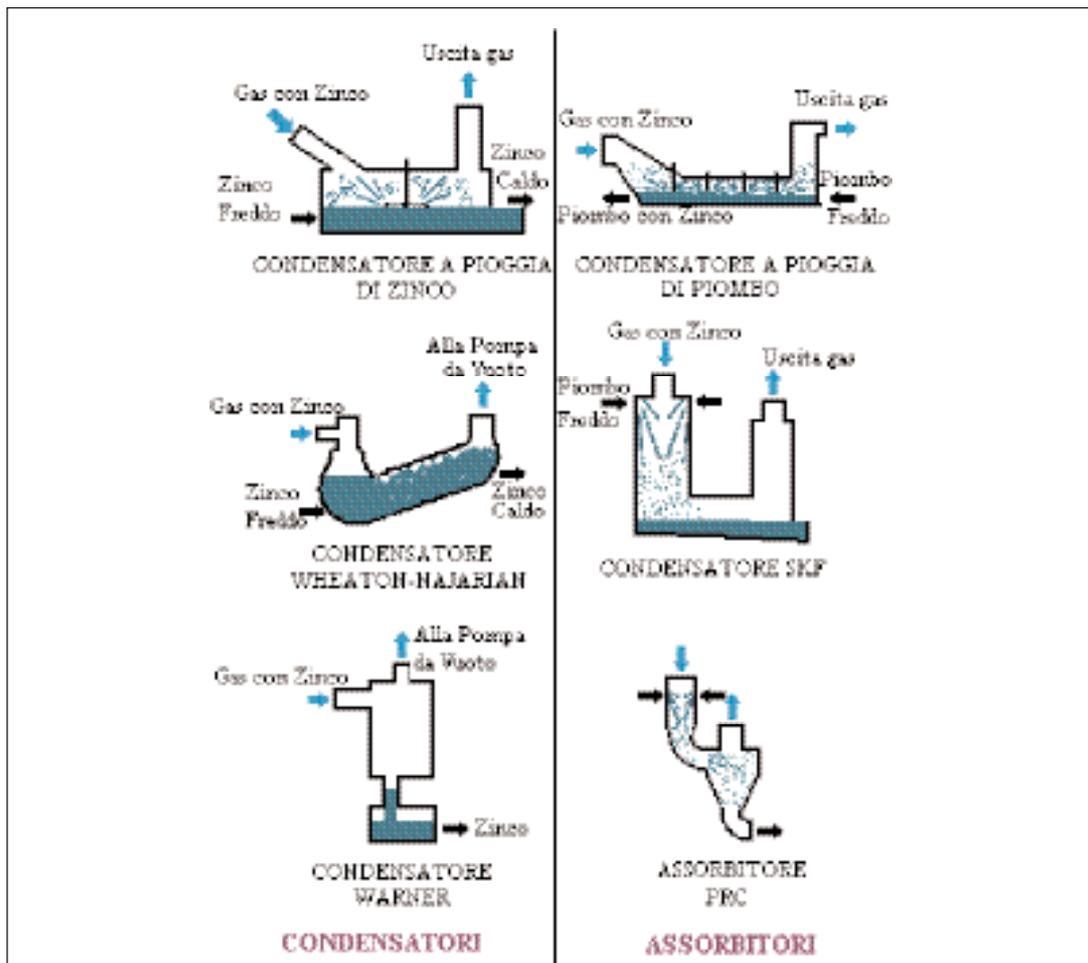


Fig. 4.2.6 - Condensatori ed assorbitori [1]

Confronto tra i due sistemi

- ✓ Resa di condensazione:

La resa di condensazione dello splash condenser a piombo è nettamente superiore, e si aggira intorno al 90%, con variazioni dovute alla presenza di composti di metalli alcalini nei vapori condensanti. Per gli splash condenser a zinco la resa è nettamente inferiore nei migliori casi si aggira tra l'80 e l'85%, e frequentemente scende a 75%. I prodotti non metallici (drosse) possono essere riciclati al processo (forno) entro certi limiti dovuti al pericolo di build-up di impurezze, ma è evidente che una bassa resa di condensazione significa un immediato calo della resa diretta dell'impianto.

- ✓ Drosse

In entrambi i sistemi vengono generate delle drosse: pertanto ad intervalli di tempo

più o meno lunghi l'esercizio del condensatore deve essere interrotto e si debbono effettuare delle operazioni di clean-out. Tali operazioni sono come si può immaginare piuttosto negative dal punto di vista dell'igiene e dell'ambiente di lavoro, oltre a rappresentare discontinuità di esercizio con relativo abbassamento nel fattore di esercizio dell'impianto.

✓ Mezzo condensante:

Nel condensatore a piombo (ISP) la condensazione è effettuata appunto con il tramite del piombo: vero è che anche nei fumi di acciaieria è presente del piombo che viene volatilizzato dalla carica, tuttavia il circolante in piombo del condensatore ISP è notevole, basti pensare che in un impianto Imperial Smelting avente una capacità standard di 75,000 t/a di zinco estratto, il condensatore e le apparecchiature accessorie sono caricate con circa 6,000 ton di piombo, di qualità elettrolitica. Inoltre lo zinco prodotto sarà inevitabilmente saturo in piombo e quindi sarà necessario un processo (costoso) di raffinazione termica a valle

✓ Impiantistica:

E' evidente la maggiore complicazione impiantistica, le dimensioni, i pesi del condensatore a piombo che come già detto è necessariamente accompagnato da un bagno di liquazione per la separazione piombo/zinco

✓ Conclusioni:

Si può affermare che la tecnologia di condensazione dello zinco oggi più affidabile è quella del condensatore ISP a piombo. Tuttavia non ci risulta che nelle realizzazioni su scala industriali di impianti basati su varie versioni del processo al plasma per fumi di acciaieria siano stati installati condensatori ISP in quanto evidentemente tutti i progettisti sono stati scoraggiati nella applicazione del condensatore ISP per gli investimenti e le dimensioni, preferendo puntare ad una possibile ottimizzazione sulla scala industriale del condensatore a zinco.

Tuttavia alla luce della storia recente e passata delle installazioni di impianti al plasma si deve registrare che una, se non la principale, causa di fallimento della marcia industriale è stata proprio la difficoltà delle operazioni del condensatore zinco, a causa principalmente della instabilità di funzionamento, della bassa resa di condensazione, e della scarsa continuità di marcia.

4.2.2 Classificazione dei processi pirometallurgici

Nella Tabella 4.2.1 seguente viene riportato un elenco delle principali tecniche di tipo pirometallurgico (v. anche lo schema di grafico di fig. 4.1.4), classificate secondo i criteri illustrati al paragrafo 4.1, e cioè scala d'impianto, prodotti recuperati, e processi.

Nell'elenco abbiamo incluso anche il processo M.R.T. nella attuale versione della

Hartford Steel Technologies, anche se si tratta di un processo misto, costituito da una unità termica basata su un Rotary Hearth Fornace (RHF), e da una unità idrometallurgica che processa gli ossidi di zinco prodotti dal RHF ricavandone degli ossidi di zinco di qualità commerciale. Da una prima analisi dell'elenco si possono fare alcune brevi osservazioni:

Scala impianti

Solo i processi al plasma sono stati realizzati anche con moduli di piccola capacità, e quindi adattabili ad un servizio stand alone o su scala regionale.

Prodotti zinco

Praticamente tutti i processi pirometallurgici recuperano lo zinco sotto forma di un ossido adatto solo al ri-processamento in impianti primari di estrazione zinco. Fanno eccezione alcuni processi al plasma, che però hanno trovato nella realizzazione pratica del dispositivo di condensazione difficoltà tali da impedirne la loro affermazione come processo vincente.

Prodotti ferro

I processi che operano la riduzione in fase solida, tipicamente con un reattore RHF, producono un preridotto (DRI) che deve essere trasformato in una appendice di impianto costituita da un forno elettrico tradizionale in ghisa o ferrolega. Pur tuttavia anche i rettori intensivi, che operano in fase fusa nella maggior parte dei casi non riescono a produrre direttamente una ghisa liquida, proprio per la estrema delicatezza della conduzione del processo di riduzione carbotermica (vedi paragrafo 4.2.1), per la difficoltà di spingere la riduzione del ferro, compatibilmente con l'ottimizzazione delle condizioni di lavoro del condensatore zinco. Quindi anche in questo caso si opera per lo più in regime di riduzione selettiva e il ferro viene concentrato in una scoria che deve essere ridotta a Fe in un secondo stadio di processo.

4.2.3 Processi in fase solida

Ricordando la classificazione per processi di cui al paragrafo 4.1.4. (vedi anche grafico 4.1.4), elenchiamo i principali processi pirometallurgici che si svolgono in fase solida, secondo lo schema di figura 4.2.7.

In questo paragrafo daremo evidenza ai tratti comuni dei vari processi in fase solida, mentre nel paragrafo 4.5.1.1 daremo alcune descrizioni di maggior dettaglio dei processi più tipici o più affermati.

4.2.3.1 Forno rotativo

Attualmente la tecnica pirometallurgica predominante per il recupero dello zinco dalle polveri di acciaieria si basa sul forno Waelz. Il processo di riduzione dello zinco e successiva ossidazione si svolgono in un forno rotativo di grandi dimensioni: il forno Waelz. Lo schema generale, mostrato in figura 4.2.8, prevede la produzione di:

- Un ossido di zinco al 50÷60% in Zn, contaminato da alogeni, e metalli alcalini, generalmente adatto (previo lavaggio neutro o alcalino) solo come alimentazione di un impianto Imperial Smelting.
- Una scoria in cui si concentra il ferro della carica, avente caratteristiche di rifiuto pericoloso e quindi da conferire a discariche di classe idonea.

Maggiori dettagli sul processo Waelz sono riportati al cap. 5.1.

La qualità dell'ossido viene migliorata, qualora questo venga sottoposto ad un secondo stadio di trattamento, anche questo in forno rotativo, consistente in un trattamento termico fino a 800÷900 °C, inteso a rimuovere in buona misura Pb, Cd e alogeni dall'ossido. Tale variante a due stadi del processo Waelz, noto come HRD (v. Tabella 4.3.1) è un procedimento vecchio di almeno 50 anni ed è praticata dalla Horse Head Resources negli Stati Uniti, ma anche in Giappone (Mitsui), ed in passato è stata praticata a lungo anche in Italia, Germania, Australia, nonché in Russia e nell'Est Europa. Naturalmente costituisce un forte aggravio economico per la gestione di impianto, dovuto al forte consumo di combustibile al forno Clinker. Lo schema generale è mostrato in figura 4.2.9.

Tabella 4.2.1

	SCALA			PRODOTTI RECUPERATI						PROCESSO							
	piccola	media	Grand c	Ossido Internu.	Ossido Commer.	Zn P.W.	seorta	ossidii	D.R.I.	Ghisa/ Fe-lega	plasma	Flush	Bath	EAP	BF	rotativo	IN FASE SOLIDA
CONTOP			X	X			X(1)					X					
			X	X						X			X				
MIDRE			X	X					X								X
			X	X						X			X				
HIRD			X	X			X(2)									X	
			X	X(3)													
		X	X	X					X								X
		X	X		X(4)				X								X
			X	X										X			X
			X	X						X							X

(1) inerte

(2) pericolosa

(3) di qualità adatta al trattamento in impianti elettrolitici zinco

(4) attuale versione della Harford Steel Tech., processo "misto", pirometallurgico +idro

Tabella 4.2.1

	SCALA			PRODOTTI RECUPERATI						PROCESSO							
	piccola	media	grande	ZINCO			FERRO			IN FASE FUSA			IN FASE SOLIDA				
				Ossido Intern.	Ossido Commer.	Zn P.W.	scoria ossidi	D.R.I.	Ghisa/ Fe-lega	plasma	Flash	Bath	rotativo	RHF			
SRP			X			X						X					
	X	X				X	X					X					
	X	X				X	X				X (5)	X					
		X				X					X		X				
		X									X						
		X				X					X (6)						
		X								X							X
HRD		X					X						X				
			X				X										
			X														X (9)
			X							X	X (10)						

(5) in due stadi

(6) forno mono-elettrodo ad arco-plasma

(7) forno ad arco-plasma che tratta gli ossidi di zinco prodotti dal RHF

(8) in due stadi

(9) convertitore top submerged lance CSIROSMELT

(10) con forno EAF a valle del forno a piani

(11) forno a piani

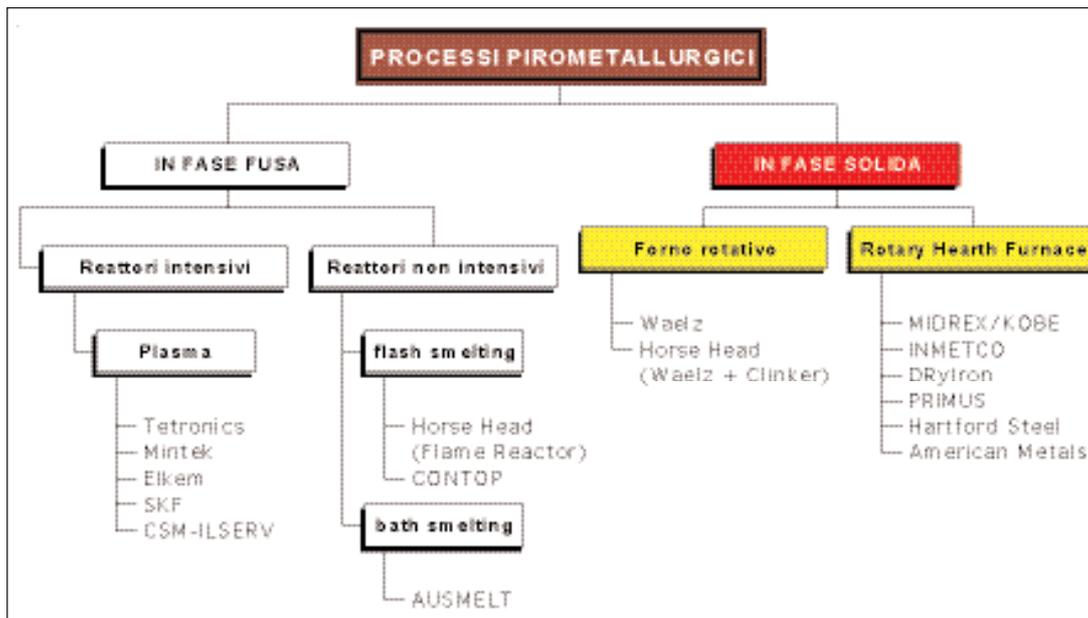


Fig. 4.2.7

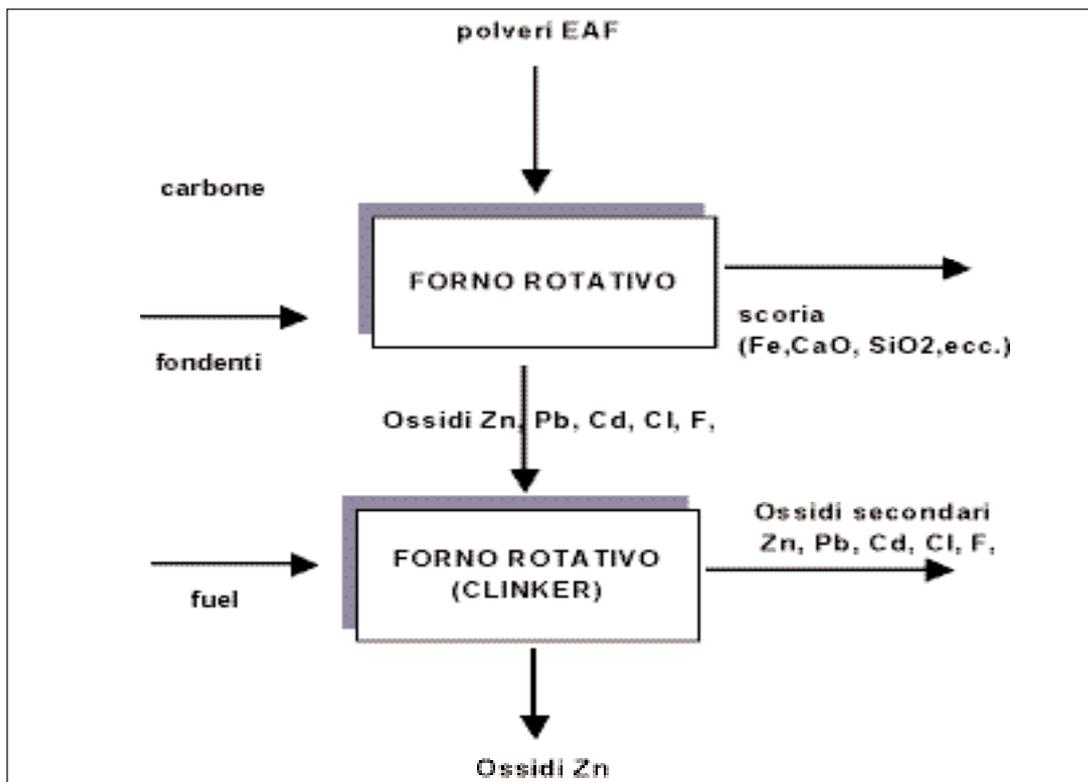


Fig. 4.2.8

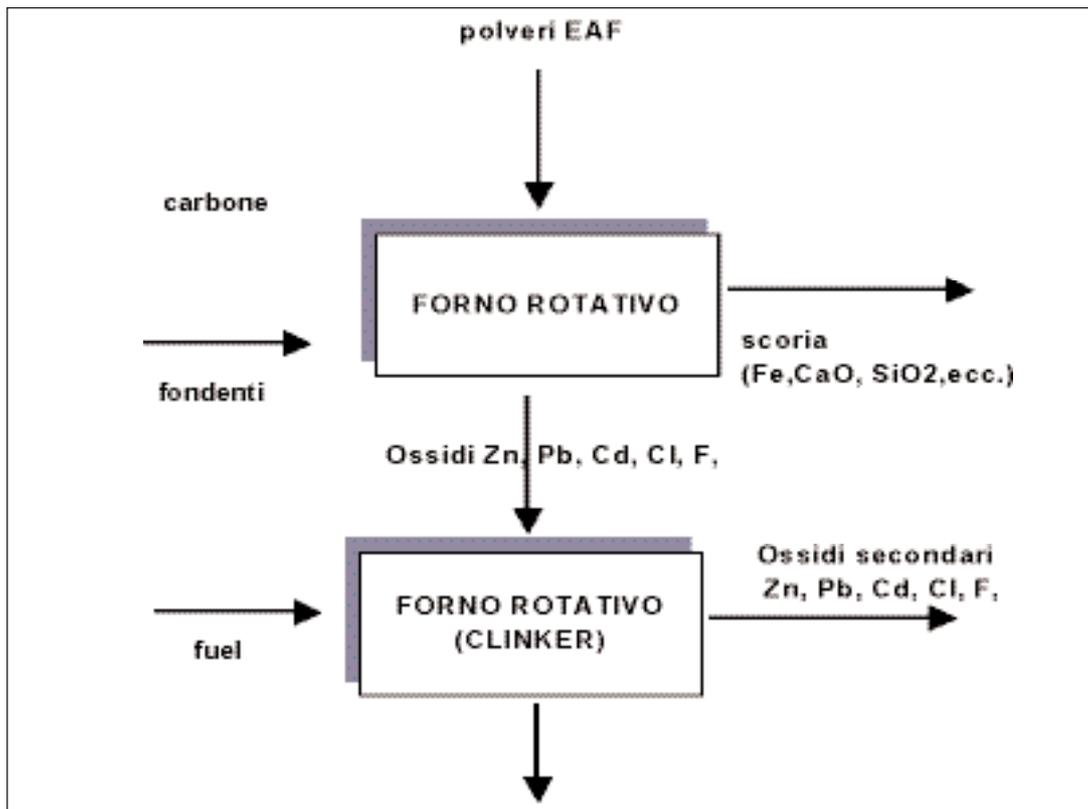
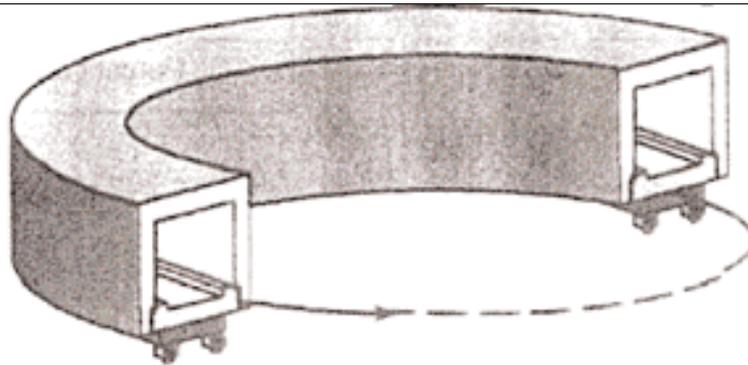


Fig. 4.2.9

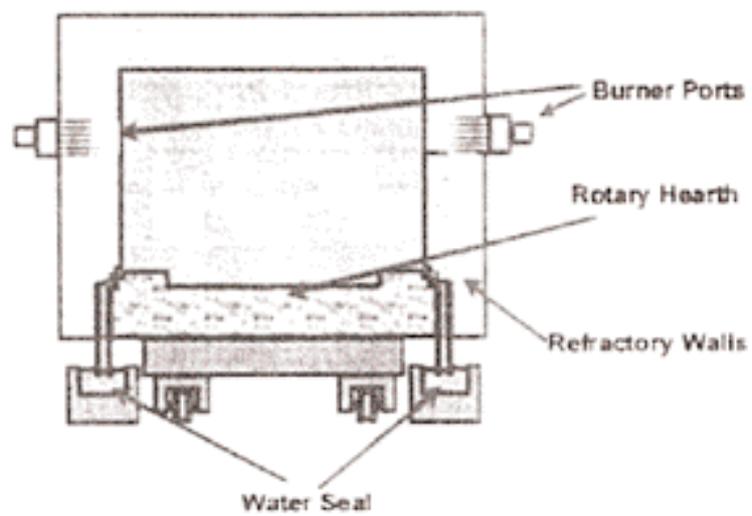
4.2.3.2 Rotary Hearth Furnace (RHF)

I processi di trattamento delle polveri EAF che utilizzano la tecnologia del Rotary Hearth Furnace per la maggior parte utilizzano un tipo di apparecchiatura schematicamente rappresentata nella figura 4.2.10. Tutte le varie versioni del forno RHF (Midrex, DryIron, AmeriSteel) si rifanno alla prima realizzazione della Midland-Ross alla metà degli anni '60. Il processo fu concepito originariamente per la produzione di un preridotto partendo da minerali e polverino di carbone. A differenza del Waelz, il processo di riduzione si svolge ad elevate temperature ($> 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) in un reattore senza ingresso di aria secondaria, pertanto è molto più agevole spingere il grado di metallizzazione del materiale trattato. La carica è quasi sempre alimentata sotto forma di bricchette o pellets al verde, nelle quali viene incorporato il riducente (polverino di carbone).

- ❖ Come illustrato nello schema di fig. 4.2.11, i prodotti ottenuti sono:
- ❖ Un preridotto (DRI) (v. § 4.1.3) con un grado di metallizzazione pari all'80÷85%, che viene utilizzato per la produzione di ghisa o ferroleghie;
- ❖ Un ossido di zinco impuro, venduto come materia prima secondaria a impianti zinco primari (v. § 4.1.3).



La suola ruota con il contenimento del forno



Sezione del forno

Fig. 4.2.10 - Schema di forno a suola rotante o Rotary Hearth Furnace

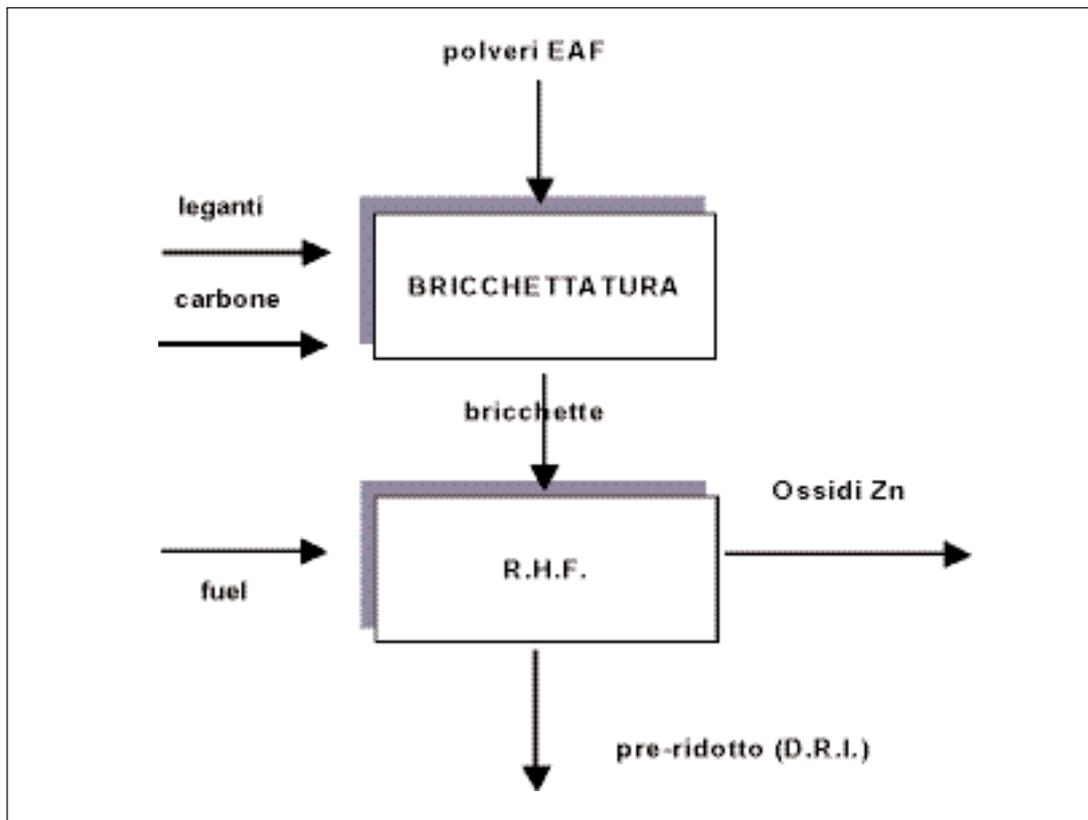


Fig. 4.2.11

Esistono molte versioni del processo al RHF, ma tutte sostanzialmente simili, basate su un forno a suola rotante del tipo illustrato, e molto spesso integrate con una unità di fusione che converte il DRI in ghisa, sostanzialmente un forno elettrico ad arco trifase. La taglia è generalmente medio-alta, esistono unità (MIDREX) di grande capacità (500.000 t/a) che trattano oltre ai fumi EAF anche polveri e fanghi provenienti da impianti a ciclo integrato (polveri da B.F. e da convertitore B.O.F.), scaglie di laminazione, ecc. Il modulo minimo è di capacità pari a 20.000 t/a.

Altri esempi sono il processo DryIron™ (Maumee Research), American Steel, Hartford Steel, e INMETCO. Quest'ultimo impianto è alimentato soprattutto con residui di lavorazione di acciai speciali.

Forno a piani (MHF, Multiple Hearth Furnace)

Si tratta di una versione particolare del processo, nel senso che anziché un forno ad unica suola rotante, a forma anulare, come l'RHF, utilizza come apparecchiatura di processo un forno multipiano del tipo Wedge-Hershoff, a più suole ruotanti, molto utilizzato nella prima metà del '900 in processi metallurgici di arrostitimento di minerali sol-

forati. Questa tecnologia è usata nel processo PRIMUS™, è riveste particolare interesse in quanto il processo è indirizzato all'ottenimento di un ossido di zinco particolarmente puro, cioè privo di alogeni e con basso contenuto di Pb e Cd, e quindi più facilmente utilizzabili nel processo elettrolitico di estrazione zinco.

Il vantaggio del forno multipiano rispetto all'RHF, sta nel fatto che esso si presta in particolare al controllo della temperatura e delle atmosfera di reazione piano per piano.

Per quanto riguarda il recupero del ferro non ci sono sostanziali differenze, anche qui si produce un preridotto che può essere trattato nell'ambito dello stesso impianto in un forno ad arco per la produzione di ghisa.

4.2.4 Processi in fase fusa

I processi in fase fusa (v. figura 4.2.10 e § 4.5.1.1) presentano la caratteristica comune di incorporare un reattore di smelting che oltre ad effettuare il processo di riduzione del ferro, lo convertono direttamente in un bagno liquido di ghisa o ferrolega, mentre i processi in fase solida arrestano il recupero del ferro (se lo recuperano) ad un prodotto solido con una elevata percentuale di metallizzazione di Fe: quindi ai processi in fase solida deve seguire obbligatoriamente un forno di melting (quindi non uno smelter come può essere classificato un reattore che opera un processo in fase fusa).

Tuttavia la distinzione concettuale tra le due classi di tecnologie, che indicherebbe una superiore semplicità dei processi in fase fusa, non si traduce poi nella realizzazione pratica in una effettiva maggiore semplicità di impianto, in quanto che spesso anche i processi in fase fusa operano in due stadi, come abbiamo già ricordato, a causa della estrema delicatezza della conduzione del processo di riduzione carbotermica (vedi paragrafo 1.3.1.), per la difficoltà di spingere la riduzione del ferro, compatibilmente con l'ottimizzazione delle condizioni di lavoro del condensatore zinco. Quindi anche in questo caso si opera per lo più in regime di riduzione selettiva e il ferro viene concentrato in una scoria (fusa) che deve essere ridotta a Fe in un secondo stadio di processo.

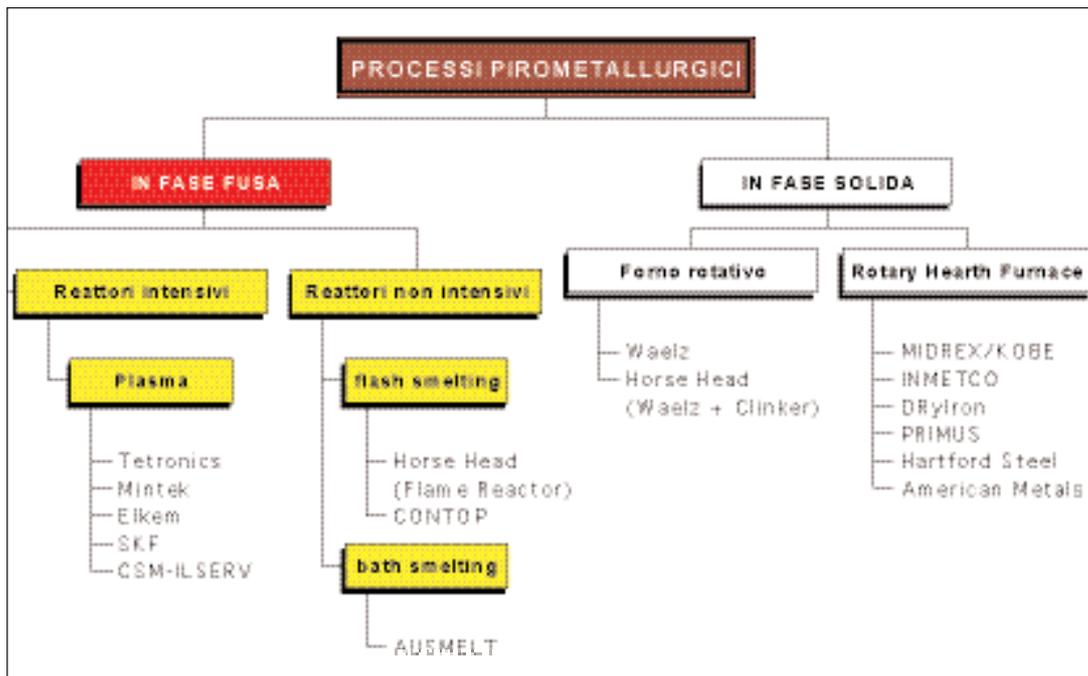


Fig. 4.2.10

4.2.4.1 Processi al plasma

Tutti i processi al plasma si basano sull'idea di ottenere in un unico reattore molto intensivo (elevatissimo rapporto di potenza applicata/volume di reazione) la separazione in un unico stadio di una fase liquida ferrosa e di un vapore di zinco da condensare come metallo, seguendo lo schema di base di figura 4.2.11.

Le pubblicazioni degli autori del processo Tetronics relative ai test su impianto pilota risalenti alla fine degli anni '80 facevano intendere che il processo era orientabile sia verso la produzione di ghisa o ferroleghie (condizioni di riduzione totale, vedi par. 1.3.1, diagramma 1.3.a.) sia fermando il processo alla produzione di una scoria ferrosa inerte (condizioni di riduzione selettiva, vedi par. 4.2.1, diagramma di fig. 4.2.1.), limitando i consumi energetici.

Tuttavia dopo un brillante avvio e la costruzione di alcune unità Tetronics in U.S.A., U.K., e Italia sono apparse presto le prime difficoltà concentrate sulla sezione di condensazione dello zinco, e i risultati pubblicati relativi alla marcia su scala industriale (Florida Steel, Jackson, U.S.A., 1991) è stato orientato alla produzione di scoria inerte e i risultati della condensazione nello splash condenser erano poco brillanti, con forte produzione di drosse dovute alla riossidazione dello zinco (vedi par. 4.2.1).

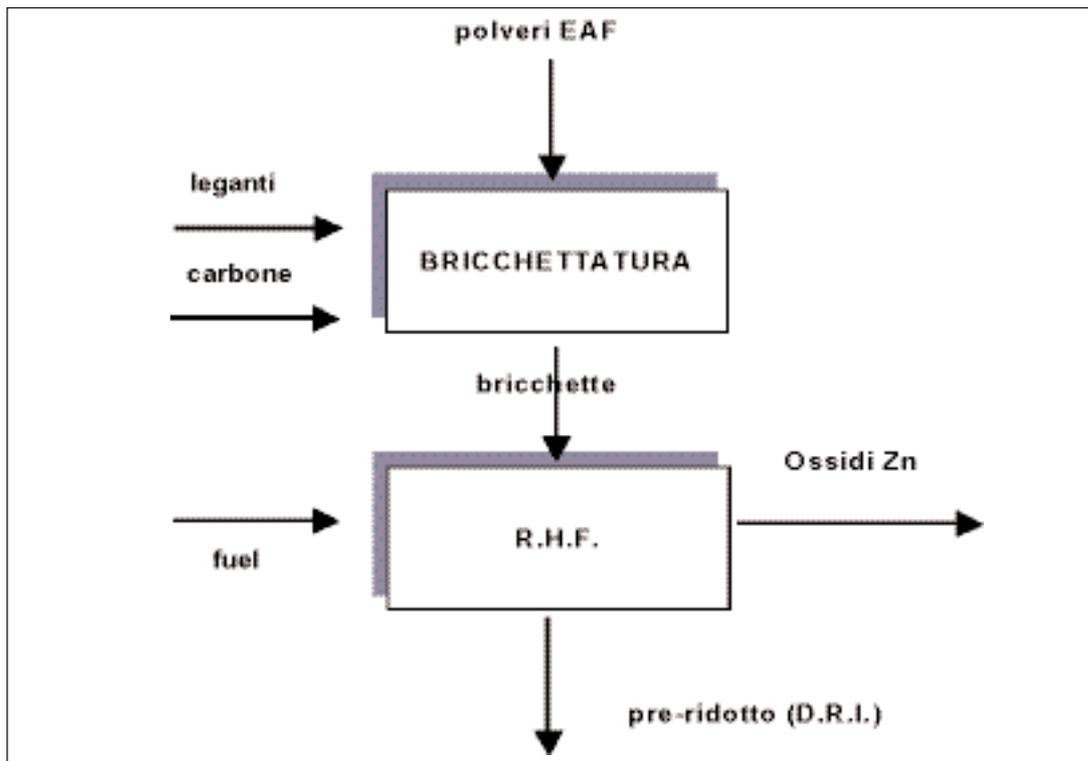


Fig. 4.2.11

4.3 I PROCESSI IDROMETALLURGICI

4.3.1 I problemi della idrometallurgia dello zinco tradizionale

L'obiettivo che si pongono la maggior parte dei processi idrometallurgici proposti per il recupero dello zinco dalle polveri EAF, è quello di estrarre lo zinco dalle polveri stesse secondo un ciclo che si concluda con l'elettrolisi e quindi con la produzione di zinco di elevata purezza in catodi, da rifondere per produrre lingotti di metallo standard.

Il primo approccio è naturalmente quello di tentare di mutuare tecnologie consolidate, e quindi in primo luogo le tecnologie in uso da quasi un secolo per la produzione di zinco elettrolitico, che sono applicate su minerali zinciferi previamente sottoposti a desolforazione, quindi applicate ad una materia prima essenzialmente composta da ossido di zinco.

Detto ciclo applicato in tutti gli impianti primari di zinco elettrolitico è in estrema sintesi rappresentabile secondo il diagramma di flusso di figura 4.3.1. Si pensi, però, che tale tecnologia che prevede, nell'ordine:

-
- ✓ la dissoluzione del materia prima zincifera in acido solforico (lisciviazione), la rimozione degli elementi impurezze dannosi alla operazione di elettrolisi per cementazione con polvere di zinco (purificazione)
 - ✓ l'elettrolisi delle soluzioni di solfato purificate

è il frutto di un know how messo a punto su concentrati di zinco di origine mineraria provenienti da numerose miniere nel mondo, ma tutti abbastanza omogenei per composizione: allorché si tenta di trasferire tali tecnologie a materiali secondari aventi concentrazioni di particolari impurezze anche di diversi ordini di grandezza diverse, tali tecnologie risultano difficilmente adattabile e in pratica inapplicabili. Riportiamo qui di seguito la Tabella 4.3.1 di confronto tra le composizioni delle polveri EAF e delle materie prime usate normalmente in un ciclo come quello di cui al diagramma 4.3.1 (blende= concentrati solforati, calcinato = concentrati dopo arrostitimento, impiegati in lisciviazione), in cui sono stati evidenziati quegli elementi che presentano le più evidenti differenze di composizione, e che contemporaneamente rappresentano un problema per la applicazione del processo tradizionale alle polveri EAF:

❖ **Zinco**

La bassa concentrazione dello zinco nelle polveri EAF comporta la necessità di lavorare con volumi di soluzioni circa tripli rispetto a quelli normalmente circolanti in un impianto tradizionale. Ciò rappresenta un problema sotto diversi aspetti:

- ✓ Le dimensioni e i costi di investimento dell'impianto,
- ✓ I costi di esercizio: si pensi alla operazione di purificazione che si svolge a caldo, a temperature di $80\div 90$ °C, sarebbe necessario un consumo di vapore triplo rispetto al normale, nonché il triplo dei reagenti,
- ✓ Le condizioni di esercizio assolutamente anomale dell'elettrolisi che normalmente è alimentata con un elettrolito fresco di solfato di zinco a concentrazioni di circa 130 g/l di zinco che viene esaurito durante l'operazione di elettrolisi a circa 50 g/l: nel caso di un elettrolito zinco ricavato dalla lisciviazione diretta delle polveri EAF si produrrebbe un elettrolito a non più di 40 g/l di Zn che non potrebbe essere esaurito a meno di 15 g/l di Zinco (tenere presente che il rendimento di corrente dell'elettrolisi decresce drammaticamente con il diminuire della concentrazione dell'elettrolito). Non verrebbe solamente compromesso il rendimento di corrente ma anche in tal caso si avrebbe una enorme dilatazione dei volumi della sala celle e quindi costi di investimento e di esercizio specifici assolutamente anormali.

❖ **Ferro- Il problema del ferro nella metallurgia dello zinco**

Si consideri che il maggiore problema della idrometallurgia dello zinco è quello del ferro ed ha occupato gli sforzi tecnologici del settore a partire dagli anni '60.

Il ferro infatti deve essere assente nell'elettrolito prodotto per l'elettrolisi, quindi il ferro

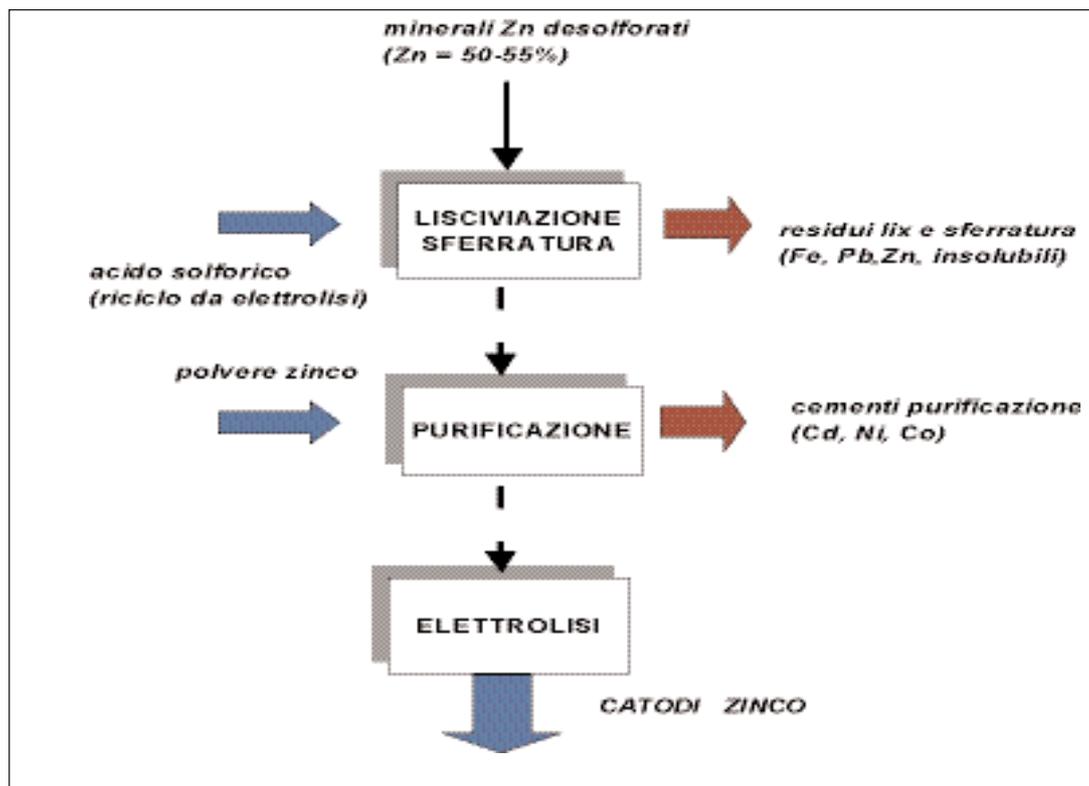


Fig. 4.3.1

Tabella 4.3.1

		polv,EAF	CALCINATO	BLENDE
Zn tot		23,2%	61,60%	52,5%
Fe tot		28,9%	7,91%	6,7%
Pb	%	4,2%	2,24%	1,9%
CaO	%	5,0%	0,81%	0,7%
S tot	%	0,4%		31,1%
C	%	1,1%	0,00%	0,0%
SiO ₂	%	3,5%	2,37%	2,0%
Mn	%	4,2%	0,44%	0,4%
Cu	%	0,3%	0,72%	0,6%
Sn	%	0,1%	0,05%	0,04%
Cd	%	0,1%	0,72%	0,6%
MgO	%	3,9%	0,33%	0,3%
As	g/ton	135	17.805	15.000
Sb	g/ton	23	712	600
Co	g/ton	41	18	15
Ni	g/ton	467	36	30
Cl	g/ton	40.000	50	300
F	g/ton	4.000	10	150

disciolto durante l'operazione di lisciviazione deve essere eliminato, cioè riprecipitato sotto forma filtrabile e separato in un residuo che viene messo in discariche controllate.

Il rapporto zinco-ferro

Và inoltre tenuto presente che il ferro durante i processi di arrostimento delle blende forma composti abbastanza stabili con lo zinco (ferriti di zinco o spinelli) che sono difficilmente solubili in ambiente solforico blando.

Si consideri che gli stessi composti sono presenti in quantità notevoli anche nelle polveri EAF, in virtù delle temperature anch'esse estremamente elevate delle correnti gassose sviluppate dal forno ad arco.

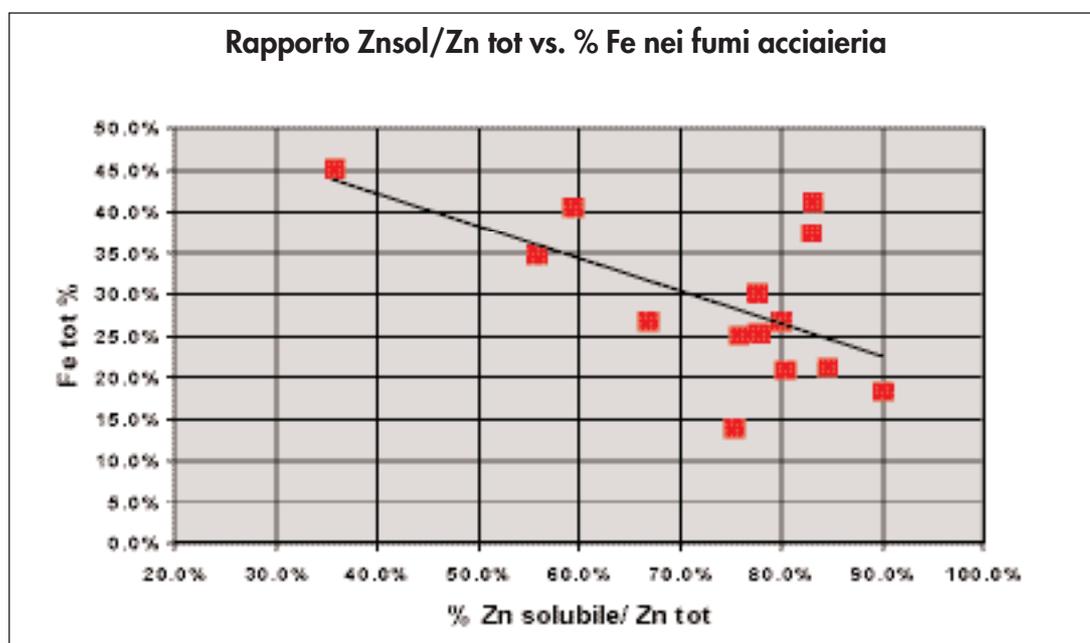


Fig. 4.3.2

Proprio per le polveri EAF abbiamo riportato il grafico di figura 4.3.2 in cui è illustrata la relazione tra Zinco solubile (si intende solubile in ambiente neutro o debolmente acido) e quantità totale di ferro presente nelle polveri. L'andamento della curva testimonia che esiste una relazione diretta tra i due parametri. Negli anni precedenti gli anni '70, quando erano ancora disponibili concentrati con un modesto tenore di Fe (2÷3%) la tecnologia estrattiva degli impianti zinco elettrolitici prevedeva una lisciviazione in condizioni di modesta acidità (10÷20 g/l di H_2SO_4 max), in modo tale da non solubilizzare in misura significativa il Fe ed accettando contemporaneamente un rendimento di estrazione Zn non elevatissimo, tipicamente 90÷92%. Negli anni successivi si sono sempre più ristrette le possibilità di acquisire concentrati con basso tenore di

Fe e la percentuale media di Fe si è portata gradualmente verso il 7÷9%. A questo punto le perdite di zinco nei residui di lisciviazione, operando con tecniche di lisciviazione neutra o debolmente acida diventavano inaccettabili e si passò a tecniche di lisciviazione cosiddetta forte (acidità 100 g/l), in condizioni tali da solubilizzare anche la quota di zinco legata come ferriti di zinco e raggiungendo così rendimenti di estrazione intorno al 96÷97%.

I residui ferrosi della lisciviazione

Ovviamente contestualmente nasceva il problema di eliminare dall'elettrolito tutto il ferro disciolto nella operazione di lisciviazione acida forte, e da qui sono nate diverse tecnologie di precipitazione del ferro sotto forma opportuna, sempre con l'obbiettivo di ottenere un residuo con la massima concentrazione di ferro: infatti si tenga ben presente che tale residuo non è riciclabile all'industria siderurgica, ed essendo un fango di caratteristiche corrispondenti a quelle di un rifiuto pericoloso esso va stoccato in adatte discariche controllate, quindi l'obbiettivo primario è quello di ottenere un residuo il meno voluminoso possibile

Accenneremo brevemente alle varie forme in cui si ottiene il residuo di ferro precipitato dopo l'operazione di lisciviazione.

Nel grafico di figura 4.3.3 sono riportate le tre forme usuali in cui si può ottenere un residuo ferro con le rispettive concentrazioni.

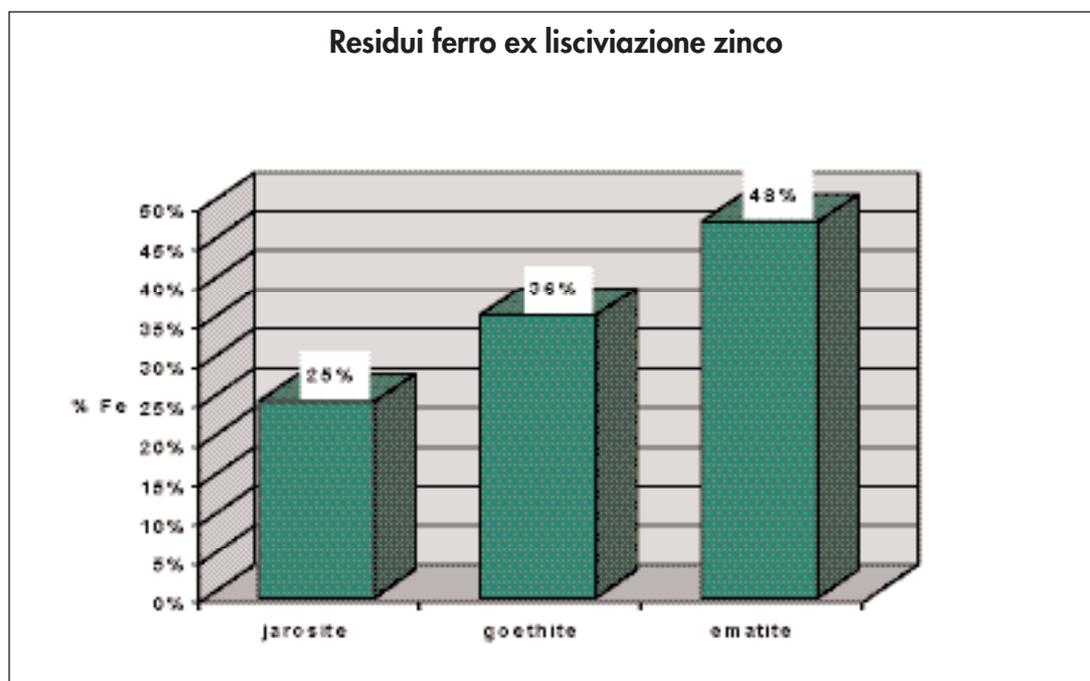


Fig. 4.3.3

Oltre al residuo ferro, l'operazione di lisciviazione produce un residuo in cui si raccolgono tutti i composti insolubili in acido solforico, oltre a quei metalli i cui solfati sono insolubili (es. piombo). Pertanto l'operazione di lisciviazione su materie prime minerarie produce a conti fatti un quantitativo di residui imponente, che abbiamo rappresentato nel grafico di figura 4.3.4 in relazione alle tonnellate di materia prima od in figura 4.3.5 in rapporto allo zinco prodotto.

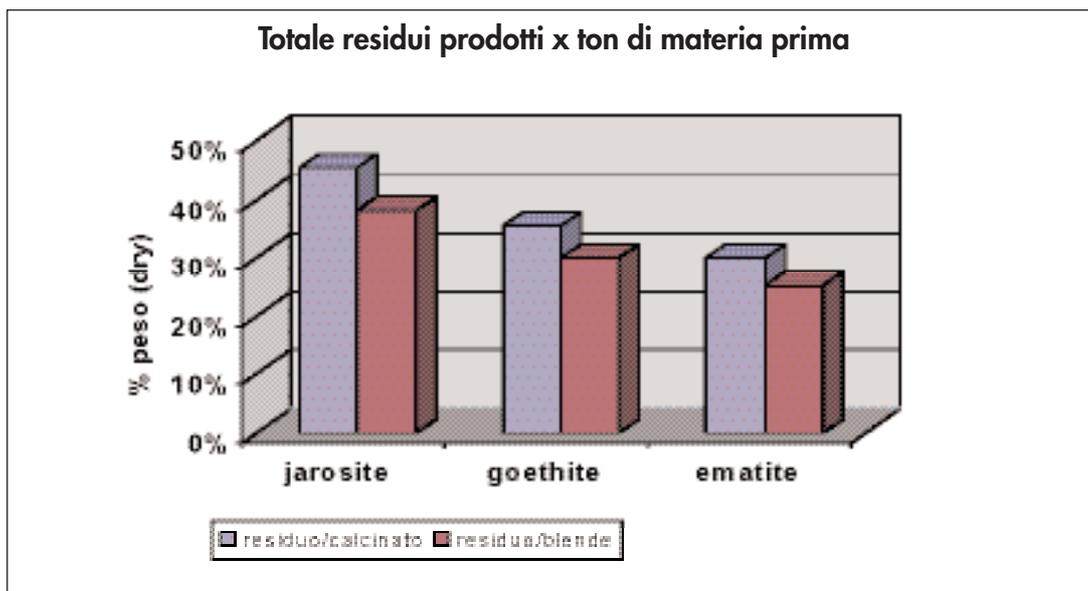


Fig. 4.3.4

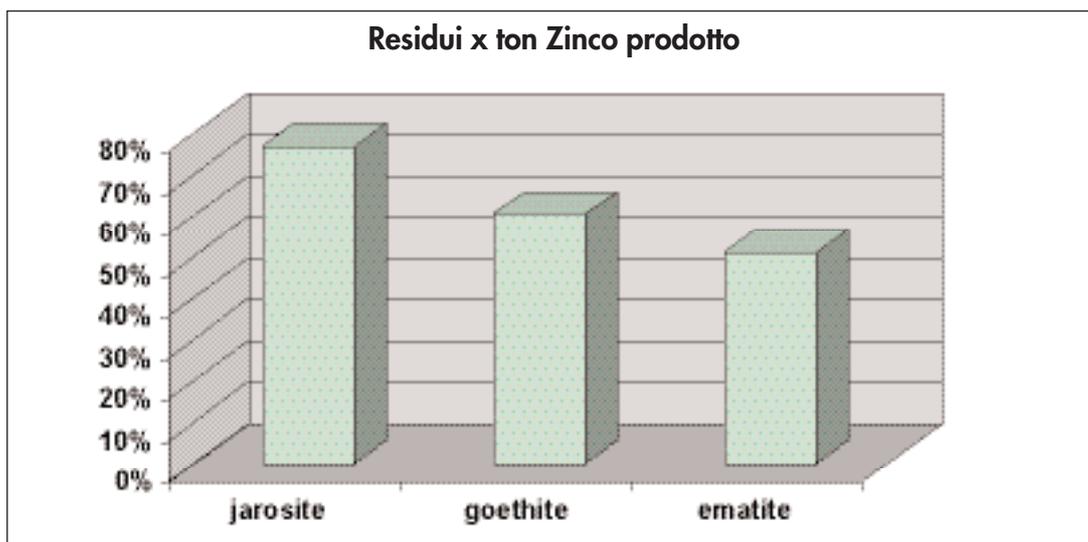


Fig. 4.3.5

Si tenga inoltre conto del fatto che le percentuali sopra indicate sono calcolate sul peso secco dei prodotti: essendo i residui di lisciviazione dei fanghi con un contenuto medio di umidità pari al 50% i pesi effettivi sono 1.5 volte circa quelli sopra indicati! A conti fatti un impianto elettrolitico che produce 100,000 t/anno di zinco deve mettere a discarica circa 50,000 m³ di residui.

Si confronti (Tabella 4.3.1) con il tenore di ferro dei fumi di acciaieria che è mediamente dal 25 al 30% quindi almeno il triplo di quello normalmente contenuto nei concentrati primari. Inoltre (vedasi grafico fig. 4.3.3) in corrispondenza a tali tenori di ferro, nei fumi di acciaieria il 20% circa di zinco è legato al ferro come ferrito.

Anche qui si pone il problema se usare una tecnica di lisciviazione blanda e accettare una bassa resa in zinco (valutabile in almeno 15 punti percentuali in meno rispetto al massimo ottenibile) o invece usare una tecnica di lisciviazione acida forte, attaccando i ferriti, e quindi portando in soluzione il ferro, che verrebbe ad essere appunto più di tre volte quello riscontrabile nel calcinato da concentrato zinco

❖ **Nickel, Cobalto**

Nickel e cobalto sono tra le impurezze più pericolose all'elettrolisi e vanno accuratamente rimosse mediante lo stadio di purificazione (vedi diagramma di fig. 4.3.1). I metodi di purificazioni sono vari comunque tutti costosi per i reagenti impiegati e per il consumo di vapore per il riscaldamento delle soluzioni. Mentre il Co nei fumi di acciaieria è presente in tenori mediamente poco superiori a quelli dei concentrati primari, il nickel è mediamente presente in tenori almeno 100 volte superiori a quelli normali e nel caso di fumi di acciaieria provenienti da acciai speciali possono essere di qualche ordine di grandezza più elevati. I metodi di purificazione collaudati su elettroliti zinco provenienti da concentrati tradizionali sono praticamente impotenti a tali livelli di Ni.

❖ **Magnesio**

Il magnesio è completamente solubilizzato nella operazione di lisciviazione, insieme ai metalli alcalini (Na, K) è costituisce un grave pericolo per le normali operazioni del ciclo elettrolitico, in quanto, non essendo eliminato dal ciclo, né come residuo di lisciviazione, né in purificazione, né in elettrolisi, si ha un progressivo build up di tale elemento nelle soluzioni circolanti tra elettrolisi e lisciviazione. Modesti tenori di Mg provocano solo un innalzamento della tensione di cella in elettrolisi, con conseguenze sui consumi di energia, ma maggiori livelli (oltre 18 g/l) costringono ad effettuare un periodico bleed di soluzione dal ciclo con relative perdite di zinco di acido solforico, e costi di depurazione del bleed.

Si consideri (Tabella 4.3.1) che il problema per i fumi di acciaieria è almeno 10 volte superiore.

❖ **Alogeni**

Cloro e Fluoro sono elementi pericolosissimi per l'elettrolisi, in particolare il F provoca una anormale aderenza dei depositi di zinco sui catodi padre di alluminio, praticamente fermano il ciclo produttivo, in quanto i catodi di zinco vanno strappati dai catodi padre con frequenza giornaliera.

Cl e F si accumulano rapidamente in ciclo per gli stessi motivi citati per il Mg. Si confrontino da tabella 4.3.1 i tenori di Cl e F dei fumi di acciaieria con quelli delle blende, e soprattutto con quelli del calcinato: infatti l'operazione di arrostitimento delle blende permette di abbassare sensibilmente il tenore di Cl ed F nel calcinato, fino a 50 g/ton per il Cl e a 10 g/t per il F. Tali tenori sono i vari standard che permettono con le tecnologie attuali di gestire regolarmente il processo di elettrolisi: basta confrontarli con quelli dei fumi di acciaieria (da 500 a 1000 volte superiori) per rendersi conto che anche solo per questo aspetto la conduzione di un processo convenzionale alimentato con fumi di acciaieria sarebbe impossibile.

4.3.2 I processi di lisciviazione diretta

Per processi di lisciviazione diretta intendiamo quei processi che vengono applicati direttamente sui fumi di acciaieria, non trattati termicamente.

Sui distinguono due classi di processi :

- ❖ realizzati con mezzo di attacco solforico
- ❖ realizzati con mezzo di attacco ammoniacale o altro

Processi in mezzo solforico

Abbiamo esaminato nel dettaglio nel punto precedente le controindicazioni all'applicazione di una tecnologia convenzionale di lisciviazione in acidi solforico seguita da un ciclo elettrolitico sui fumi di acciaieria. Il processo ZINCEX della Tecnicas Reunidas S.A. ha aggirato tale problema interponendo tra la lisciviazione e il ciclo convenzionale di purificazione + elettrolisi uno stadio di estrazione con solvente, per mezzo del quale, sulla soluzione proveniente dalla lisciviazione viene estratto selettivamente lo zinco, il quale viene poi rilasciato nella operazione di stripping, operata con l'elettrolito esausto acido di sala celle producendo un elettrolito puro.

L'operazione di estrazione con solvente raggiunge un duplice scopo:

- v lasciare nella liscivia acquosa tutti gli elementi dannosi enumerati precedentemente e in particolare alogeni, magnesio e metalli alcalini, nickel e cobalto
- v regolare durante la operazione di stripping la concentrazione in zinco dell'estratto (l'elettrolito zinco) ad adeguato valore per il regolare svolgimento delle operazioni di elettrolisi

Lo schema del processo in forma semplificata è riportato nel diagramma di figura 4.3.6.

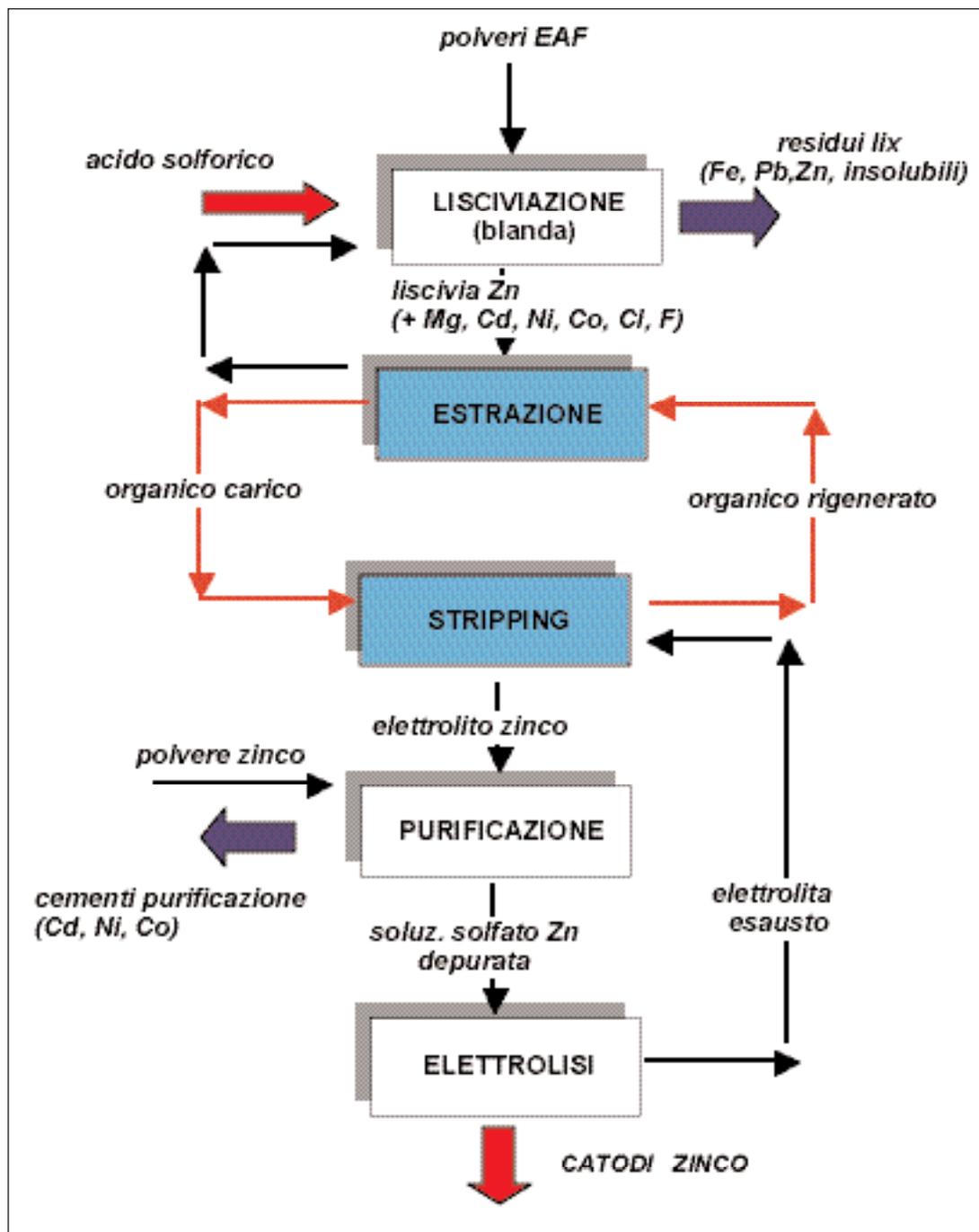


Fig. 4.3.6

Maggiori dettagli sono riportati a par. 4.7.1.1., comunque accenniamo subito ad alcune caratteristiche salienti del processo:

- ❖ la lisciviazione produce una quantità rilevante di residui, costituiti da tutto il fer-

-
- ro contenuto nei fumi, dallo zinco non solubilizzato, oltre naturalmente al piombo e agli insolubili
- ❖ la resa zinco è piuttosto bassa, in quanto viene usata una tecnica di lisciviazione blanda
 - ❖ la scelta di cui sopra (lisciviazione blanda), non è casuale, in quanto la liscivia deve essere il più possibile priva di ferro trivalente in quanto tale elemento viene co-estratto insieme allo zinco dal solvente (D2EHPA) in modo totale. Piccole quantità di ferro vengono solubilizzate inevitabilmente durante la lisciviazione e quindi si rende necessario uno stadio di rimozione ferro, con tecniche convenzionali di aggiustamento del pH e precipitazione dell'idrossido ferrico sulla liscivia, generando così altri residui.

Come tutti i processi idrometallurgici il processo è orientato al recupero dello zinco, e non al recupero del ferro.

Il ferro resta nei residui di lisciviazione: quindi non solo il ferro non viene recuperato, ma resta inglobato in forma degradata in un residuo aventi caratteristiche di rifiuto pericoloso, e quindi comporta ulteriori costi per il suo smaltimento in discarica.

Processi in mezzo ammoniacale

Sono stati proposti diversi processi che si basano sull'impiego per l'attacco delle polveri EAF di reagenti diversi dall'acido solforico, quali principalmente:

- ❖ cloruro ammonico (MRT, Ezinex)
- ❖ soluzioni carbo-ammoniacali (UBC Chaparral)
- ❖ acido cloridrico (Olanda)
- ❖ idrossido di sodio (Rezada)
- ❖ cloruro di Calcio (Cashman)
- ❖ cloruro ferrico (Terra Gaia)

Alla base di molti di questi processi è il carattere anfotero dello zinco e la sua proprietà di solubilizzarsi anche in ambiente alcalino, e spesso di formare complessi solubili con il gruppo ammonio, o ammonio-cloruro.

Un cenno a parte in tale campo meritano i cosiddetti processi di dezincazione degli acciai (Hoogovens) anche se non pertinenti all'argomento specifico dello studio, in quanto applicati su scala industriale sul rottame nuovo zincato (quindi principalmente su cadute di lavorazione dell'industria automobilistica), e non sulle polveri EAF. Esso costituisce comunque un esempio classico di come operano i processi alcalini, in quanto:

- ✓ lo zinco è solubilizzato selettivamente rispetto al ferro
- ✓ le soluzioni di zinco (presente sotto forma di zincato) sono elettrolizzate in ambiente alcalino con meccanismi di reazione completamente diversi da quelli della elettrolisi classica in ambiente solforico, e con ottenimento in genere di un deposito di zinco di caratteristiche completamente diverse dai catodi di zinco ottenuto nell'elettrolisi tradizionale.

Ci sembra di aver colto in questi due caratteristiche alcuni degli aspetti comuni dei se pure diversissimi processi e schemi adottati dai processi non solforici sopra citati, e cioè:

- ❖ l'uso di un reagente che porti in soluzione preferenzialmente lo zinco lasciando il ferro nel residuo. Purtroppo questa tecnica non risolve due problemi di base:
 - ✓ la resa di estrazione dello zinco, che resta limitata allo zinco non legato al ferro come ferrite (vedi grafico di fig. 4.3.3)
 - ✓ la riciclabilità del residuo ferroso ai processi siderurgici, che rimane il fondamentale tallone di Achille di tutte le tecnologie di tipo idrometallurgico applicate ai fumi di acciaieria: il residuo di lisciviazione qualunque sia il processo è costituito da un fango, un rifiuto avente chiare caratteristiche di pericolosità nel contesto delle attuali norme ambientali, ed in quantità di poco inferiori o addirittura equivalenti al rifiuto, anch'esso pericoloso di cui ci si è proposti il trattamento.

Con tali presupposti, dall'esclusivo punto di vista della fattibilità tecnico-economica, è da verificare se il risultato economico della operazione di recupero dello zinco basti a compensare i costi di messa a dimora dei residui di lisciviazione. Dal punto di vista del bilancio ambientale il risultato è invece indiscutibilmente negativo, in quanto si è prodotto un altro rifiuto pericoloso, in quantità dello stesso ordine di grandezza del rifiuto pericoloso di partenza (polveri EAF) e allo stesso tempo sono stati messi in campo fattori aventi un impatto negativo, quale il trasporto delle polveri EAF (nel caso di impianti centralizzati) e l'attività industriale di trattamento delle polveri EAF (energia, reagenti, effluenti di vario tipo).

- ✓ Lo stesso prodotto chiave dell'operazione di recupero cioè lo zinco. La maggior parte di questi processi hanno come stadio finale l'estrazione per via elettrolitica dello zinco: l'elettrolisi dello zinco da elettroliti basici si svolge con meccanismi e in condizioni tutt'affatto diverse da quelle della elettrolisi in ambiente acquoso solforico, e non esiste ancora una maturità consolidata di tali tecnologie. Spesso non si ottiene zinco in catodi ma in polvere o si ottiene in catodi ma con caratteristiche fisiche che provocano perdite di fusione (formazione di schiume) durante la successiva necessario passaggio dalla forma di catodo a quella di lingotto metallico commerciale, abbassando così ulteriormente la già non brillante resa diretta del processo totale.

Di tutti i processi sopra citati gli unici passati con qualche successo alla applicazione su scala commerciale sono il processo M.R.T. (v. successivo paragrafo 4.4) e il processo EZINEX, che è descritto in maggior dettaglio a par. 4.7.1.2.

Lo schema semplificato del processo EZINEX è riportato nel grafico di figura 4.3.7. Nei cicli basati su un mezzo alcalino e/o cloridrico alcuni dei problemi della idrometallurgia dello zinco tradizionale perdono di importanza o si semplificano, appunto perché lo stadio finale di elettrolisi presenta caratteristiche e problematiche completamente diverse da quelle offerte dalla elettrolisi classica in mezzo solforico.

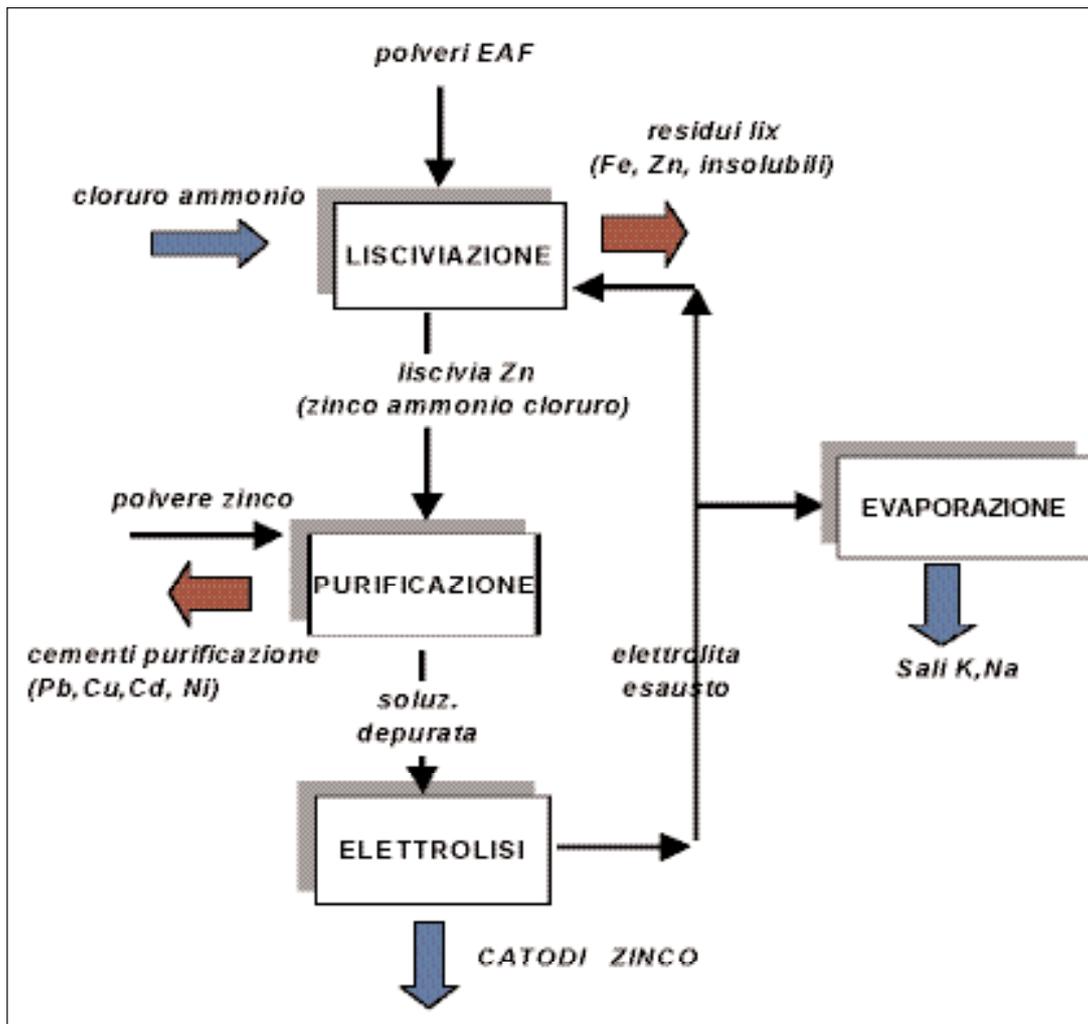


Fig. 4.3.7

Non sussiste più per esempio il problema cloruri (i cloruri sono addirittura un reagente), permane il problema dei metalli contenuti come impurezze in soluzione, in quanto dipendenti esclusivamente dalla scala elettrochimica degli elementi

Rimane il problema dei metalli alcalini ed alcalino terrosi in quanto sempre per motivi di potenziale elettrochimico non vengono eliminati in elettrolisi e quindi si accumulano nelle soluzioni circolanti tra lisciviazione ed elettrolisi: a questo problema è dovuta la presenza di un bleed di soluzione cloridrica che viene sottoposta a concentrazione e cristallizzata come sali misti per mantenere il bilancio dei metalli alcalini in ciclo.

4.4 I PROCESSI MISTI

4.4.1 Generale

I processi misti o ibridi sono costituiti da processi che comprendono uno stadio pirometallurgico ed uno stadio idrometallurgico accoppiati secondo lo schema generale di figura 4.4.1.

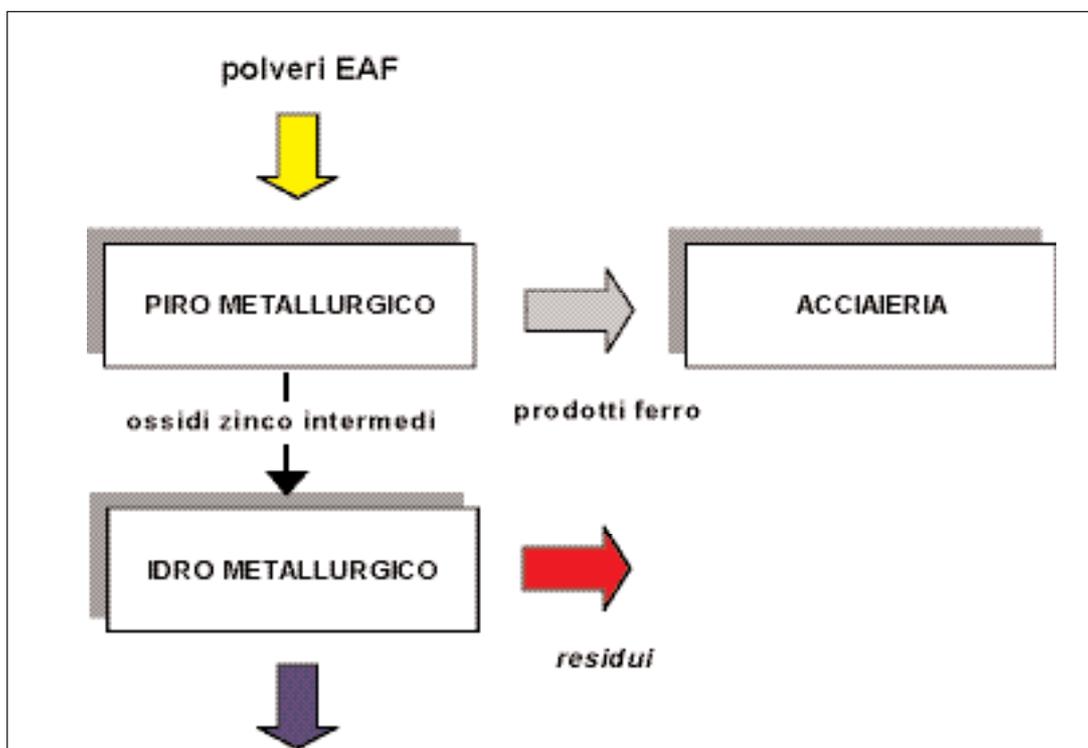


Fig. 4.4.1

Si noti che il primo stadio è quello pirometallurgico ed è quello in cui vengono recuperati i valori ferrosi in forme varie, in generale come DRI.

Processi idrometallurgici applicati agli ossidi di zinco

Esaminiamo se e come si modificano le problematiche esposte nel paragrafo precedente qualora i processi ivi trattati vengano applicati agli ossidi di zinco prodotti da un processo termico di recupero del ferro dalle polveri EAF, e non più applicati direttamente sui fumi di acciaieria, non trattati termicamente.

Esaminiamo preventivamente, in Tabella 4.4.1, le differenti composizioni dei fumi di ac-

ciaieria e degli ossidi, tipicamente degli ossidi tipo Waelz, sempre evidenziando gli elementi problematici per il trattamento rometallurgico.

Tabella 4.4.1

	<i>FUMI</i>	<i>OX WAE LZ</i>
Zn	23,00%	55,00%
Pb	4,50%	10,00%
FeO	28,00%	3,50%
MnO	4,50%	0,70%
CaO	6,50%	0,70%
MgO	2,75%	0,45%
BaO	0,01%	0,01%
Al ₂ O ₃	0,50%	0,13%
SiO ₂	3,25%	0,60%
Na ₂ O	1,70%	2,25%
K ₂ O	1,35%	2,25%
Cd	0,07%	0,15%
Cu	0,30%	0,04%
Sn	0,25%	0,30%
As	0,06%	0,02%
S tot	2,00%	1,60%
F	0,30%	0,60%
Cl	1,25%	3,00%
Cl+F	1,55%	3,60%
C	1,50%	0,50%

Dal confronto con la tabella 4.3.1 si vede che gli elementi di maggior preoccupazione sono sempre presenti in concentrazioni tali da non permettere il trattamento anche degli ossidi di zinco intermedi con tecnologie tradizionali.

Seppure teoricamente negli ossidi si dovrebbero concentrare solo gli elementi volatilizzati alla temperatura di esercizio del forno di trattamento pirometallurgici delle polveri EAF, quindi essenzialmente Zn, Pb, Cd, e alogenuri, la realtà è ben diversa soprattutto in ragione di una certa % di carry over della carica di polveri EAF alimentata al forno e che può variare da tecnologia a tecnologia, ma che non può essere completamente soppressa.

Il carry over è pertanto responsabile delle % residue di Fe, SiO₂, CaO, MgO, che si ritrovano ancora negli ossidi, sia pure in quantità fortemente inferiori a quelle dei fumi

di acciaieria tal quali.

Il problema del ferro è fortemente attenuato, ma è pur sempre presente, sebbene non causi una forte perdita di resa zinco adottando processi di lisciviazione blanda

Il residuo della operazione di lisciviazione non è comunque trascurabile in quanto (nel caso della lisciviazione con mezzo solforico) alle minori quantità di ferro contenute nel residuo si aggiunge però una considerevole quantità di piombo. Comunque il residuo decresce in volume significativamente e soprattutto diventa maggiormente concentrato in piombo ponendo minori problemi per il suo riutilizzo in altri cicli metallurgici del piombo.

Il problema magnesio permane, anche se in misura minore. Diminuiscono sensibilmente anche le concentrazioni di Ni, Co, As, ecc. semplificando le operazioni di purificazione dell'elettrolito.

Per gli alogeni e i metalli alcalini la situazione è sostanzialmente immutata: processi poco intensivi quali il Waelz trattengono una certa parte del F nella scoria (il 60% circa), ma per effetto della concentrazione del F in un volume di materiale (gli ossidi) pari a circa $\frac{1}{3}$ della carica (le polveri EAF), si ha come risultato finale un netto aumento della concentrazione del F e dei metalli alcalini nell'ossido. Tale effetto è probabilmente magnificato in processi termici più intensivi del Waelz, quali il plasma, il Flame Reactor, ecc.

In conclusione, sulla applicazione di processi idrometallurgici agli ossidi derivati da un trattamento termico delle polveri EAF, si può ritenere che:

- ✓ rimane impraticabile la applicazione di tecnologie idrometallurgiche convenzionali
- ✓ la applicazione di tecnologie studiate ad hoc per le polveri EAF sono certamente applicabili anche agli ossidi, con maggiore affidabilità e semplicità che non nel caso della applicazione alle polveri EAF talquali, a motivo di:
 - riduzione (nel rapporto 1:3÷1:4) dei volumi trattati
 - riduzione in misura nettamente maggiore dei residui prodotti (che si può stimare non siano superiori alle 250÷300 kg/ton di ossidi trattati)
 - semplificazione dei processi di depurazione, diminuzione sostanziale delle correnti di bleed-off, ecc.

4.4.2 Processi misti

Da quanto sopra esposto è implicito che qualunque processo termico che abbia una appendice idrometallurgica del tipo suddetto (Zincex, Ezinex, o altri) ricade nella classifica dei processi misti o ibridi. Tuttavia alcune tecnologie sono state concepite fin dall'inizio come accoppiamento di uno stadio termico e di uno stadio idrometallurgico.

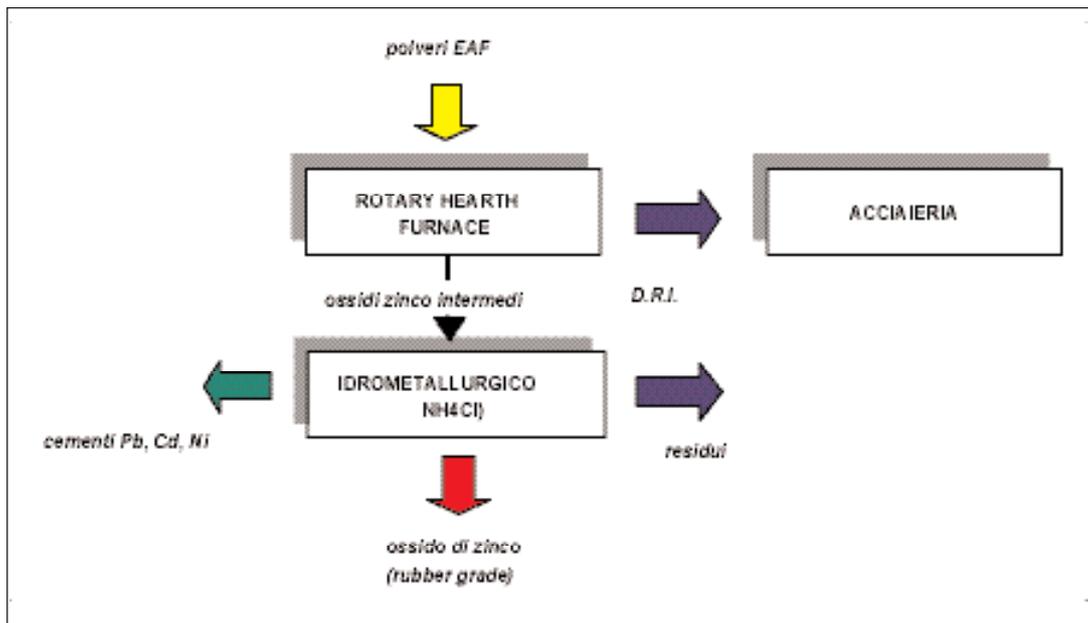


Fig. 4.4.2

I processi misti oggi maggiormente in evidenza sono il processo della Hartford Steel Technologies (HST) e quello della American Metals Recovery.

Lo schema semplificato del processo HST è rappresentato nel diagramma di figura 4.4.2.

Lo stadio pirometallurgico è realizzato con un forno RHF che produce un preidotto (vedi par. 4.6.1.2.) e un ossido di zinco grezzo di composizione simile a quella di un ossido Waelz. Lo stadio idrometallurgico è basato sul know how della M.R.T. Il processo MRT è stato il primo processo idrometallurgico realizzato su scala industriale. Tale processo prevede una lisciviazione delle polveri con cloruro di ammonio ad alta temperatura per dissolvere gran parte degli ossidi di zinco, piombo e cadmio. Il fango residuo è filtrato e l'ossido di ferro contenente ferrite di zinco è filtrato, lavato e riciclato al forno. La liscivia è sottoposta a cementazione con polvere di zinco allo scopo di precipitare piombo e cadmio che sono successivamente recuperati in forma metallica. Dalla soluzione purificata viene quindi precipitato per diluizione l'ossido di zinco che la Hartford Steel dichiara avere caratteristiche del tutto simili a quelle dell'ossido di zinco prodotto con il processo Francese (distillazione e d ossidazione dello zinco metallo) usato dai produttori di pneumatici.

Il primo impianto MRT fu installato presso l'acciaieria della Nucor (S.C.), e una seconda unità di capacità pari a circa 30,000 t/anno di polveri EAF fu avviata presso l'AmeriSteel a Jackson (Tenn.). Tuttavia nel 1997 AmeriSteel decise di non continuare la realizzazione dell'impianto di Jackson, dove attualmente viene operato solo lo stadio

pirometallurgico, un forno RHF. Anche l'impianto localizzato presso la Nucor fu chiuso per difficoltà finanziarie. Dopo la chiusura degli impianti M.R.T. la Hartford Steel decise di acquisire il know how della M.R.T. incorporando nel processo pirometallurgico lo stadio idrometallurgico per la produzione di ossido di zinco.

4.5 I PROCESSI DI INERTIZZAZIONE

4.5.1 Generale

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

Una tipo di classifica dei processi individuati si può stabilire suddividendoli 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, particolarmente il piombo si da impedire il rilascio una volta messi a dimora in discarica, quando addirittura non si punti a impiegarli come sottofondi stradali ecc.

Altrettanto si può dire per i processi di 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 di inertizzazione dei due tipi definiti sono state tentate anche per i residui di lisciviazione prodotti dai processi idrometallurgici applicati alle polveri EAF, e in questo settore di ricerca ovviamente tali tecnologie sono state mutate con qualche modifica dalle stesse tecnologie sperimentate (generalmente con poco successo) nel più vasto campo dei residui da lisciviazione e precipitazione ferro caratteristici della idrometallurgia primaria dello zinco (vedi ad es. il processo Jarochaux).

4.5.2 Processi di inertizzazione a freddo

Processo Super Detox

Nel luglio 1995 l'EPA ha stabilito che le polveri EAF possono essere inviate in discari-

ca come rifiuto non pericoloso se opportunamente trattate con il processo di stabilizzazione Super Detox. Esso prevede una miscelazione delle polveri con allumino-silicati, calce ed altri additivi; i metalli pesanti vengono così legati fisicamente alla matrice allumino-silicatica. Il materiale trattato diviene agglomerato e relativamente impermeabile. Esiste già dal 1989 un impianto commerciale Super Detox presso Northwestern Steel and Wire Co. (Sterling Ill.).

4.5.3 Processi di vetrificazione

Università di Barcellona

Un gruppo di ricercatori della Università di Barcellona ha pubblicato nel '97 i risultati di un lavoro sperimentale effettuato sui residui di lisciviazione solforica operata su ossidi Waelz (quindi non sulle polveri EAF). Il composto più pericoloso dal punto di vista del rilascio durante test di cessione è quindi il $PbSO_4$ (anglesite) Il residuo miscelato con vetro sodico è stato sottoposto a trattamento di piro-consolidamento a temperature variabili tra 800°C e 1100 °C ottenendo fasi stabili e con minima volatilizzazione del piombo

Consolidated Material Broker

Il processo della Consolidated Material Broker prevede la preparazione di mattonelle di polveri EAF impastandoli con acqua e polverino di carbone. I mattoni vengono quindi caricati in un forno a tunnel del tutto simile ad una normale mattoniera. L'ossido di zinco e di altri metalli volatili è raccolto in un bag house sulla linea dei gas di combustione, mentre i mattoni scaricati dal forno a tunnel risultano accettabili sia ai test di resistenza meccanica ASTM, sia dai ai test di cessione EPA.

Sostanzialmente quindi il processo può essere classificato sia come processo di recupero simile ed alternativo al Waelz, sia come processo di inertizzazione.

4.6 LE TECNICHE E GLI IMPIANTI PIROMETALLURGI

Nel presente paragrafo tratteremo più nel dettaglio le tecniche e gli impianti di trattamento delle polveri di acciaieria, in parte già descritti per la parte processo nei paragrafi precedenti. Questa volta, oltre ad un approfondimento degli stessi, esamineremo i vari tipi secondo un criterio basato sul loro stato di sviluppo, suddividendoli in:

- tecniche ed impianti consolidati;
- tecniche ed impianti in fase di sviluppo o valutazione;
- tecniche "dormienti";
- tecniche abbandonate.

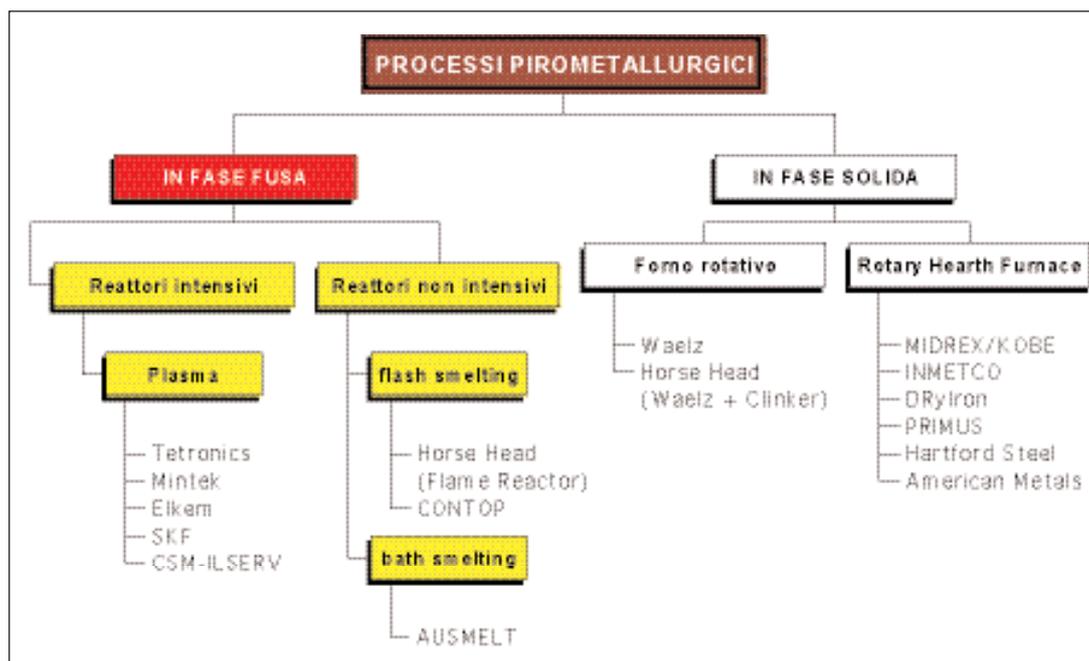
Molti dei processi oggi classificabili come “dormienti” o abbandonati presentano forti motivi di interesse e potrebbero trovare nuovamente applicazione in diversi contesti economici o normativi, o in vista del superamento di difficoltà tecniche che ne hanno impedito l’applicazione in passato con successo. È per questa ragione che sono stati egualmente considerati in questa trattazione.

4.6.1 Tecniche ed impianti consolidati

Come si vede dal grafico di figura 4.5.1, tra le tecniche consolidate prevalgono i processi termici e fra questo il più maturo e consolidato ed anche il più diffuso è, com’è stato già detto, certamente il Waelz. Per questa sua riconosciuta importanza e per il fatto d’essere, in pratica, l’unico processo da sempre adottato in Italia, dedicheremo al forno Waelz un capitolo a sé. Tra gli altri processi termici più promettenti troviamo i processi basati sull’impiego del forno a suola rotante (RHF) e vari processi che utilizzano mezzi fusori convenzionali, quali il forno a vento, modificati o con modi di conduzione riadattati. Tra i processi idro il solo processo Ezinex risulta oggi avere una (sola) referenza industriale, e ha suscitato molto interesse per il suo carattere di processo stand-alone ma è in corso una profonda evoluzione del processo che giocoforza dovrà evolversi (non si sa ancora se a livello applicativo industriale) in un processo misto (vedi par.4.4.2.).

4.6.1.1 Processi pirometallurgici in fase fusa

Faremo riferimento al diagramma già considerato in figura 4.5.1, che riproponiamo per meglio seguire l'esposizione dei processi e delle tecniche che seguiranno. Cominceremo con i processi in fase fusa e con i reattori intensivi, fundamentalmente i reattori al plasma.



Reattori intensivi: Processi al plasma

4.6.1.1.a -Il processo Tetronics

Abbiamo già esposto, sia pure brevemente, nei paragrafi 4.1.2 e 4.2.4.1 i principi base del processo, e di qui la sua caratterizzazione quale processo:

- Intensivo,
- in fase fusa,
- suscettibile di applicazione sia sulla scala piccola che media (stand-alone),
- capace di finalizzare sia prodotti zinco che prodotti ferrosi.

Una serie di test pilota compiuti dalla Tetronics Research and Development Co. Ltd. (TRD) aprirono sufficienti motivi per sperare in una rapida e soddisfacente applica-

zione del processo su scala industriale, tanto è vero che si giunse rapidamente ad un accordo di licenza tra la TRD e due società di waste management, la International Mill Service (IMS, USA) e la Multiserv International (UK) avente come scopo la progettazione e costruzione di impianti su scala commerciale. La joint venture acquisì in brevissimo tempo tra la fine degli anni '80 e l'inizio anni '90 quattro commesse per impianti al plasma per il trattamento di fumi di acciaieria, sia da acciai speciali che da acciaio al carbonio in USA, UK, Italia, come da Tabella 4.6.1.

Tabella 4.6.1

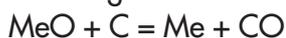
Località	Cliente	Tipo EAF	Capacità	Pot. forno	Anno
Rotherham, UK	British Steel	Stainless st.	8,000 t/a	3.2 MW	1989
Jackson, USA	Florida Steel	Carbon steel	6,000 t/a	2.0 MW	1989
Blytheville	Nucor-Yamato	Carbon steel	12,000 t/a	3.0 MW	1989
Terni, Italia	Multiserv	Stainless st.	20,000 t/a	7.0 MW	1991

Le installazioni sopra citate non sono oggi più operative, almeno nella loro originale concezione. Tuttavia abbiamo scelto questo processo per un approfondimento sugli aspetti tecnologici dei processi al plasma, proprio perché si può dire sia stato uno dei capostipiti e, quindi, offre il maggior numero di informazioni utili all'analisi delle sue caratteristiche e dei motivi del suo insuccesso su scala industriale.

Tecnica e impianto:

Abbiamo già descritto (paragrafo 4.2.1) i principi base e le condizioni termodinamiche che governano le reazioni tra fase fusa (ferro liquido e scoria) e l'atmosfera di reazione (CO , CO_2 e vapori di zinco), nonché gli equilibri che governano la fase di condensazione dei vapori di zinco.

Ricordiamo che la riduzione carbotermica degli ossidi metallici può essere descritta dalle seguenti reazioni:



La riduzione dell'ossido di zinco può anche avvenire ad opera dell'ossido FeO che si ossida a Fe_3O_4 : la magnetite così formata si viene a sua volta ridotta dal CO .

Secondo la interpretazione più comune, la cinetica di reazione nel processo di vaporizzazione dello zinco si ritiene sia controllata dalla diffusione in fase liquida di ZnO e Fe_2O_3 . Nel reattore al plasma elevate velocità di trasferimento di calore e di massa, attribuibili all'elevata fluidità della scoria, assicurano il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico. Assume, inoltre, una grande importanza il controllo della composizione della scoria che deve avere un rapporto di basicità CaO/SiO_2 pari a 1 per cadere nella regione a basso punto di fusione che si estende fino all'angolo dell'ossido FeO del sistema ternario in figura 4.6.1. Oltre al controllo della composizione chimica dell'alimentazione e della scoria è di fondamentale importanza, per una buona conduzione

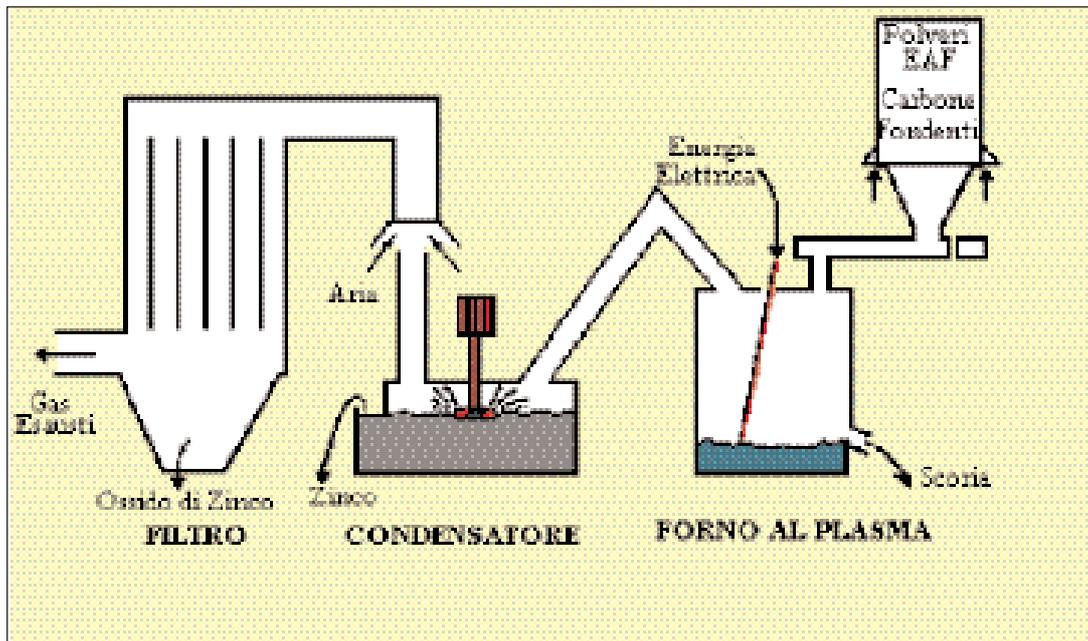


Fig. 4.6.2 - Schema di impianto del Tetronics Plasma Process [2].

to ad acqua al bagno fuso collegato elettricamente ad un anodo di acciaio incorporato nella suola refrattaria del forno, come mostrato schematicamente in figura 4.6.3. Nella installazione pilota originale (800 kw) si fece uso di una torcia al plasma del tipo anche usato dalla SKF, cioè una torcia raffreddata ad acqua con catodo al tungsteno. Nelle installazioni industriali, invece, si passò ad un elettrodo cavo in grafite alimentato in corrente continua, nel quale viene fatto passare del gas inerte solitamente argon, quindi ad una realizzazione del processo più propriamente indicata come arco-plasma o ad arco trasferito.

Le polveri EAF,, riducenti e fondenti opportunamente proporzionati sono introdotti attraverso la volta del forno, mentre la potenza è controllata in modo da mantenere la temperatura del bagno fuso a circa 1500°C. Dal forno vengono inoltre periodicamente spillate scoria e/o ghisa e ferroleghe. I vapori di piombo e zinco volatilizzati dal forno sono recuperati, come prodotti fusi, in un condensatore ISP (Imperial Smelting Process, v. par. 4.2.1.), nella sua versione di splash condenser a zinco (vedi par. 4.2.1.). Tale apparecchio è costituito da un rotore in grafite immerso in un bagno di zinco fuso che, per effetto della sua rotazione, produce uno spray di goccioline metalliche: l'elevata superficie di contatto liquido-vapore migliora l'efficienza tanto del processo di condensazione che di quello di trasferimento del calore.

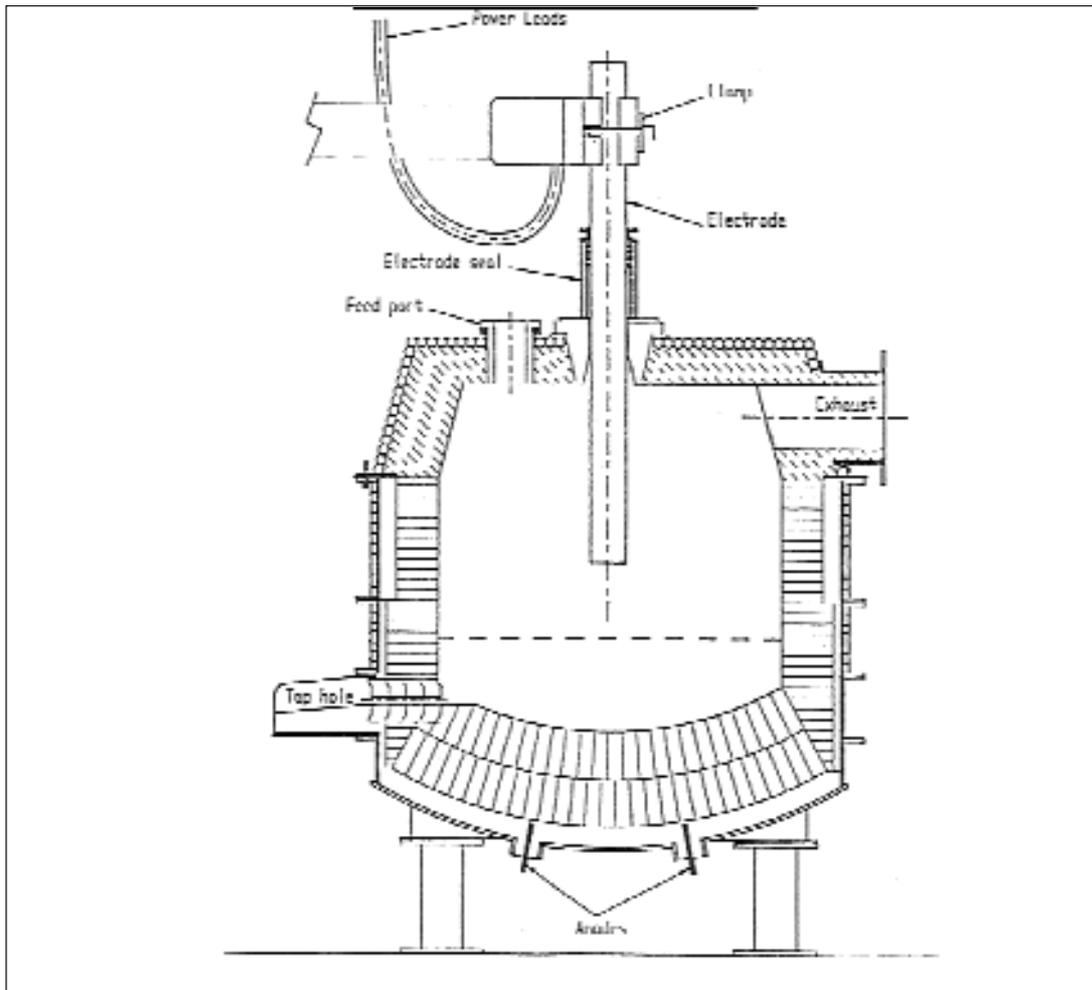


Fig. 4.6.3

Lo zinco metallico è mantenuto ad una temperatura di circa $525^{\circ}\text{I}550^{\circ}\text{C}$. I gas combustibili uscenti dal forno, inclusi i vapori di zinco non condensati, sono bruciati in una camera di combustione posta a valle del condensatore utilizzando un eccesso di aria allo scopo di abbassare la temperatura del filtro. Il condensatore è rappresentato nella figura 4.6.4.

Prodotti ottenuti

I prodotti tipici ottenuti dal forno hanno la composizione (% in peso) riportata in Tabella 4.6.2. Si tenga presente che tali dati sono relativi alla marcia con impianto pilota. Il ferro in pani ha un basso valore a causa dell'elevato contenuto di rame e fosforo. Lo zinco metallico contiene elevate quantità di impurezze: è necessario uno stadio di raffinazione per portare i tenori di ferro e piombo rispettivamente allo 0.025% e 1.2% ed ottenere così lo zinco del tipo *Prime Western* (GOB). Nella scoria formatasi nel

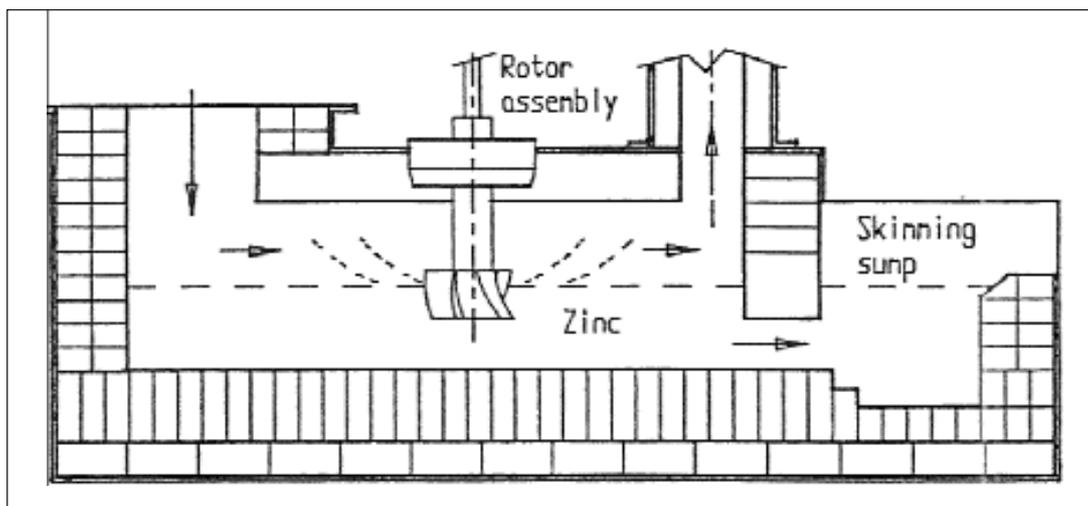


Fig. 4.6.4 - Condensatore a bagno di zinco del forno a plasma

condensatore si trova il prodotto di riossidazione dello zinco vapore, gocce di zinco metallico trascinate meccanicamente, nonché alogenuri.

Tuttavia, come si è già ricordato a par 4.2.1, se si passa a considerare i dati comunicati dalla TRD in alcune pubblicazioni relativi alla marcia dell'impianto industriale di Jackson, si ha il profilo di composizioni di Tabella 4.6.3. E' evidente che il forno veniva condotto in regime di riduzione selettiva, cioè senza produzione significativa di una fase di ghisa. Altri dati significativi vengono forniti relativamente alla capacità, potenza installata e indici di consumi dell'impianto di Jackson, come riportato in Tabella 4.6.4.

Tabella 4.6.2

Ferro	Si	Mn	Fe	P	Cu	C				
Metallico	0,02	0,5	95,6	0,16-0,24		1,45	1,3-1,5			
Scoria	ZnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	
	0,2	24-30	5,5-10,5	5,1-16,5	0,7-1,1	17-21	16-19	4-18	1,0-1,9	
Zinco	Pb	Fe	Zn							
	3,3	0,28	96,4							
Drosse	ZnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Pb ₃ O ₄	Cl ⁻	F ⁻
	56,0	1,5	1,2	1,7	2,5	2,5	3,0	5,3	8,4-16	0,2
Polveri	ZnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Pb ₃ O ₄	Cl ⁻	F ⁻
Bag house	60,0	1,3	1,5	1,6	1,9	1,5	2,9	12,5	7,7	0,16

Tabella 4.6.3

Elemento	EAF	Scoria	Zinco	Drosse
SiO ₂	4,0	15÷20		0,3
CaO	6÷8	20÷30		0,4
MgO	1,5	6,0		
MnO	2,5	9,0		
Al ₂ O ₃	1,1	3,0		
Fe ₂ O ₃ /Fe	35÷40	30÷40	0,4÷1	1÷2
PbO/Pb	4,0	<0,1	1,5÷3,0	7÷15
Cl+F	3÷4			6÷12
CdO/Cd	0,1	<0,01	<0,2	<0,25
ZnO/Zn	30÷35	<1	bilancio	60÷80

Tabella 4.6.4

Polveri EAF alimentate	1,0÷1,3 t/h
Carbone	90÷130 kg/t
Consumo E.E.	1,200 Kwh/ton EAF
Potenza applicata	1,2÷1,6 MW
Fattore di servizio	80%
Efficienza condensatore	60÷70%
Consumo grafite (elettrodi)	0,5 kg/t
Scoria	300 kg/t
Gas effluente	420 Nm ³ /t

Dal complesso delle informazioni acquisite e dagli stessi dati salienti della tabella sopra vista si può affermare che i principali motivi per cui il sistema Tetronics è stato abbandonato sono:

- l'insoddisfacente resa in zinco del condensatore
- la bassa disponibilità dell'impianto, e la bassa continuità di marcia, condizionata da frequenti riparazioni o rifacimenti del refrattario e da una routine piuttosto frequente di clean out del condensatore zinco
- il costo di esercizio determinato fundamentalmente dalla energia elettrica.

Alla luce di questa analisi si può comprendere la naturale evoluzione che ha portato all'abbandono dei processi al plasma in generale nel caso di polveri EFA da acciaio al C ad elevato tenore di zinco, per il basso valore del ferro recuperato e alla scarsa performance del condensatore e quindi del recupero zinco, mentre il processo al plasma ha continuato ad essere applicato per polveri EAF provenienti dalla rifusione di acciai speciali, per l'elevato valore della ferrolega recuperata, e per la scarsa presenza

di zinco, il cui recupero non influenza quindi significativamente gli economics del processo.

4.6.1.1.b - Il processo CSM/ILSERV

Attualmente l'impianto ILSERV di Terni tratta circa 20,000 t/anno di materiali costituiti da:

- Polveri EAF provenienti dalla fabbricazione di acciai inox, al carbonio e magnetici;
- Fanghi provenienti dal convertitore BOF per l'affinazione di acciai inox e dal trattamento sotto vuoto di acciai magnetici e al carbonio;
- Scaglie di laminazione.

L'impianto, mostrato schematicamente in figura 4.6.5, è costituito dalle seguenti tre sezioni in linea:

- ✓ Sezione di preparazione del mix di alimentazione al forno ad arco-plasma. Le polveri prive di umidità possono essere utilizzate tal quale, mentre scaglia e fanghi vengono introdotti in ciclo dopo essiccazione con aria calda. Il mix di carica viene prima omogeneizzato in un mixer a pale e quindi, addizionato con carbone e calce, viene inviato in un silo polmone e quindi nel forno.
- ✓ Sezione forno ad arco-plasma. Il forno di trattamento è un forno monoelettrodo ad arco-plasma in corrente continua, da 1.5 MW.

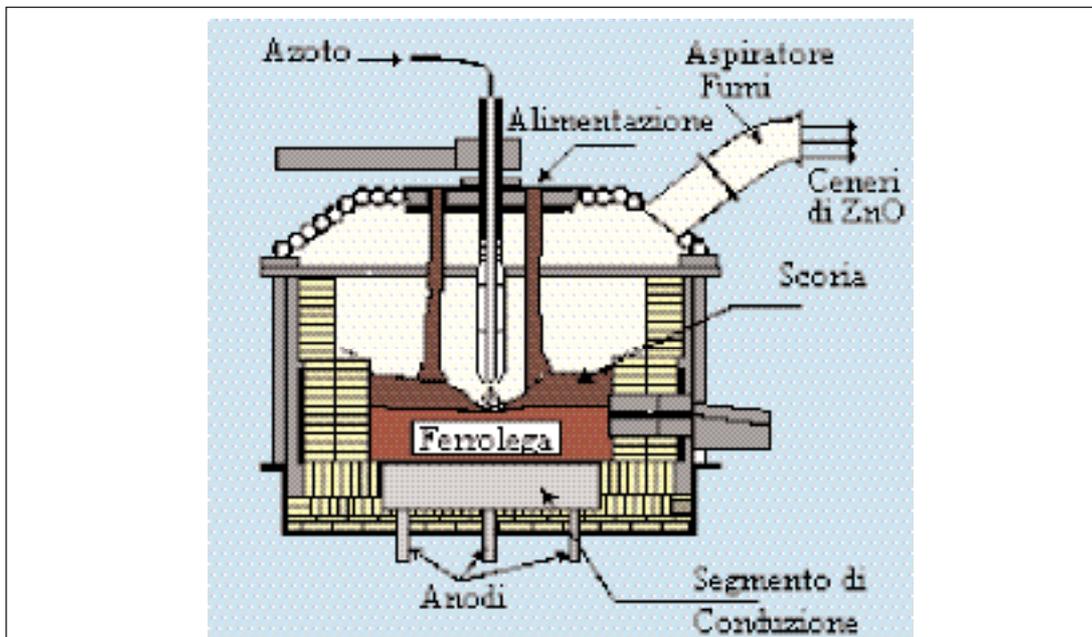


Fig. 4.6.5 - Forno monoelettrodo ad arco-plasma.

Il forno ha un diametro di 4.7 m ed una altezza di 4.4 m. La suola è costituita da un elemento con conduttori metallici e refrattario MgO-C nella parte a contatto con la lega metallica e da uno strato sottostante a base di MgO nel quale sono inseriti gli anodi. Le pareti del tino sono realizzate con refrattari MgO-C. La sostituzione dello strato usurato viene effettuata a fine campagna. Nel corpo del tino sono presenti due fori: dal foro superiore vengono spillati ferrolega e scoria, mentre da quello inferiore viene evacuata la dote liquida quando occorre ricostruire il forno. La ferrolega è spillata in siviera, mentre la scoria, che fuoriesce dallo stesso foro dopo la lega, viene raccolta in paiola. La volta è costituita da una sezione anulare refrigerata e da una zona centrale in refrattario di allumina. Nella zona refrigerata è ricavato un foro per la captazione dei fumi da inviare alla sezione di post-combustione. L'elettrodo di grafite è dotato di un foro assiale per l'iniezione di gas ionizzante. Una analisi della carica e dei prodotti del trattamento al forno ad arco-plasma è riportata nella Tabella 4.6.5 seguente.

Tabella 4.6.5

Materiale Composti	Carica		Prodotti del trattamento				
	Polveri EAF	Fanghi	Scoria	Polveri ZnO			
% SiO ₂	5,1	2,4	23,0	1,2			
% Cr ₂ O ₃	7,2	13,9	2,6	1,2			
% CaO	7,4	15,8	44,4	1,9			
% MgO	1,8	0,9	7,6	1,3			
% Al ₂ O ₃	1,3	0,6	7,9	0,7			
% NiO	0,6	1,8	0,1	0,4			
% ZnO	16,7	7,7	0,03	71,5			
% Fe _{tot}	31,0	34,9	4,3	5,5			
% MnO	2,4	1,9	3,4	1,3			
% Pb ₃ O ₄	2,4	0,5	0,2	4,3			
% Cl (cloruri)	1,3	0,06	0,01	3,0			
% S (solfuri)	—	—	—	0,2			
% Altro	6,9	9,5	7,6	4,2			
Analisi tipica della ferrolega							
C	Si	S	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu
4,99	0,39	0,089	1,31	7,71	2,46	0,12	0,38

4.6.1.1.c - Il processo SKF Plasmadust Process

Il processo SKF prevede l'iniezione delle polveri di forno elettrico attraverso il plasma in un forno a tino riempito di coke. I gas uscenti dalla bocca del forno sono quindi inviati in un condensatore. Tali gas sono molto più facili da trattare rispetto a quelli pro-

dotti nel forno Imperial Smelting in quanto essi non contengono né biossido di carbonio, né vapor d'acqua: così come la CO_2 anche il vapor d'acqua può reagire con lo zinco vapore ossidandolo ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$).

Un impianto commerciale chiamato Scandust è stato installato in Svezia nel 1984. Nel 1988 l'impianto è stato convertito per trattare polveri provenienti dagli impianti di produzione degli acciai inossidabili. Tali polveri contenendo solo piccole quantità di zinco non necessitano di un condensatore: si è visto che l'impianto Scandust ha fallito sia per ragioni tecniche che economiche [3].

4.6.1.1.d - Il processo ALL MET

In figura 4.6.6 si può osservare uno schema del processo [2]. Le polveri EAF, insieme con scaglie, altri ossidi di ferro eventualmente macinati e carbone fine, vengono trattate in modo da ottenere pellets verdi di dimensioni comprese tra 8 e 15 mm. Le pellets così ottenute possono essere caricate in un forno a configurazione anulare con pareti e tetto fissi e suola rotante. Lungo le pareti sono disposti dei bruciatori alimentati con gasolio o gas naturale. Le pellets, caricate sulla suola, presentano un rapido incremento di temperatura ($> 1100^\circ\text{C}$). La riduzione degli ossidi ferrosi avviene secondo le seguenti reazioni:

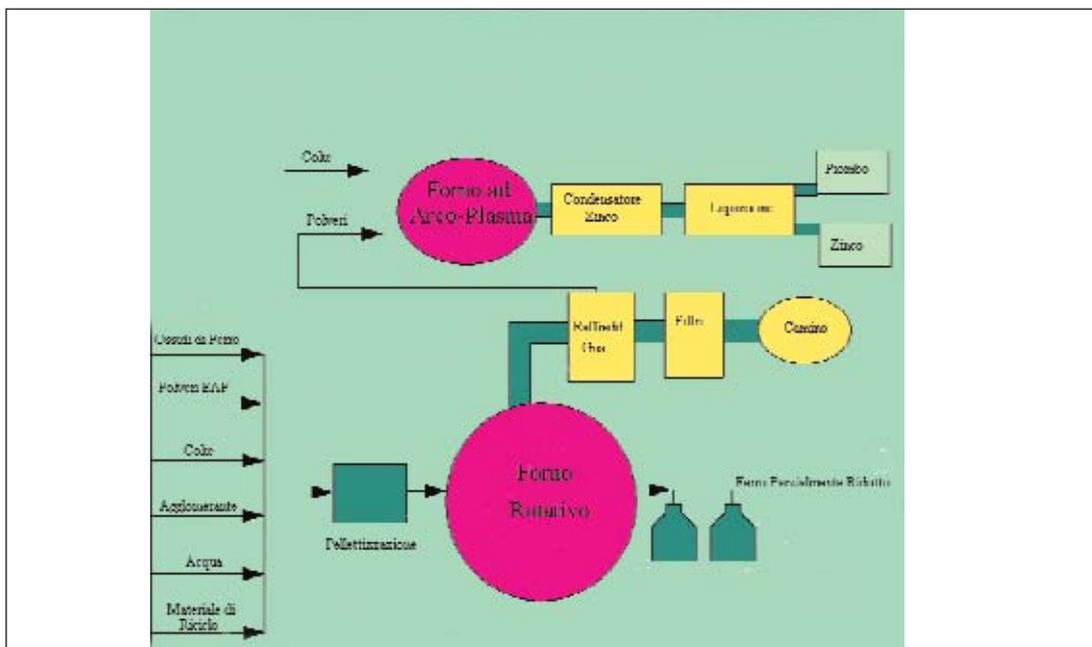
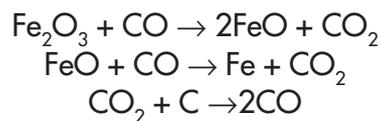
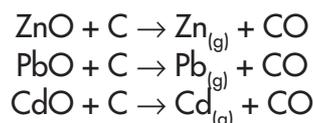


Fig. 4.6.6 - Schema del processo Allmet

Reazioni simili hanno luogo anche tra ossido di carbonio e ossidi di zinco, piombo e cadmio. Allo stato vapore, i metalli formati si ossidano rapidamente: tali ossidi vengono raccolti nei filtri. Al materiale raccolto nei filtri, caratterizzato da circa l'80% di ZnO e da livelli variabili di ossidi di piombo e sali, viene addizionato carbone e caricato in uno smelter. Il forno di smelting è un forno in corrente continua ad arco lungo operando con un elettrodo nella volta ed uno nel fondo. Nel forno hanno luogo le seguenti reazioni:



Vapori metalli e monossido di carbonio vengono convogliati in un condensatore. Una delle peculiarità del processo ALLMET consiste nel fatto che il concentrato di ZnO che entra nello smelter praticamente non contiene ferro che potrebbe dare problemi nel condensatore. Il condensatore impiegato nel processo esaminato è quello a pioggia impiegato convenzionalmente nella produzione primaria dello zinco.

Lo strato di sali fusi formatosi nel condensatore viene rimosso, inviato in una vasca dove il sale, lavato con acqua, forma una salamoia. I vari contaminanti eventualmente presenti (Zn e Pb) vengono rimossi tramite un aggiustamento del pH ed una sedimentazione in un chiarificatore. La miscela di NaCl e KCl che si ottiene può essere venduta sul mercato per vari usi industriali. Una tipica analisi chimica dei prodotti del processo ALLMET è riportata nel seguente prospetto:

Pellets uscenti dal forno rotante

Fe 75-85% (metall.90%)	C 4-6%	CaO 2-6%	MgO 1-3%	SiO ₂ 1-3%
<i>Zinco</i>				
Zn 98% Pb 0,05-1,5%				
<i>Piombo</i>				
Pb 98% Zn 2%				
<i>Sali</i>				
NaCl 60-80%	KCl 20-40%	Pb < 1 ppm	Zn < 1 ppm	

Reattori non intensivi: Processi flash smelting

4.6.1.1.e - Il processo HRD

Il processo HRD¹ è uno dei processi più largamente diffusi per il trattamento delle polveri di acciaieria elettrica, esso tratta circa l'80-85% delle polveri generate dai produttori di acciai al carbonio degli Stati Uniti. Impianti industriali basati su tale proces-

so si trovano a Palmerton (Pennsylvania), Chicago (Illinois), Monaca (Pennsylvania) e Bartlesville (Oklahoma). Uno schema generale del processo è riportato in figura 4.6.7. Il processo HRD è un processo Waelz a due stadi in cui si utilizzano, per il trattamento delle polveri, due forni rotativi analoghi disposti in serie. Le polveri da forno elettrico vengono alimentate nel forno Waelz vero e proprio che produce una scoria ricca in ferro parzialmente metallizzato e un ossido ricco in zinco chiamato ossido grezzo Waelz. Tale ossido è inviato al secondo forno allo scopo di volatilizzare selettivamente cadmio, piombo, cloruri e fluoruri separandoli dall'ossido di zinco. Il secondo forno (forno di volatilizzazione selettiva) è fisicamente uguale al forno Waelz ma viene alimentato solamente con l'ossido (non è necessaria in esso l'aggiunta di carbone in quanto non avvengono reazioni di riduzione) e, contrariamente al forno Waelz ad uno stadio, è riscaldato esclusivamente mediante un bruciatore che innalza la temperatura fino a 700°II1000°C: in queste condizioni piombo e cadmio passano nei fumi come ossidi, solfuri, solfati e/o cloruri [4]. Dal forno di volatilizzazione selettiva si ottengono ossido di zinco che viene utilizzato come alimentazione per un forno fusorio e fumi di piombo e cadmio con elevati tenori di cloruri e fluoruri. Il concentrato piombo/cadmio presenta un elevato contenuto di impurezze solubili in acqua: per tale motivo è possibile sottoporlo ad un trattamento di tipo idrometallurgico. In tal casori-



Fig. 4.6.7 - Bilancio di materia del processo HRD/ZCA

¹ Horsehead Resource Development Company, USA

sulta, però, necessario effettuare preventivamente un trattamento di dechlorurazione in quanto la presenza di cloruri non è compatibile con il trattamento di elettrolisi. Dal forno di volatilizzazione selettiva si ottengono ossido di zinco che viene utilizzato come alimentazione per un forno fusorio e fumi di piombo e cadmio con elevati tenori di cloruri e fluoruri. Il concentrato piombo/cadmio presenta un elevato contenuto di impurezze solubili in acqua: per tale motivo si è pensato di sottoporlo ad un trattamento idrometallurgico. In tal caso risulta, però, necessario effettuare preventivamente un trattamento di dechlorurazione in quanto i cloruri danno grandi problemi in un impianto convenzionale di elettrolisi. Un impianto HRD opera su scala commerciale a Beaumont (Texas) presso la North Star Steel's. Il processo HRD Flame Reactor, il cui schema di impianto è in figura 4.6.8, è stato messo a punto allo scopo di trattare un'alimentazione costituita prevalentemente da ossidi con il sistema flash-smelting. Del gas naturale è intimamente miscelato con aria arricchita di ossigeno (40-80% O₂) in un bruciatore in cui la temperatura di fiamma è superiore a 2200°C per produrre un gas altamente riducente. Le polveri di alimentazione, essiccate ed in forma finemente suddivisa, sono iniettate, subito a valle del bruciatore, nel gas caldo in un secondo reattore di diametro maggiore. I composti refrattari fondono andando a formare una scoria fusa, a temperature superiori a 1600°C, in una sospensione (nella fiamma) di particelle ad altissima velocità. Una parte della scoria fusa che attraversa il reattore insieme con i gas di combustione, solidifica sulle pareti raffreddate ad acqua proteggendole;

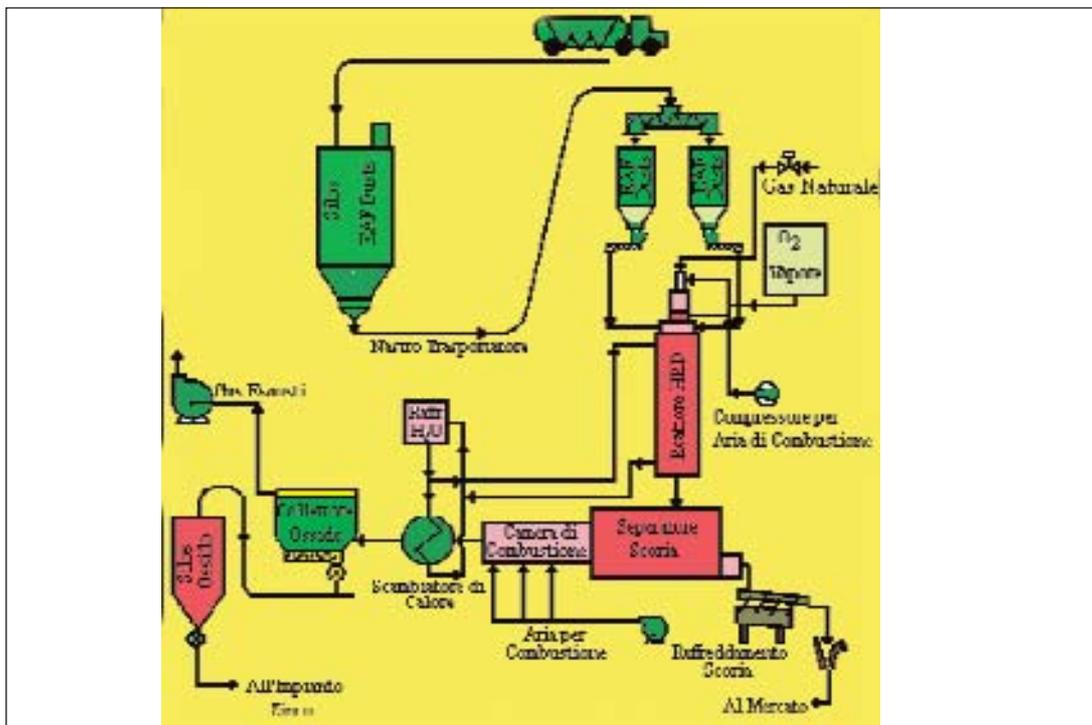
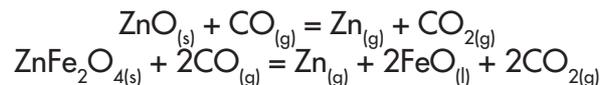


Fig. 4.6.8 - Schema del processo HRD Gas-Fired Flame Reactor [4].

la restante parte invece si raccoglie in un separatore liquido-gas. Da qui la scoria è prelevata, fatta solidificare, frantumata e venduta come aggregato ricco in ferro [5]. I gas uscenti dal separatore subiscono una post-combustione con aria per riossidare e condensare gli ossidi metallici. L'ossido grezzo contenente cadmio, zinco e piombo è venduto all'industria dello zinco. Generalmente le condizioni operative sono scelte per realizzare un elevato recupero dello zinco (nonché del cadmio e del piombo) sia per ragioni economiche che ambientali.

Le reazioni di riduzione:



sono favorite ad alta temperatura ed in corrispondenza di elevati valori del rapporto CO/CO_2 . L'elevata temperatura è anche sufficiente per generare una scoria fluida senza addizione di fondenti.

Le resa di estrazione dello zinco è fortemente dipendente dal rapporto CO/CO_2 esistente nell'ambiente di reazione. Per assicurare una resa di estrazione almeno pari all'80% tale rapporto deve essere mantenuto al di sopra di 0.4, e comunque dai test effettuati su polveri EAF di varia origine la resa di estrazione non è univocamente determinata dal rapporto CO/CO_2 , mentre sembrano abbastanza ininfluenti la % di arricchimento in ossigeno e la temperatura. La più evidente caratteristica del processo è la assenza di carbone in alimentazione. Si confronti con altri processi pirometallurgici:

- ❖ Waelz:
 - vettore energetico: carbone (con modesto supporto di un bruciatore a gas/carbone/olio combustibile)
 - riducente: carbone
- ❖ Rotary Hearth Fornace
 - vettore energetico: bruciatore a gas/carbone/olio combustibile
 - riducente: carbone
- ❖ Plasma
 - vettore energetico: energia elettrica
 - riducente: carbone
- ❖ Flame Reactor
 - vettore energetico: gas naturale, ossigeno
 - riducente: prodotti combustione del gas

Nel flame reactor la riduzione dello zinco è ottenuta esclusivamente con reazioni all'interfaccia solido/gas o liquido/gas essendo il mezzo riducente i prodotti di combustione del gas naturale (il CO).

La scoria generalmente risponde alle caratteristiche di non tossicità individuate dal test EPA.

In quanto all'ossido di zinco questo è di qualità simile a quella dell'ossido Waelz

quindi presenta per il suo utilizzo nei cicli primari i soliti problemi legati alla presenza di alogeni, metalli alcalini, ecc.

Le tecnologie esaminate utilizzano condensatori a pioggia di zinco. Sono stati studiati tuttavia dei processi con condensatori a pioggia di piombo che presentano, rispetto al primo, alcuni vantaggi in quanto la pressione di vapore dello zinco e la velocità di formazione della scoria sono minori sul piombo contenente zinco piuttosto che sullo zinco puro (si ha cioè una maggior quantità di zinco condensato e minore formazione di ossidi); inoltre il piombo è più facile da maneggiare in termini di progettazione di pompe e rotori (v. § 4.2.1.).

4.6.1.1.f - Il processo Kawasaki

Tale processo è stato sperimentato su scala pilota in Giappone dalla Kawasaki Steel Corp. [6]. Nell'impianto pilota il coke, figura 4.6.9, viene caricato nella parte superiore di un forno alto 5 metri; l'ossigeno insufflato attraverso le tubiere reagisce con il carbonio dando luogo alla formazione di una zona caratterizzata da una temperatura molto elevata. Le polveri EAF, iniettate in corrispondenza della fila superiore di tubiere, fondono istantaneamente in quanto la temperatura in tale zona raggiunge 3000°C.

Lo zinco presente nella polvere ormai fusa volatilizza, mentre ferro e scoria fusi si raccolgono sul fondo del forno da cui vengono separatamente spillati. Un sistema di trattamento dei gas ad umido cattura lo zinco vapore uscente dal forno: lo zinco metalli-

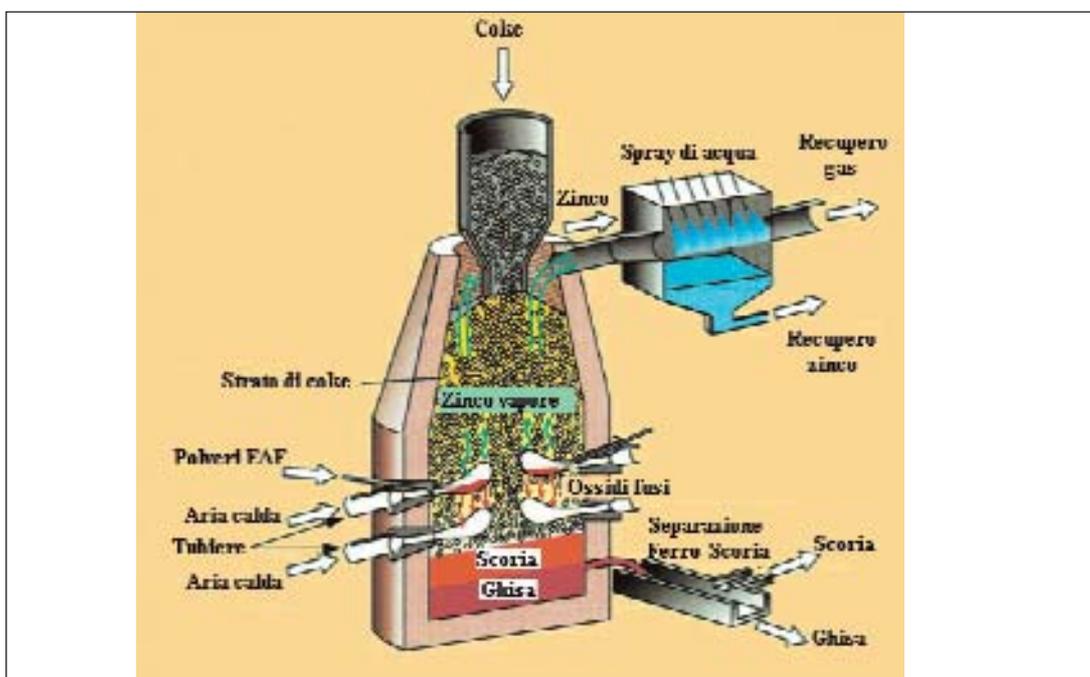


Fig. 4.6.9 - Forno Kawasaki per il recupero zinco [6].

co deve essere successivamente rifuso. I gas esausti vengono impiegati come combustibili.

La Kawasaki Steel Corp. sta progettando la costruzione di un forno operante su scala commerciale che tratti circa 70-100 tonnellate di polveri al giorno.

4.6.1.1.g - Il processo CONTOP®/Voest Alpine

Il processo CONTOP® deriva direttamente dalla tecnologia del forno a ciclone KHD (Klockner Humboldt Deutz) che ha trovato una certa applicazione nella metallurgia dei non ferrosi, e in particolare nella metallurgia primaria di piombo, stagno, antimonio, rame.

Il forno a ciclone trae la sua denominazione dalla sua conformazione: il minerale è iniettato tangenzialmente insieme a ossigeno e fuel o carbone in un reattore tubolare in cui si produce un moto vorticoso ed una forte turbolenza che agevola in contatto tra carica e gas di reazione.

I prodotti solidi metallo o scoria a seconda del processo e del materiale caricato, sono scaricati dal fondo del ciclone, mentre i gas di processo con eventuali ossidi, a seconda del processo e del materiale caricato vengono evacuati dalla parte superiore del ciclone

L'impianto Harzer Zink

Il forno a ciclone ha trovato anche applicazione su residui di zinco da cicli primarie (scorie ex impianto della Harzer Zink di Goslar).

In questa versione il forno a ciclone è alimentato da un mix costituito da residui zinciferi generati dall'impianto a storte di estrazione zinco da un sinter di concentrati di zinco desolforati e da polveri EAF e altri residui di zinco.

Le polveri EAF nei primi tre anni di marcia (1996÷1999) hanno costituito il 15% dell'alimentazione, mentre dal 2000 passeranno al 50% circa della carica).

La carica viene miscelata con carbone ed essiccata e quindi alimentata con aria arricchita in ossigeno al forno a ciclone.

Nella versione dell'impianto Harzer Zink il forno a ciclone, similmente al Flame Reactor, scarica in un settler, equipaggiato con bruciatori supplementari per eventuali periodi di interruzione della marcia del forno a ciclone. La scoria viene spillata ad intermittenza. Le scorie hanno superato i test della normativa tedesca e sono utilizzati come sottofondo stradale.

Il CO contenuto nei gas è completamente bruciato con immissioni aria nel settler, quindi i gas, attraverso un condotto verticale sono convogliati ad una caldaia di recupero e quindi depurati attraverso un bag-house. L'ossido raccolto nella caldaia e nel filtro a maniche ha caratteristiche simile a quello dell'ossido Waelz.

Il vapore generato dalla caldaia e da un secondo circuito di recupero costituito da serpentine installati intorno al mantello del forno a ciclone è utilizzato per la generazione di energia elettrica.

La versione CAESAR (Voest Alpine)

Si tratta di una versione del sistema CONTOP accoppiato con un processo di riduzione della scoria per la produzione di una ghisa liquida. La tecnologia è stata battezzata CAESAR che è l'acronimo di Ciclone And Electrical Smelting And Reduction. Il processo nasce come dedicato interamente al trattamento di polveri da EAF o da cicli integrati quali polveri B.F. o B.O.F., scaglie di laminazione.

Rispetto alla versione di impianto della Harzer Zink la sostanziale differenza sta nel settler che viene trasformato in forno elettrico e dove viene alimentato del carbone supplementare attraverso tubiere immerse nel bagno.

Con tale configurazione del forno si ottiene la riduzione del ferro nel forno-settler nel quale si separano una ghisa liquida che viene spillata ad intermittenza ed una scoria che invece è spillata in continuo.

L'impianto è progettato per una scala grande, e principalmente integrata a servizio di un ciclo integrato essendo la taglia di impianto di progetto pari a 400,000 t/a con una alimentazione media al forno a ciclone di 47 T/h.

Reattori non intensivi: processi Bath-Smelting

4.6.1.1.h Il processo Ausmelt

Background

Il processo Ausmelt è nato tra la fine degli anni '70 e l'inizio anni '80 ed è stato inizialmente usato in processi estrattivi nel campo dei non-ferrosi, particolarmente rame, piombo, nickel, preziosi da minerali solforati, anche complessi.

Successivamente la sua applicazione si è estesa a processi di slag-fuming, e in generale al campo del recupero di metalli da residui di lavorazioni primarie, come ad es. alcune unità installate in Corea per il recupero di zinco da stock di residui di lisciviazione da impianti di zinco elettrolitico.

La semplicità del reattore, schematizzato in figura 4.6.10, ne fa un processo ideale per la ampia varietà di scala di impianto, sebbene la economia di scala porta naturalmente alla preferenza per impianti di media-grande dimensioni soprattutto per la economia di scala degli impianti accessori a monte e a valle del reattore.

Non risulta sino state realizzati impianti dedicati al trattamento di fumi di acciaieria, ma la Ausmelt ha effettuato su scala significativa test di processo basati sul trattamento di polveri EAF, a quanto pare con successo, tanto da perseguire costantemente una politica di promozione del processo presso potenziali clienti. Si può affermare che la tecnologia del forno e degli impianti ausiliari sia abbondantemente provata, mentre restano probabilmente da effettuare adattamenti delle modalità di conduzione per una possibile applicazione alle polveri EAF.

Processo

Il reattore SIROSMELT è un tipico reattore di bath smeltig, consistendo di una lancia

che immette aria e combustibile (fuel oil o polverino di carbone) sotto la superficie di un bagno di metallo e scoria. Le reazioni di riduzione si svolgono quindi per lo più in seno al bagno, di qui la definizione di bath-smelting.

La lancia non è del tipo raffreddato ad acqua, ed è protetta dall'attacco del bagno da un rivestimento di scoria solida che viene mantenuta tale dall'effetto raffreddante dell'aria e combustibile che passano all'interno della lancia.

La tecnica della lancia sommersa assicura condizioni di turbolenza all'interno del bagno, promuovendo la cinetica di reazione e un buon contatto tra scoria, bagno e gas di reazione.

La versione del processo che Ausmelt normalmente propone per il trattamento di polveri EAF, si svolge in due stadi, come rappresentato schematicamente nel grafico di figura 4.6.11.

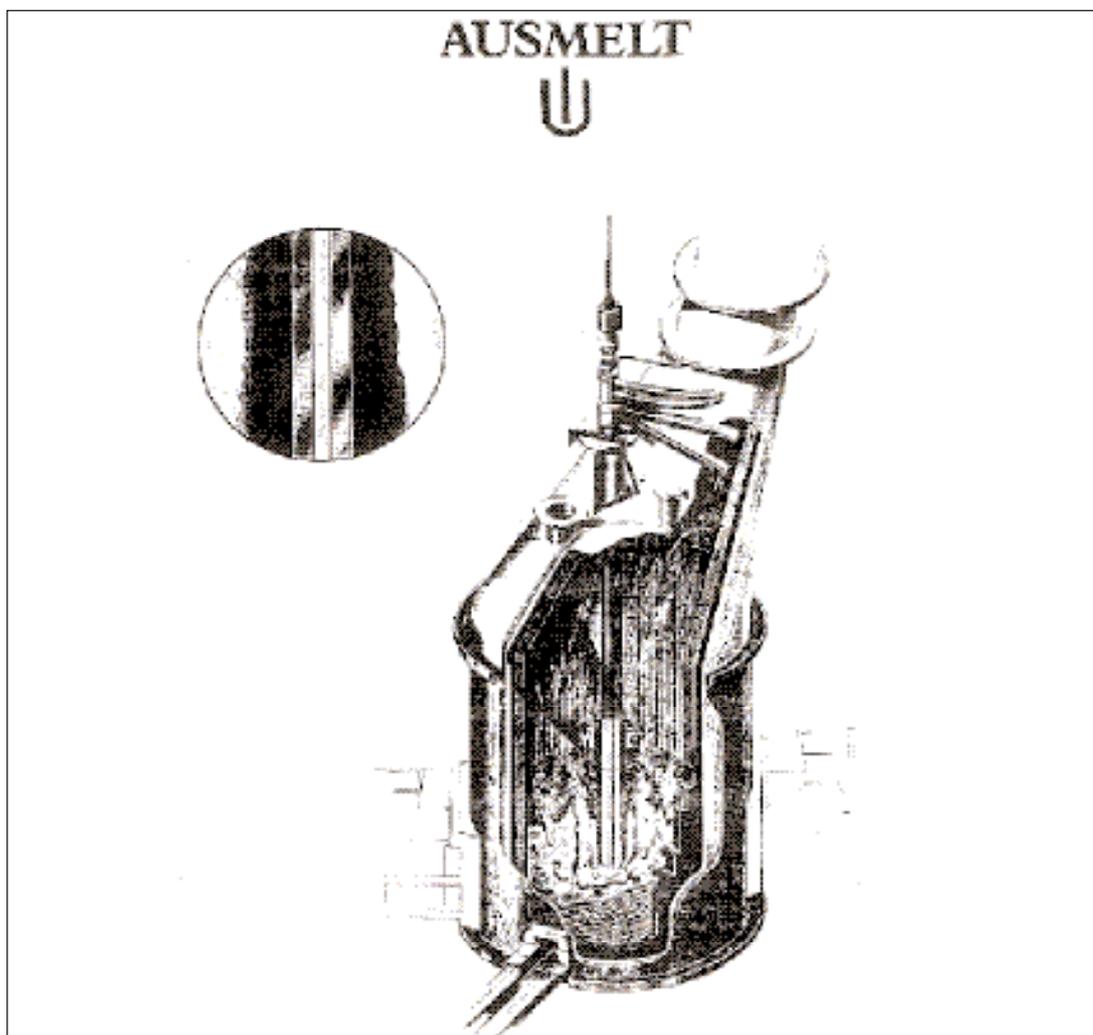


Fig. 4.6.10 - Visione schematica del reattore AUSMELT

Nel 1° reattore si svolge la maggior parte delle reazioni di riduzione dello zinco, essendo il riducente polverino di carbone aggiunta nel mix di carica, mentre nel 2° stadio si completa la fumigazione dello zinco e del piombo in modo da ottenere una scoria inerte, con una ulteriore addizione di riducente (carbone in pezzatura) direttamente nel bagno e spingendo la temperatura della scoria fino a 1350 °C. La scoria intermedia prodotta dal 1° stadio contiene il 7% circa di zinco mentre il valore atteso della concentrazione Zn nella scoria finale è sotto l'1%. Uno schema quantificato approssimativo per un trattato di 80,000 t/a è riportato nel grafico 4.5.12.

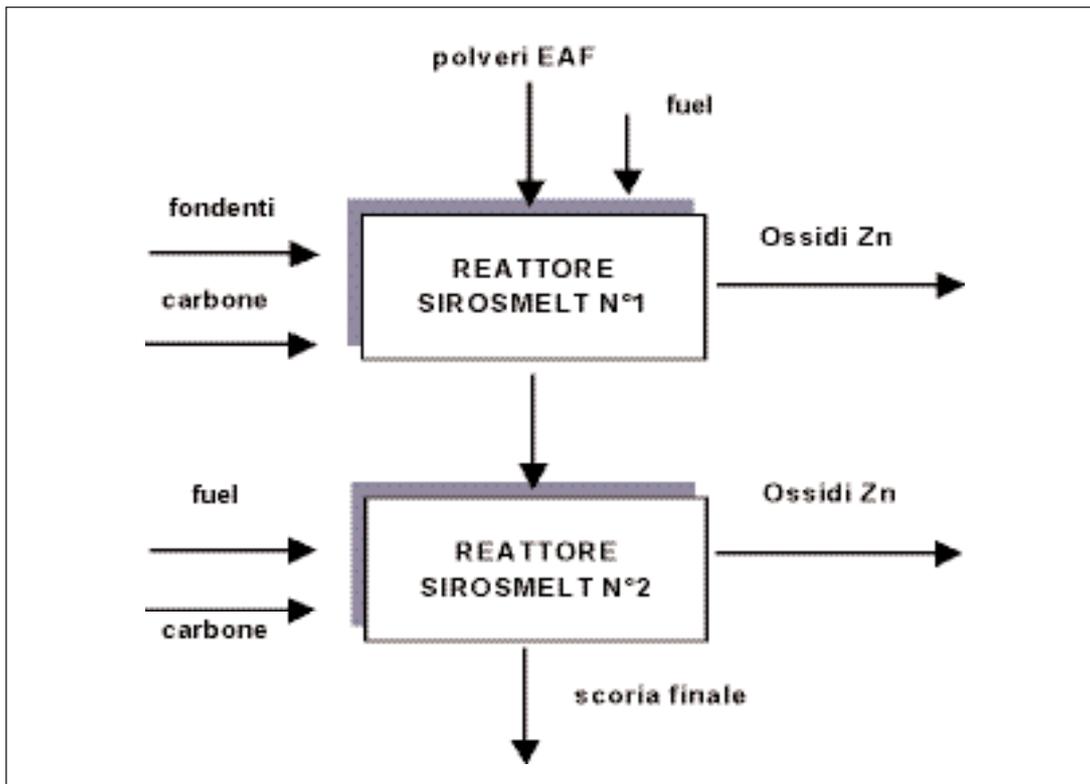


Fig. 4.6.11

Il processo non prevede l'uso di ossigeno o di aria arricchita, ma è certamente suscettibile di una applicazione che lo preveda come è per es. caratteristico per la sua versione come smelter rame o piombo. In tal caso si calcola che un arricchimento dell'aria comburente pari al 40% di O_2 può portare ad un raddoppio della capacità.

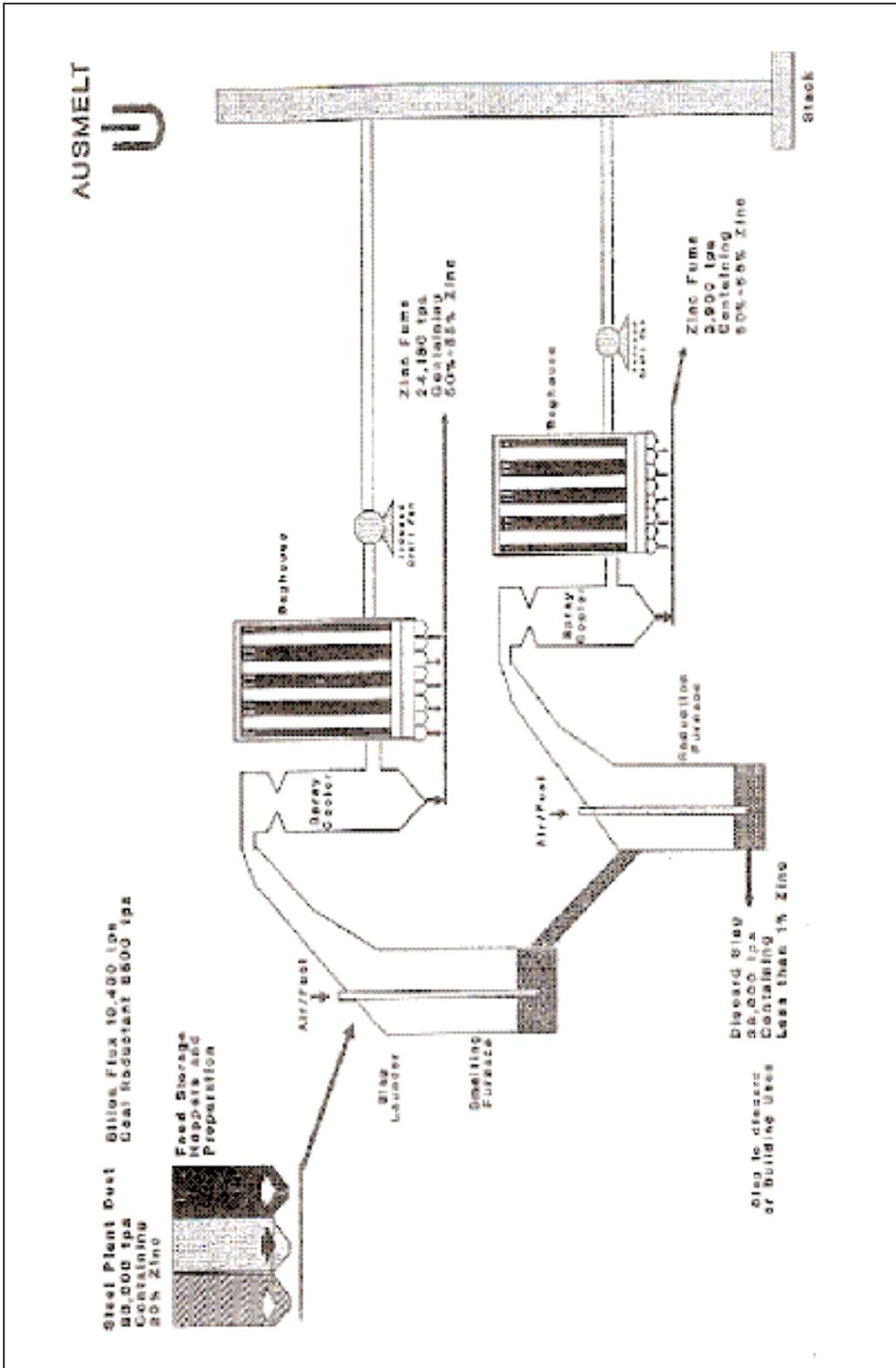


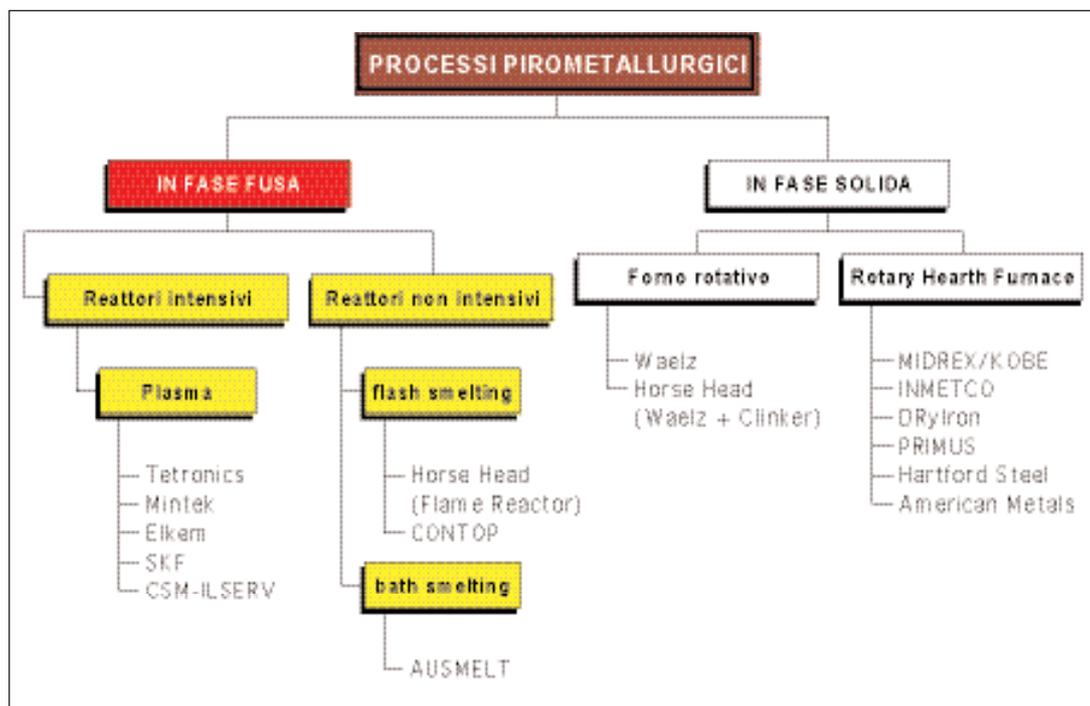
Fig. 4.6.12

4.6.1.2 Processi pirometallurgici in fase solida.

I processi RHF

4.6.1.2.a - Midrex

Nella grande famiglia dei processi pirometallurgici considereremo, ora, quella dei processi in fase solida secondo lo schema di figura 4.2.7, che riproponiamo di seguito per comodità.



Per quanto riguarda il forno rotativo, abbiamo già detto che, considerata la sua in-dubbia importanza, esso sarà descritto nel dettaglio al Cap. 4.2.3.1.

Consideriamo, dunque, il secondo gruppo dei processi pirometallurgici in fase solida. Tra quest'ultimi, il processo MIDREX/Kobe è stato sviluppato congiuntamente dalla MIDREX Direct Reduction Corporation e dalla Kobe Steel Ltd. partendo da alcuni impianti pilota ed impianti dimostrativi. Si conoscono due versioni del processo:

- ❖ il processo FASTMET, che consta di un RHF che produce un DRI con una % di metallizzazione superiore al 85%
- ❖ il processo FASTSMELT, che integra l'impianto FASTMET con un forno arco alimentato in continuo con il DRI scaricato dal RHF

Il processo svolto nel RHF consiste come al solito nella riduzione ad alta temperatura di una carica pellettizzata con fini di carbone.

Il forno elettrico caricato con DRI svolge funzioni di affinazione e scarifica, mentre il tenore di C nella ghisa è aggiustato regolando il dosaggio di carbone nella carica al RHF.

Il progetto di impianto è orientato, come il CONTOP già visto, ad una grande unità al servizio di acciaierie a ciclo integrato, tipicamente la taglia dovrebbe essere intorno alle 50.000 t/a di trattato, anche qui costituito non solo da polveri EAF, ma anche da polveri B.F. o B.O.F., scaglie di laminazione, fanghi e residui vari

La schema concettuale dell'impianto è riportato in figura 4.6.13.

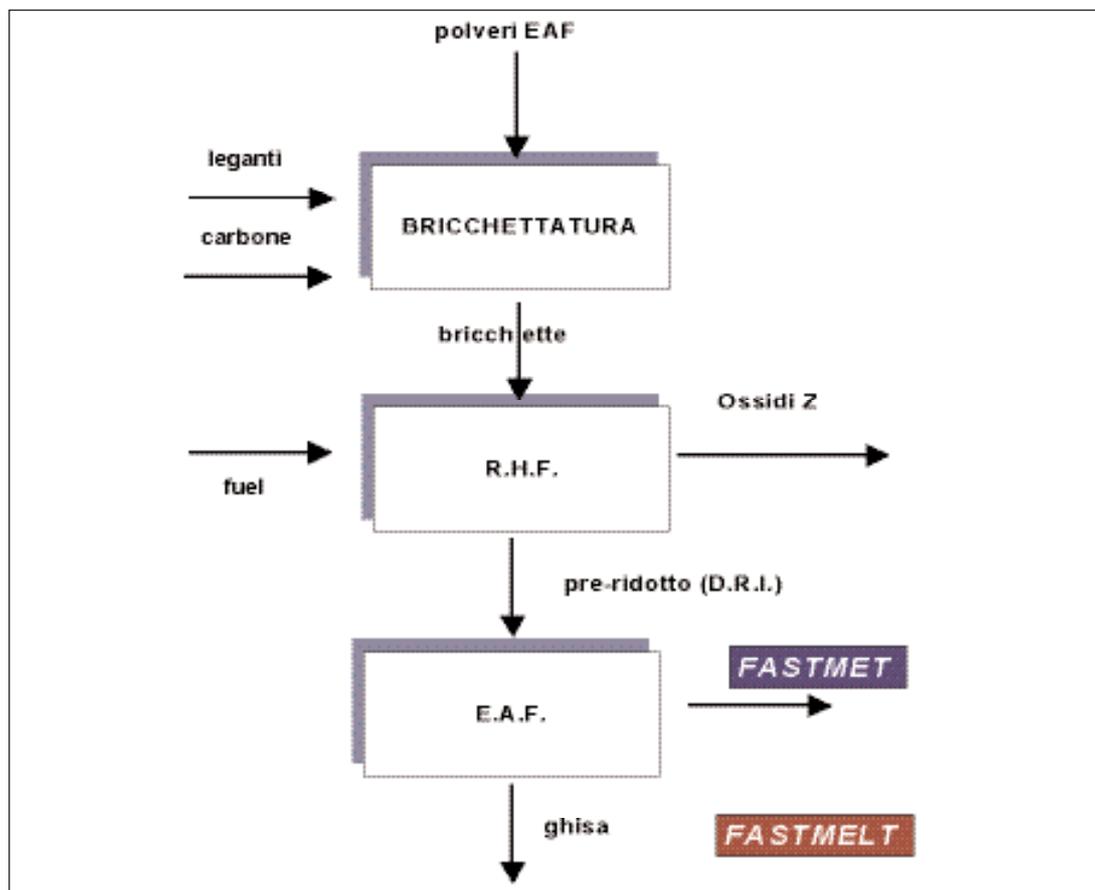


Fig. 4.6.13

4.6.1.2.b - DRylron

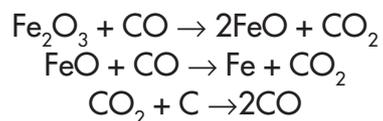
La versione del processo originario della Midland-Ross basato sull'impiego di un Rotary Hearth furnace sviluppata ed ingegnerizzata dalla Maumee Research & Engi-

neering Co. È nota sotto il nome di DryIron.

Il RHF è sostanzialmente un forno a tunnel che si sviluppa secondo una forma circolare anziché lineare. La suola del forno di forma anulare è mobile mentre la cappa del forno, appunto a forma di tunnel anch'esso di forma toroidale, a sezione quadrata, è fissa. La tenuta tra cappa e suola è assicurata da un sistema a guardia idraulica. Il RHF è schematizzato in figura 4.2.10.

Le polveri EAF, insieme con scaglie, altri ossidi di ferro eventualmente macinati e mescolati carbone fine, vengono trattate in modo da ottenere pellets verdi di dimensioni comprese tra 8 e 15 mm. Lungo le pareti sono disposti dei bruciatori alimentati con gasolio o gas naturale.

Le pellets, caricate sulla suola in singolo strato, presentano un rapido incremento di temperatura (> 1100°C). La riduzione degli ossidi ferrosi avviene secondo le seguenti reazioni:



Reazioni simili hanno luogo anche tra ossido di carbonio e ossidi di zinco, piombo e cadmio. Allo stato vapore, i metalli formati si ossidano rapidamente: tali ossidi vengono raccolti nei filtri. La temperatura del forno è mantenuta a 1250÷1300 °C.

In queste condizioni con un tempo di residenza nel forno di circa 10 minuti si ottiene una volatilizzazione dello zinco superiore al 95%, e un grado di metallizzazione del DRI prodotto superiore al 90%.

Maumee Research & Engineering Co. dichiara che il range di scala possibile per un impianto basato sulla tecnologia DryIron. può variare da moduli da 20,000 t/a fino a 200,000 t/a, quindi il DryIron si pone anche tra le possibili soluzioni di impianti stand-alone con riciclo del preridotto all'acciaieria servita

4.6.1.2.c - AmeriSteel

La AmeriSteel opera dal 1997 un impianto situato a Jackson, Tennessee, in cui era anche operante un impianto idrometallurgico della M.R.T. (vedi Cap. 4.4) . In tale impianto era stato realizzato anche un RHF i cui ossidi alimentavano il processo MRT. Il processo prevede la pellettizzazione delle polveri EAF di diversa provenienza e composizione, come ad es.:

Mill	Zn	Pb	Fe	K	Na	Ca	Mg	Cd	Moisture	Density
1	%	%	%	%	%	%	%	ppm	%	lb/cu ft
(1)	32,3	2,5	15,3	1,6	1,3	10,4	3,7	948	0,6	58
(2)	27,4	2,7	28,6	0,6	0,9	3,5	2,6	623	0,5	51
(3)	34,1	3,8	20,0	1,8	1,6	3,1	2,3	948	0,5	57
(4)	31,9	3,5	21,5	1,3	2,0	4,0	1,9	523	0,3	53

La carica pellettizzata è alimentata al RHF. Questo è equipaggiato con 24 bruciatori distribuiti in 6 zone a temperatura controllata. il controllo dei bruciatori è realizzato mediante regolazione del solo combustibile (gas naturale) con aria comburente fissa. L'ambiente del forno è in leggera depressione, regolata dalla prevalenza <del ventilatore di coda. Gli ossidi separati al bag house hanno una composizione del tipo:

Zn	As	Pb	Cd	Na	K	Cl	Fe	Cu	Mn	Moisture
%	ZnO	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	%
64,1	80,3	5,3	0,2	2,2	2,2	6,9	590	288	152	<1%
Ca	Mg	Al	Ba	Cr	Ni	Sn	Ti	Tl	V	Bulk
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Density
784	172	55	10	10	11	316	3	79	2	lb/cu ft
										47

Il basso tenore di ferro, calcio, alluminio, indica un buon controllo del possibile carry over della carica dal forno. Il preridotto ha una la composizione tipica :

Fe	Zn	Pb	Cd	Cu	Mn	Na	Al
%	%	%	%	%	%	%	%
33,15	11,65	1,68	0,01	0,37	2,67	1,18	0,73
K	Ca	Mg	Cr	V	Metallic	Met	
%	%	%	%	%	Fe %	%	
0,74	7,05	3,14	0,13	0,01	15,35	46,29	

Da cui si vede che il grado di metallizzazione è modesto. Il prodotto viene ricircolato al forno ad arco, in % modesta sulla carica totale (qualche %) senza problemi per la conduzione del forno.

4.6.1.2.d - Primus

Si tratta di una versione particolare del processo, nel senso che anziché un forno ad unica suola rotante, a forma anulare, come l'RHF, utilizza come apparecchiatura di processo un forno multipiano del tipo Wedge-Hershoff, a più suole ruotanti, molto utilizzato nella prima metà del '900 in processi metallurgici di arrostitimento di minerali solforati. Questa tecnologia è usata nel processo PRIMUS™, è riveste particolare interes-

se in quanto il processo è indirizzato all'ottenimento di un ossido di zinco particolarmente puro, cioè privo di alogeni e con basso contenuto di Pb e Cd, e quindi più facilmente utilizzabili nel processo elettrolitico di estrazione zinco.

Il vantaggio del forno multipiano rispetto all'RHF, sta nel fatto che esso si presta in particolare al controllo della temperatura e delle atmosfera di reazione piano per piano.

Per quanto riguarda il recupero del ferro non ci sono sostanziali differenze, anche qui si produce un preridotto che può essere trattato nell'ambito dello stesso impianto in un forno ad arco per la produzione di ghisa. Non si hanno molte notizie sul grado di industrializzazione dell'impianto e della tecnologia, nonché sulla qualità dei prodotti.

In figura 4.6.14 è riportato uno schema di principio del forno a piani Primus

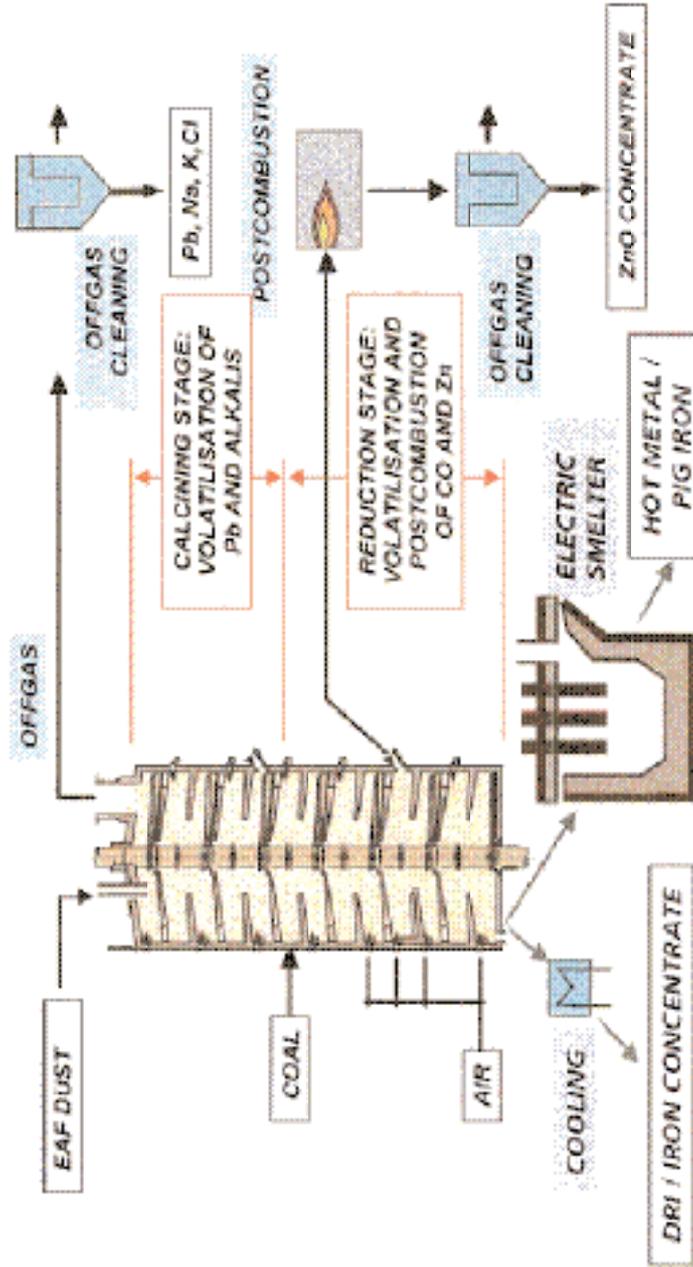
Conclusioni

Dalla rapida analisi delle tecnologie che impiegano o che hanno impiegato il forno RHF si osserva una sostanziale coincidenza dei processi e delle apparecchiature.

Il processo RHF consiste quindi in una sorta di trattamento preliminare delle polveri EAF che non produce prodotti commerciali, ma che produce prodotti intermedi sia di zinco che ferrosi che vengono poi finalizzati rispettivamente:

- In impianti primari di zinco.
- In acciaieria.

installation with selective extraction



© PAUL WURTH 2014

Fig. 4.6.14

4.6.2 Le tecniche e gli impianti in fase di sviluppo o valutazione

Il quadro sinottico di figura 4.6.15 riassume i processi in fase di sviluppo. Tra questi troviamo un processo all'arco-plasma, il processo ILSERV/CSM, e tra altri processi termici di tipo intensivo il processo CONTOP (forno a ciclone) entrambi già considerati, non del tutto impropriamente, nel novero delle tecniche consolidate. Ulteriori sviluppi o nuovi impianti sono attesi nel campo dei processi RHF, particolarmente per il processo PRIMUS.

Tra i processi misti resta in fase di valutazione lo Hartford Steel, non tanto per lo stadio pirometallurgici (forno RHF) quanto per le attese conferme della qualità dell'ossido di zinco ricavato dallo stadio idrometallurgico)

4.6.3 Tecniche "dormienti"

Il quadro sinottico di figura 4.6.16 riassume i processi cosiddetti dormienti. Tra le tecnologie "dormienti" cioè che hanno concluso uno stadio di applicazione pilota o industriale e non sono state più riproposte troviamo alcuni processi idrometallurgici, tra i quali lo Zincex, e tra i processi termici il processo AUSMELT che comunque ha trovato una vasta applicazione industriale nel trattamento per fumigazione di altri residui zinco e piombo, nonché nel campo della metallurgia primaria del piombo.

Processi in fase di sviluppo e valutazione

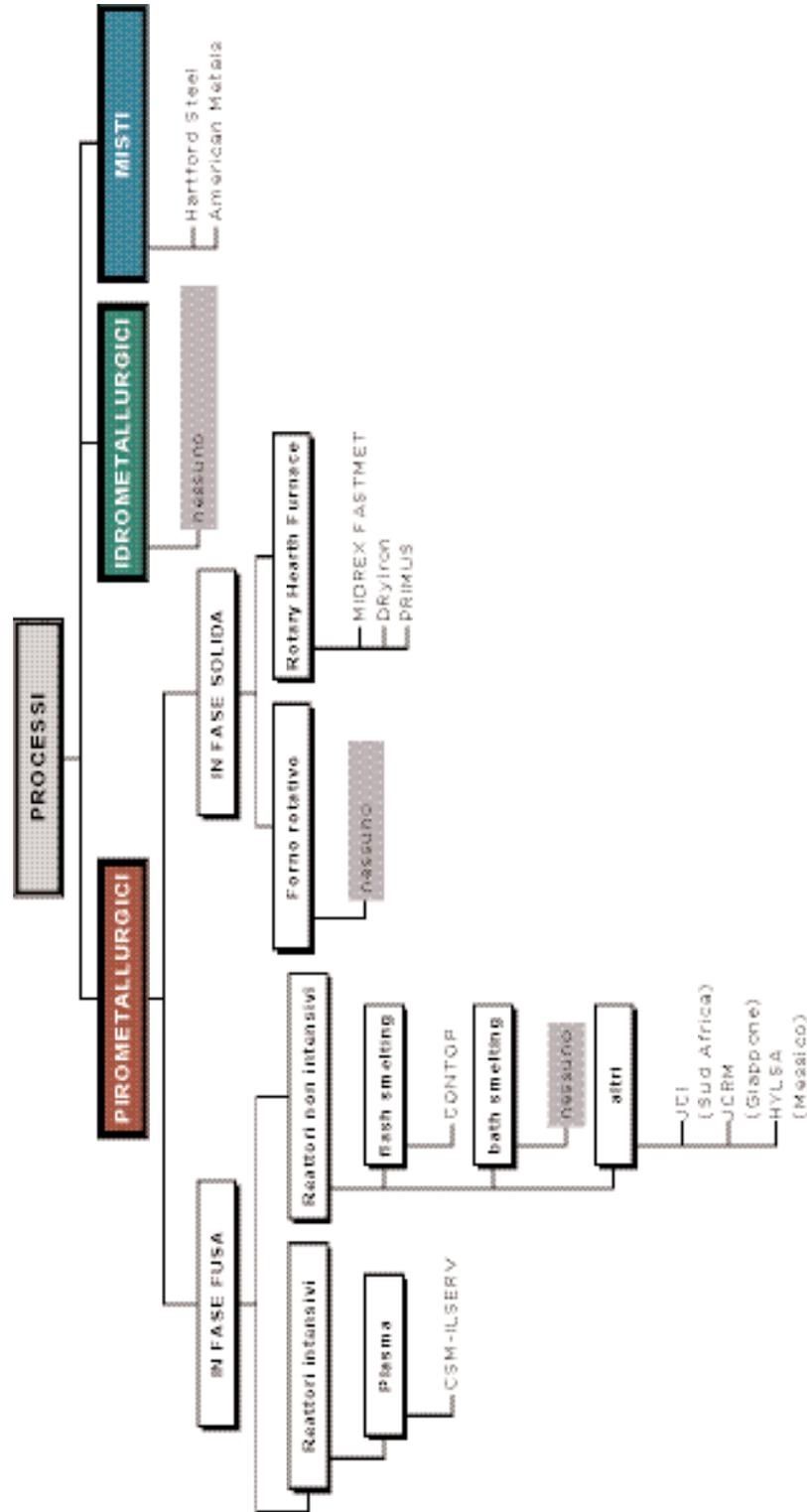


Fig. 4.6.15

Processi "Dormienti"

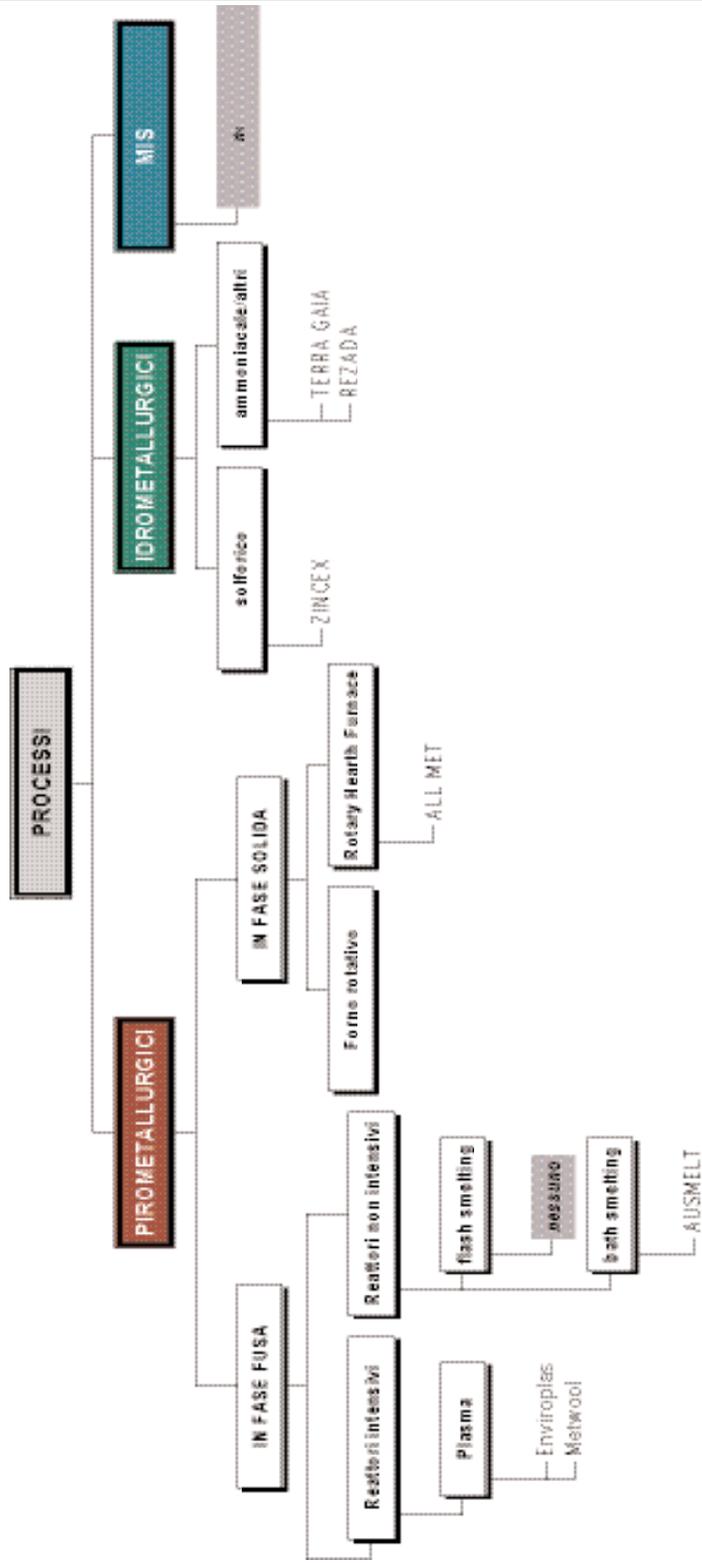


Fig. 4.6.16

4.6.4 Tecniche abbandonate

Il quadro sinottico di figura 4.6.17 riassume i processi abbandonati. Quasi tutti i processi al plasma risultano abbandonati, principalmente nell'ottica di un loro sostanziale insuccesso nell'approccio di reattore capace di produrre in una sola apparecchiatura e in unico stadio sia zinco commerciale che prodotti in ferro commerciali.

Tuttavia il processo potrebbe rivivere in condizioni particolari (bassi costi dell'energia elettrica) e qualora dimostrasse o confermasse la sua capacità di ottenere i prodotti ferrosi e scorie inerti. In tal caso se il processo venisse orientato alla produzione di ossidi di zinco intermedi (come ILSERV) potrebbe avere sufficienti chance, accoppiato con un processo idro idoneo al trattamento dell'ossido di Zn.

Tra gli idrometallurgici il processo M.R.T. risulta abbandonato in quanto tale, ma abbiamo già detto (par. 4.4.2.) che esso è stato sostanzialmente ripreso ed applicato dalla Hartford Steel.

Processi abbandonati

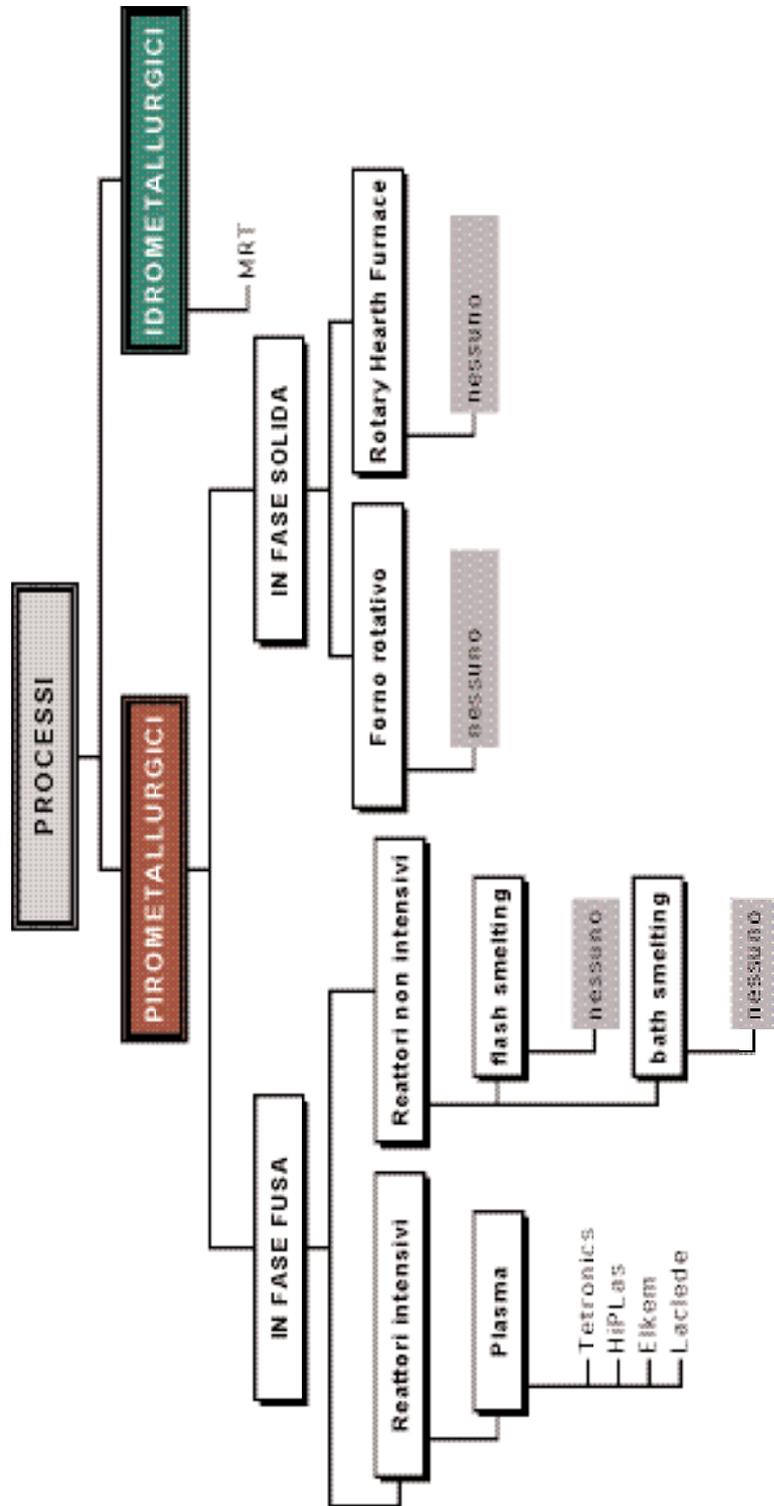


Fig. 4.6.17

4.7 LE TECNICHE E GLI IMPIANTI IDROMETALLURGICI

Passiamo ora a considerare le tecniche e gli impianti di tipo idrometallurgico. Secondo lo schema di fig. 4.6.16, essi sono sostanzialmente due e possono suddividersi in processi acidi o ammoniacali.

4.7.1 Le tecniche e gli impianti consolidati

4.7.1.1 Il processo ZINCEX

Background

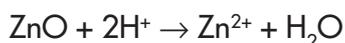
Il processo ZINCEX è stato sviluppato dalla Tecnicas Reunidas S.A. negli anni '70 e '80, ed ha avuto la sua prima applicazione su materiali secondari di zinco, quali principalmente ceneri e schiume ex zincatura.

Due realizzazioni industriali basate sul processo ZINCEX sono state costruite negli anni '80 in Spagna e in Portogallo aventi rispettivamente capacità di 8,000 e 11,000 t/a di zinco e alimentate con ceneri di zincatura. Il processo è stato testato a livello di pilota per una sua applicazione a polveri EAF e sono state pubblicate dagli Autori del processo descrizioni e valutazioni economiche della possibile applicazione industriale anche a questa alimentazione, sulla base di una capacità di progetto di 20,000 t/a di zinco prodotto (e quindi per un trattato di circa 80,000 t/a di polveri EAF), ma non ci sono state ulteriori realizzazioni, né tanto meno per impianti di trattamento di fumi di acciaieria.

Processo

Come già esposto a paragrafo 4.3.2, lo Zincex Modified Process combina una procedura di lisciviazione con una unità di estrazione con solvente e con uno stadio di elettrolisi (vedi diagramma 4.3.7.).

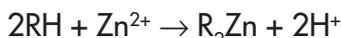
La materia prima secondaria contenente zinco è lisciviata a pressione atmosferica e ad una temperatura di circa 40°C, in condizioni di acidità finale blande. Lo zinco viene portato in soluzione:



e con esso altre impurezze. Dopo ispessimento dei fanghi, la liscivia è filtrata e viene successivamente purificata mediante precipitazione con calce e/o calcare per eliminare impurezze quali ferro e alluminio, passati in soluzione durante

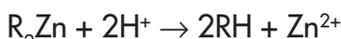
La soluzione contenente zinco, nonché impurezze quali metalli alcalini ed alcalino-terrosi (magnesio), nonché gli alogeni, è inviata ad uno stadio di estrazione con solvente dove essa è posta in contatto con una soluzione di Di-2-ethylhexyl phosphoric acid (DEHPA) in kerosene: lo zinco è così trasferito nella fase organica.

La quantità di acido generata nel raffinato acquoso è equivalente allo zinco estratto come deducibile dalla reazione:



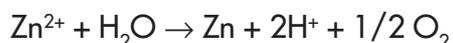
Il raffinato acquoso è quindi rinviato allo stadio di lisciviazione eccetto una piccola quantità che viene prima neutralizzata con calce e successivamente trattata effettuando una cementazione con polvere di zinco di cadmio, rame e metalli pesanti.

La soluzione organica è lavata con acqua e con una parte di elettrolita per rimuovere impurezze co-estratte o trascinate meccanicamente. L'organico viene quindi sottoposto a stripping



mettendolo in contatto con l'elettrolita esausto ricircolato dalla sala celle

L'elettrolita di alimentazione così ottenuto, dopo uno stadio di purificazione per rimozione del cadmio, co-estratto parzialmente insieme allo zinco, è inviato alle celle di elettrolisi dove in seguito alla reazione



viene depositato al catodo zinco SHG (99.99%). Lo schema fornito dalla Tecnicas Reunidas è riportato qui appresso nel grafico di figura 4.7.1. Come già ricordato al § 4.3.2., l'idea base è quella di estrarre selettivamente lo zinco da una liscivia derivata dall'attacco solforico dei fumi di acciaieria che sarebbe altrimenti intrattabile in un ciclo convenzionale di elettrolisi zinco.

Tuttavia l'apparente semplicità del processo nasconde complicazioni che richiedono stadi di processo aggiuntivi, dei quali citiamo i principali:

- la rigenerazione del solvente, prima di essere contattato con la liscivia zinco. La rigenerazione è in realtà una depurazione da ferro che come già ricordato, è comunque presente, nella sua forma trivalente, sia pure in piccole quantità nella liscivia e che viene estratto totalmente dal DEHPA, al quale anzi si fissa e non viene rimosso durante lo stadio di stripping zinco. In tali condizioni, senza alcun intervento, si avrebbe un progressivo build-up del ferro nel solvente, e si raggiungerebbe presto la saturazione del solvente con ferro che diventerebbe quindi inattivo: lo stadio di rigenerazione serve appunto, con particolari tecniche e reagenti ad eliminare il ferro dal solvente;
- varie correnti acquose da vari stadi dell'impianto debbono essere estratte dal circolante ed espulse dal ciclo per prevenire il build-up di impurezze: essendo tutte correnti contenenti zinco, si impone il recupero mediante neutralizzazione delle soluzioni con relativa precipitazione di un solfato basico di zinco che viene ricircolato alla fase di lisciviazione, e di gessi che vengono scartati dal ciclo

Comunque il principale lato negativo del processo resta la produzione di una quantità rilevante di residui di processo, parte provenienti dai valori di ferro non recuperati nella materia prima e parte dagli stessi reagenti (neutralizzanti) usati nel processo.

Dal bilancio di progetto fornito dalla stessa Tecnicas Reunidas per il trattamento di 121.000 t/a di fumi di acciaieria, con produzione di 20.000 t/a di zinco lingotti, risulta che vengono prodotti oltre 116.000 t/a di residui, nessuno dei quali riciclabile in acciaieria o comunque utilizzabile (vedi bilancio, schema di figura 4.7.2).

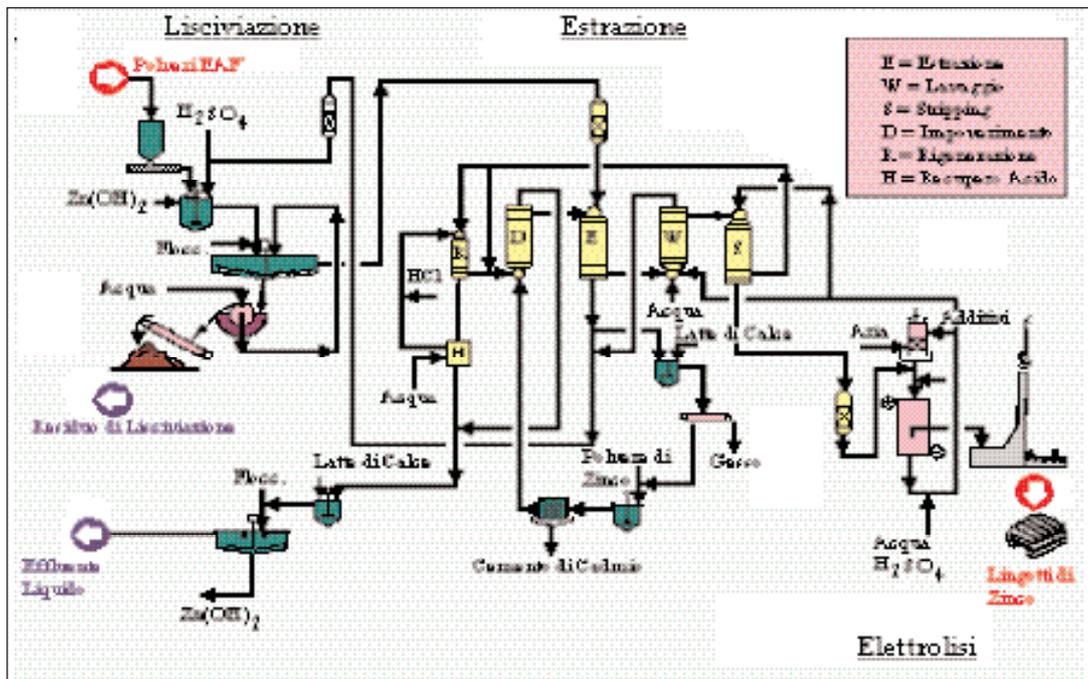


Fig. 4.7.1

Tale considerazione pone seri dubbi sulla efficacia del processo che, più o meno come succede per il Waelz, per 1 ton di polveri EAF trattate genera quasi altrettanto di rifiuti di diversa natura ma comunque da collocare in discarica.

Una parziale correzione di tale assetto del processo è stata introdotta da Tecnicas Reunidas, con la introduzione di alcune varianti di processo, da cui l'attuale denominazione di Zincex Modified Process.

La variante consiste in uno stadio di lisciviazione con salamoia cloridrica del residuo di lisciviazione, con relativa estrazione e finalizzazione di piombo e argento, come mostra il grafico di figura 4.7.3.

Ad una prima analisi non sembra che tale variante porti un decisiva miglioramento della performance del processo, in quanto:

- ❖ la riduzione del volume dei residui di lisciviazione non è così significativa, né l'estrazione del piombo, anche ammesso che sia quantitativa, porta ad un effettivo declassamento dei rifiuti, per es. a rifiuti non pericolosi
- ❖ gli economics del trattamento aggiuntivo sono alquanto dubbi, vista la modesta quantità di piombo (e il valore recuperato), mentre le quantità di argento estratte non dovrebbero essere importanti visto che l'Ag contenuto nei fumi di acciaieria non supera mai qualche decina di g/ton
- ❖ si ha naturalmente una ulteriore complicazione di impianto (investimenti, costi di esercizio)

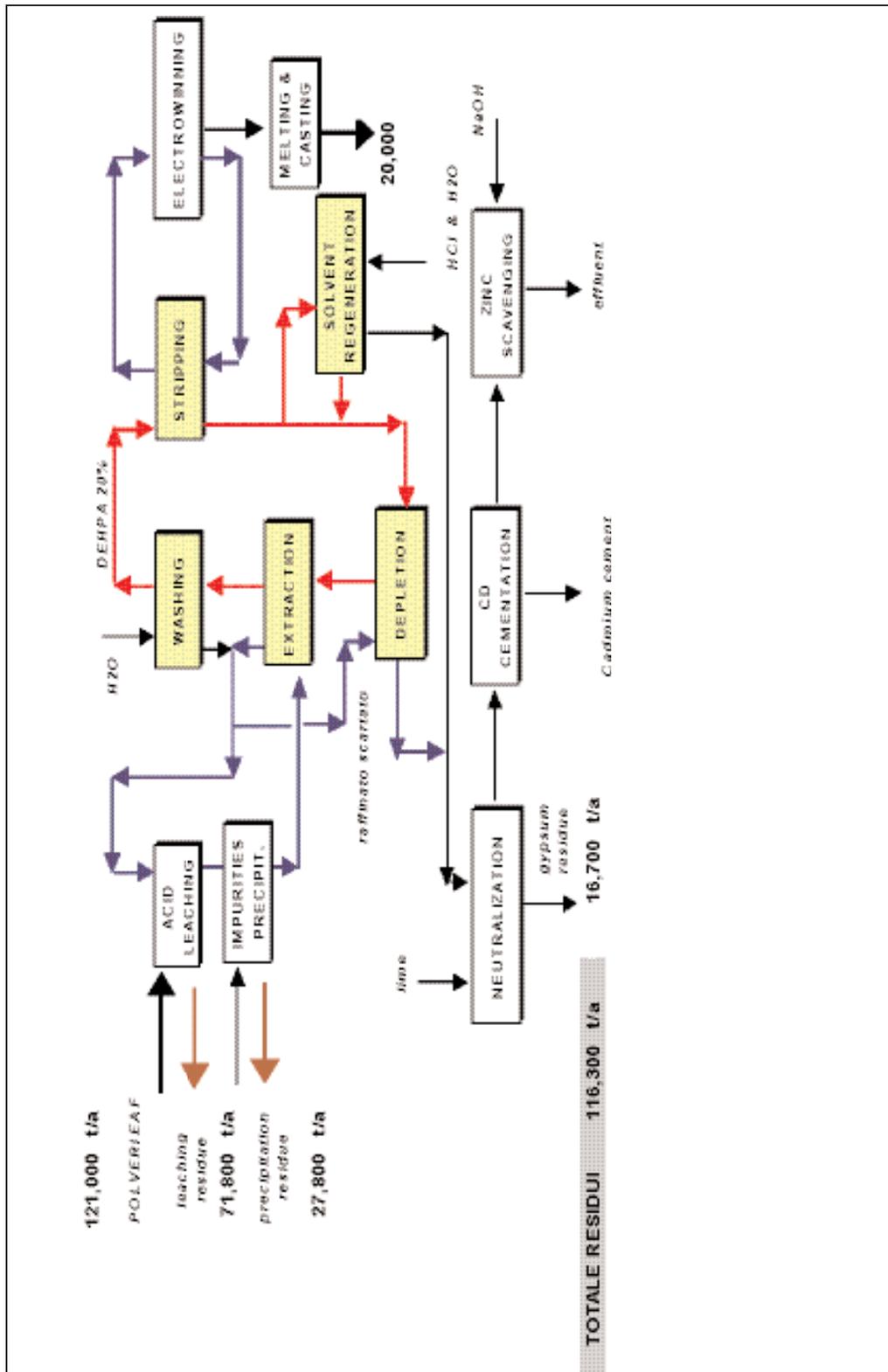


Fig. 4.7.2

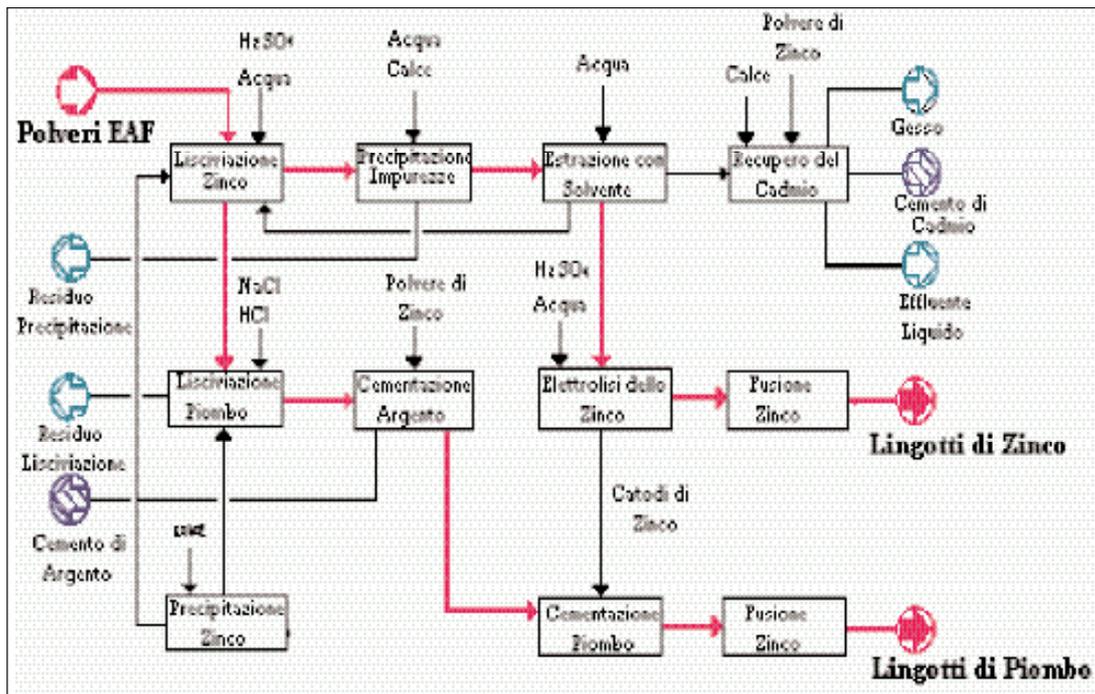


Fig. 4.7.3

4.7.1.2 L'impianto EZINEX

Background

La tecnologia EZINEX è stata sviluppata dalla Engitec Impianti ed è approdata alla costruzione di un impianto industriale nel 1996, impianto che fa parte integrante di una acciaieria, le Ferriere Nord di Osoppo, Udine. Nasce quindi come tipico impianto stand alone, avendo una capacità più o meno equilibrata con la produzione di fumi dell'acciaieria di cui è a servizio. Le Ferriere Nord hanno infatti una capacità massima di 800.000 t/a di acciaio, quindi al di sopra della capacità media italiana, cui corrisponde in media una generazione di 12.000 t/a di fumi, e la targa dell'impianto Ezinex è appunto 12.000 t/a di fumi trattati, cui corrisponde l'estrazione di circa 2.000 t/a di zinco in catodi.

Si deve presupporre che il processo sia stato sufficientemente testato prima della realizzazione della unità industriale in quanto nella stessa localizzazione fin dal 1993 è stata installata ed esercita una unità pilota da 500 t/anno.

Si può ritenere che le due fondamentali motivazioni dell'impianto siano:

- ❖ la lontananza dell'acciaieria dall'impianto Waelz di Ponte Nossà
- ❖ la possibilità (dimostratasi poi inattesa) di riciclare i residui di lisciviazione in acciaieria

Il processo Ezinex appartiene a quella categoria di processi idrometallurgici dello zinco basati sulla lisciviazione diretta dei fumi EAF che utilizzano come mezzo lisciviante il cloruro ammonico, in virtù della selettività dell'attacco di tale reagente nei confronti dello zinco contenuto nelle polveri EAF.

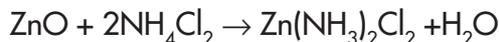
Il processo quindi è orientato, come il processo Zincex a non portare ferro in soluzione: questo comporta appunto come nel caso Zincex, alla perdita nel residuo di tutto lo zinco legato al ferro come ferrite (vedasi grafico 4.3.3. di par. 4.3.1.).

Risulta quindi evidente che la resa totale zinco non può superare l'80÷85% , dipendente, mente dal tenore in ferro delle polveri EAF.

Il processo Ezinex". si articola fundamentalmente in quattro unità di processo:

- ❖ lisciviazione delle polveri e separazione del residuo;
- ❖ purificazione dell'elettrolita mediante cementazione;
- ❖ elettrolisi;
- ❖ concentrazione e cristallizzazione.

Uno schema del processo è riportato in figura 4.7.4.. Le polveri EAF vengono inizialmente liscivate impiegando come soluzione di attacco l'elettrolita esausto costituito da cloruri di ammonio ed alcalini, nonché 10÷15 g/l di zinco. La principale reazione che ha luogo nel reattore di lisciviazione è:



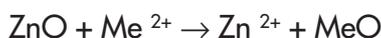
Metalli quali Cu, Cd, Ni, Ag reagiscono seguendo lo stesso meccanismo, mentre il piombo passa in soluzione grazie all'azione complessante degli ioni cloruro. Silice, ossidi di ferro e ferrite in questa prima fase non vengono dissolti. Il residuo proveniente dai filtri è quindi costituito principalmente da ossidi di ferro e ferrite di zinco. Perché il residuo possa essere riciclato al forno elettrico esso deve essere essiccato abbassando l'umidità al di sotto del 10%.

L'elettrolita circolante in impianto è quindi una soluzione acquosa del complesso cloro-ammoniacale $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

La soluzione contaminata da metalli pesanti, dissolti durante lo stadio di lisciviazione, viene sottoposta a cementazione utilizzando come agente cementante polvere di zinco.

Da notare che a differenza di un elettrolita solforico l'elettrolita ammoniacale contiene anche Pb che viene solubilizzato durante la lisciviazione come PbCl_2 , nei limiti di solubilità del composto alla temperatura di reazione.

Nello stadio di purificazione, praticata con polvere di zinco, i metalli più nobili dello zinco vengono ridotti allo stato elementare, secondo la usuale reazione (schematica):

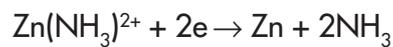


dove Me=Cu, Cd, Pb, Ni, Ag. Il cemento di piombo ottenuto è un prodotto vendibile]. La soluzione così purificata è inviata al successivo stadio di elettrolisi dove lo zinco metallico è depositato su catodi di titanio, mentre sugli anodi di grafite si scarica azoto derivante dalla ossidazione dell'ammoniaca libera. Tenendo presente che il complesso cloro-ammoniacale $Zn(NH_3)_2Cl_2$ presente nell'elettrolito è fortemente dissociato secondo lo schema:

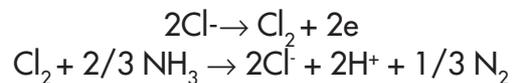


le reazioni che hanno luogo nelle celle di elettrolisi sono le seguenti:

❖ reazione catodica:



❖ reazione anodica:



cioè gli ioni cloruro in soluzione catalizzano la conversione dell'ammoniaca libera ad azoto

❖ reazione complessiva di cella:

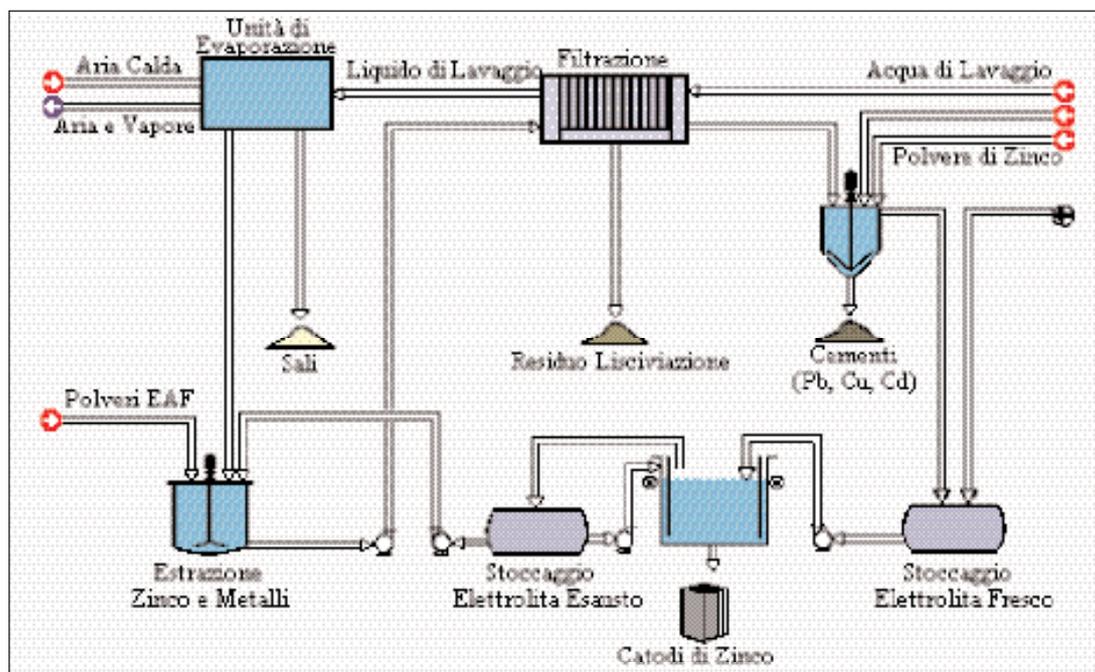


Fig. 4.7.4

Nel processo Ezinex" i metalli alcalini tendono a concentrarsi nell'elettrolita: per far fronte a tale problema si purifica l'elettrolita mediante un evaporatore che separa i sali mediante un processo di concentrazione e cristallizzazione. I sali provenienti dal cristallizzatore possono essere usati come fondenti nella fusione dell'alluminio secondario. In figura 4.8.1 è riportato lo schema di processo dell'impianto Ezinex:

Analisi punti di forza e debolezza del processo.

Confrontando la via cloro-ammoniacale con la via solforica, si può concludere che Nei cicli basati su un mezzo alcalino e/o cloridrico alcuni dei problemi della idrometallurgia dello zinco tradizionale perdono di importanza o si semplificano, appunto perché lo stadio finale di elettrolisi presenta caratteristiche e problematiche completamente diverse da quelle offerte dalla elettrolisi classica in mezzo solforico.

- Non sussiste più per esempio il problema cloruri (i cloruri sono addirittura un reagente), permane il problema dei metalli contenuti come impurezze in soluzione, in quanto dipendenti esclusivamente dalla scala elettrochimica degli elementi
- Rimane il problema dei metalli alcalini ed alcalino terrosi in quanto sempre per motivi di potenziale elettrochimico non vengono eliminati in elettrolisi e quindi si accumulano nelle soluzioni circolanti tra lisciviazione ed elettrolisi: a questo problema è dovuta la presenza di un bleed di soluzione cloridrica che viene sottoposta a concentrazione e cristallizzata come sali misti per mantenere il bilancio dei metalli alcalini in ciclo.
- Non è quanto sia importante il problema del fluoro in una elettrolisi in mezzo cloro-ammoniacale e su catodi di titanio
- La tecnologia dell'elettrolisi in mezzo cloro-ammonico è certamente molto meno matura di quella classica in mezzo solforico, quindi è lecito supporre che vari problemi e di diversa natura di quelli caratteristici della elettrolisi classica esistano e siano meno facilmente dominabili
- Rimane ovviamente il problema de residuo di lisciviazione che ammonta circa 750 kg per tonnellata di polveri EAF trattate e che, almeno nelle intenzioni iniziali, doveva essere riciclato in acciaieria

Evoluzione del processo Ezinex

Come già ricordato l'unità industriale Ezinex è stata avviata nel 1996: anche se non si hanno rapporti ufficiali sull'andamento delle operazioni al di là delle pubblicazioni degli autori del processo si possono intuire alcune difficoltà tecniche sulla qualità dello zinco depositato in elettrolisi e soprattutto sulla riciclabilità del residuo di lisciviazione al forno tanto da determinare una profonda modificazione concettuale del processo che da processo in un singolo stadio completamente idrometallurgico, si trasforma in un processo misto costituito da uno stadio termico (battezzato INDUTECH) di trattamento delle polveri EAF seguito dallo stadio idrometallurgico basato sulla tecnologia EZINEX:

Nella nuova versione del processo si rinuncia al riciclaggio dei residui di lisciviazione al forno ad arco dell'acciaieria.

Le polveri EAF sono trattate con aggiunte di riducente costituite da polvere di carbone in un forno ad induzione coreless dal quale si ricava ghisa e scoria (testata con il test acetico). Nel forno ad induzione si ha la volatilizzazione dello zinco e del piombo ricavando un ossido intermedio che viene alimentato alla unità idrometallurgica Ezinex.

I residui della lisciviazione cloridrica sono riciclati altresì al forno ad induzione.

La trasformazione del processo Ezinex da processo idrometallurgico a processo misto è illustrata schematicamente nel grafico di figura 4.7.5.

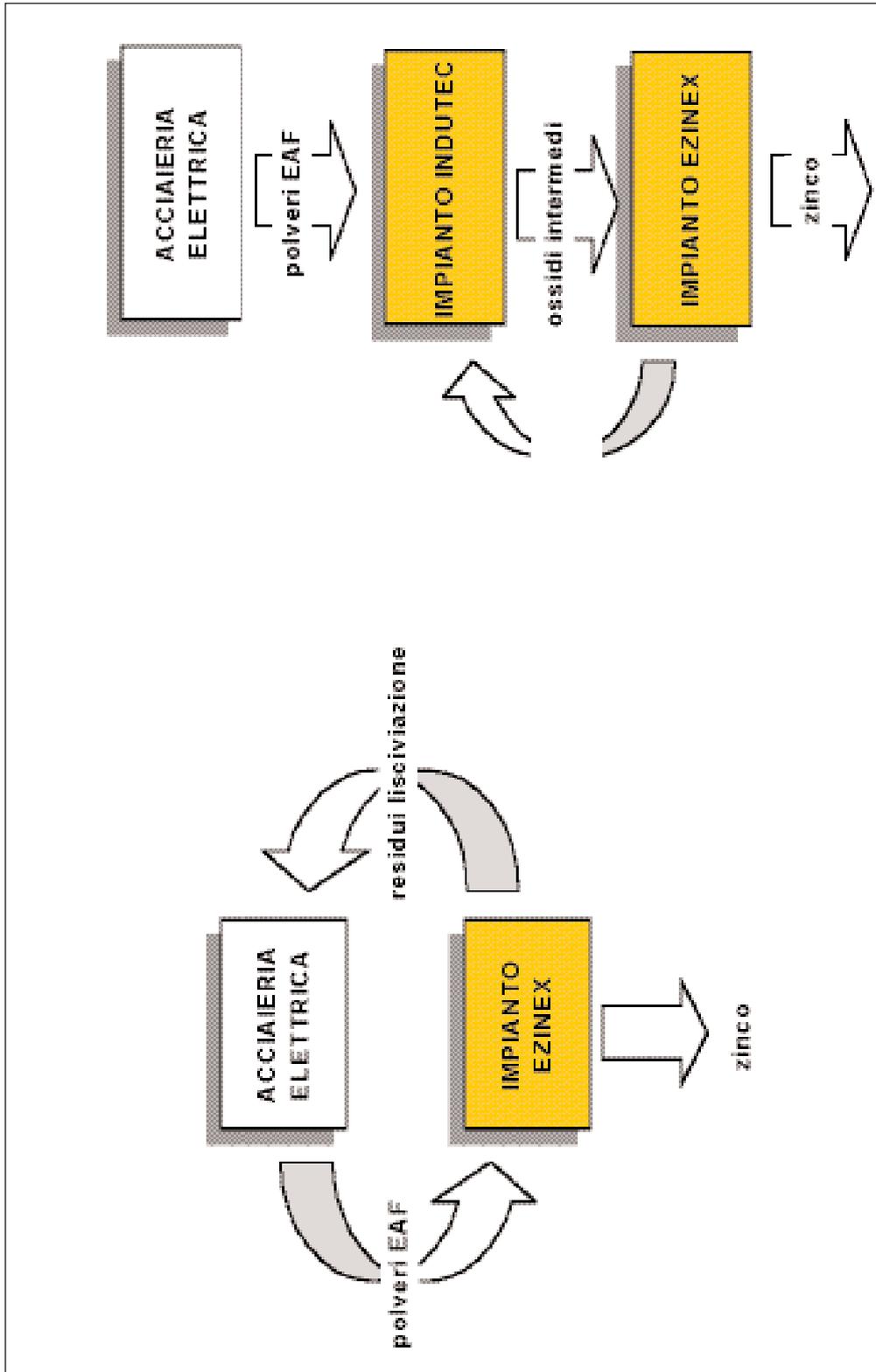


Fig. 4.7.5

4.7.2 Le tecniche ed i processi in via di sviluppo

4.7.2.1 - Processo UBC-Chaparral

Altro processo idrometallurgico di grande interesse è quello noto con il nome di UBC-Chaparral Process [7]. Esso consta essenzialmente di 5 stadi fondamentali, come mostra schematicamente la figura 4.7.6:

1. rimozione selettiva dei cloruri mediante lavaggio con acqua;
2. rimozione selettiva di calcio utilizzando come soluzione lisciviante una soluzione di acetato;
3. lisciviazione selettiva dello zinco con una soluzione ammoniacale;
4. trattamento dei residui solidi allo scopo di renderli non tossici;
5. produzione di un precipitato finale vendibile in quanto di elevata purezza.

Poiché NaCl , KCl , CaCl_2 sono estremamente solubili in acqua, mediante una reazione di idrolisi del tipo:

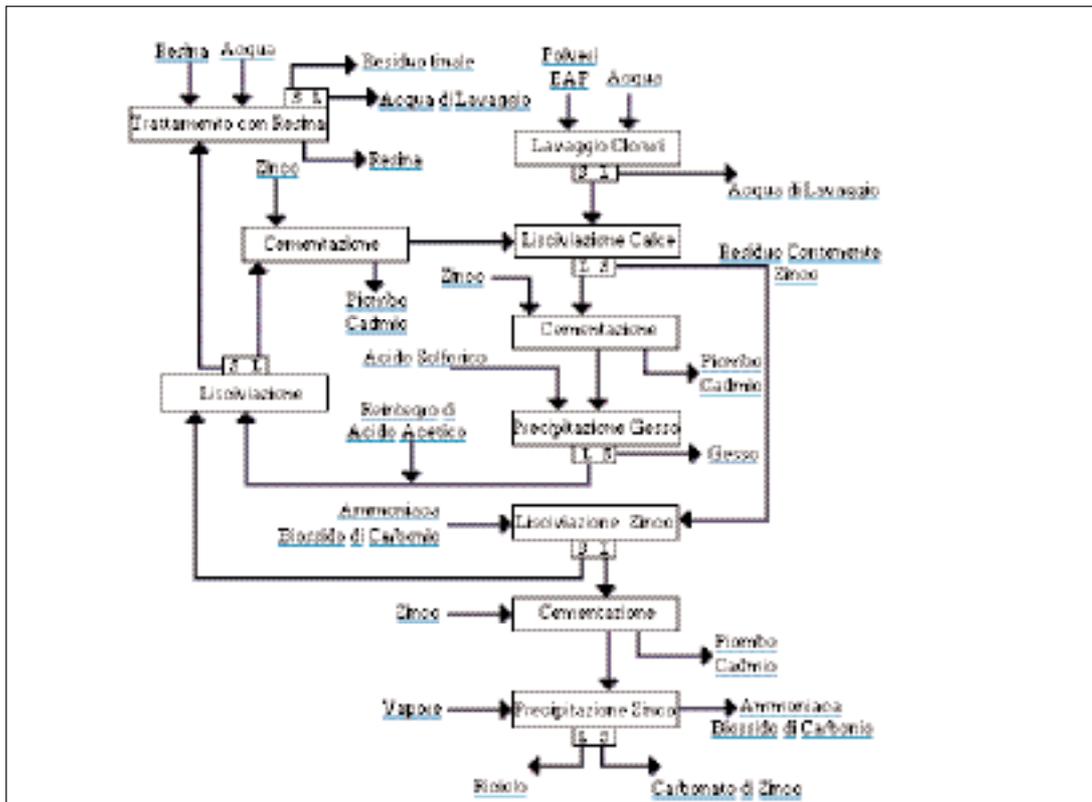
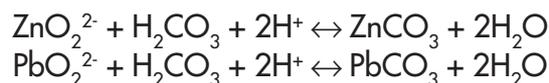


Fig. 4.7.6 - Flowsheet dell' UBC-Chaparral Process

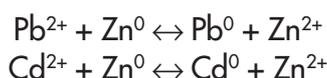
i cloruri sono rimossi dai cloruri metallici presenti nelle polveri mediante un lavaggio con acqua calda o fredda.

A causa dell'elevata alcalinità di tale lavaggio (pH=12.5) il piombo viene in piccola parte solubilizzato come ione piombato (PbO_2^{2-}) e lo zinco come ione zincato (ZnO_2^{2-}). La contaminazione imputabile alla piccola quantità di zinco e piombo passata in soluzione è eliminata precipitando Zn e Pb come carbonati:

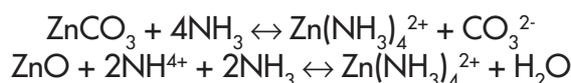


La fase successiva è quella di lisciviazione della calce eseguita con acido acetico: il suo scopo è solubilizzare Ca^{2+} . Per tale lisciviazione è stato scelto il sistema acetato a causa dell'affinità dell'acetato con gli ioni piombosi che vengono portati in soluzione insieme agli ioni Cd^{2+} .

Una prima cementazione con polvere di zinco ha proprio lo scopo di eliminare piombo e cadmio eventualmente presenti nella liscivia facendo avvenire le reazioni:



Nello stadio successivo l'aggiunta di acido solforico rigenera acido acetico e precipita gesso; se il piombo non è stato completamente rimosso nel precedente stadio di cementazione esso precipita come solfato rendendo il gesso un materiale pericoloso e compromettendo quindi la sua vendibilità [7]. Il sistema lisciviante $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3$ è poi utilizzato per estrarre lo zinco dal residuo solido proveniente dal processo di lisciviazione della calce. Le reazioni che hanno luogo sono le seguenti:



Lo zinco tuttavia è lisciviato in modo incompleto a causa della presenza del ferrite di zinco. Piombo e cadmio in parte solubilizzati devono essere necessariamente rimossi dalla soluzione mediante cementazione. La Tabella 4.7.1 fornisce un quadro sinottico dei risultati della lisciviazione.

Tabella 4.7.1

Risultati della lisciviazione dello zinco [7]

	Analisi (gpl o %)			
	Ca	Cd	Pb	Zn
Residuo lisciviazione calce	3,60%	0,0838%	3,27%	21,01%
Soluz. lisciviazione zinco	0,0065	0,137	0,136	29,45
Residui	3,91%	0,054%	3,76%	14,0%
Recupero	0	43,8	1,2	41,5

La successiva precipitazione dello zinco è realizzata effettuando uno stripping con vapore della liscivia:



$x\text{ZnCO}_3 \cdot y\text{Zn}(\text{OH})_2$ è facilmente filtrabile, mentre la soluzione impoverita in zinco (< 0.1 g/l) può essere scaricata o riciclata.

Il residuo solido proveniente dallo stadio di lisciviazione dello zinco è nuovamente lisciviato utilizzando l'acido acetico rigenerato proveniente dalla precipitazione del gesso: il fine di tale stadio del processo è quello di estrarre Zn, Pb, Cd e Ca ancora in parte presenti nel solido come carbonati. La soluzione ottenuta viene cementata con polvere di zinco per rimuovere piombo e cadmio prima di rinviare la soluzione allo stadio di lisciviazione della calce.

Lo stadio finale del processo è il lavaggio ed il trattamento con resina scambiatrice allo scopo di estrarre i residui metalli pesanti dalla soluzione di lavaggio. In tabella 4.6.2 sono mostrati i risultati dei test di tossicità EPA prima e dopo il post-trattamento con resina.

Tabella 4.7.2

Risultati (ppm) del test EPA di tossicità sul residuo del Clean-up prima e dopo il trattamento di scambio ionico

Campione	Cd	Cr	Pb	Zn
Residuo del Clean-up	< 0,1	< 0,1	7,6	37
Residuo del Clean-up (dopo scambio ionico)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	10,7
Limiti	0,226	0,387	0,107	0,5

Come evoluzione del processo ora descritto ne è stato studiato un altro: in esso le polveri EAF sono miscelate con una corrente di acido acetico, secondo lo schema di figura 4.7.7. nell'impasto liquido ha luogo l'estrazione di zinco, piombo, calcio, sodio,

potassio, magnesio, nonché sali di ferro (acetati).

Il residuo della lisciviazione è filtrato, lavato, pellettizzato e riciclato al forno ad arco elettrico da cui lo zinco ed il piombo ritornano nei fumi mentre è possibile ritrovare gli altri componenti nel fuso e nella scoria [8].

Il filtrato proveniente dal processo di lisciviazione è fatto reagire a temperatura ambiente con una corrente controllata di solfuro di idrogeno per precipitare quantitativamente zinco, piombo, cadmio e rame. La precipitazione del ferro può essere facilmente controllata in quanto esso precipita molto più lentamente degli altri metalli. Magnesio e calcio presenti nei solfuri precipitati non dovrebbero dare problemi in un convenzionale impianto per la produzione dello zinco dove i solfuri provenienti dal processo ora descritto costituiscono solo una piccola parte dell'alimentazione. I solfuri metallici, infatti, vengono recuperati per filtrazione dalla soluzione e, dopo lavaggio, venduti ad impianti convenzionali per la produzione dello zinco.

Il filtrato contenente cloruri ed acetati di calcio, magnesio, ferro, sodio e potassio è fatto reagire a temperatura ambiente con acido solforico allo scopo di far precipitare il calcio come gesso. Quest'ultimo recuperato per filtrazione e lavato al fine di allontanare tanto l'acido libero quanto gli elementi solubili si pensa possa essere facilmente vendibile [8].

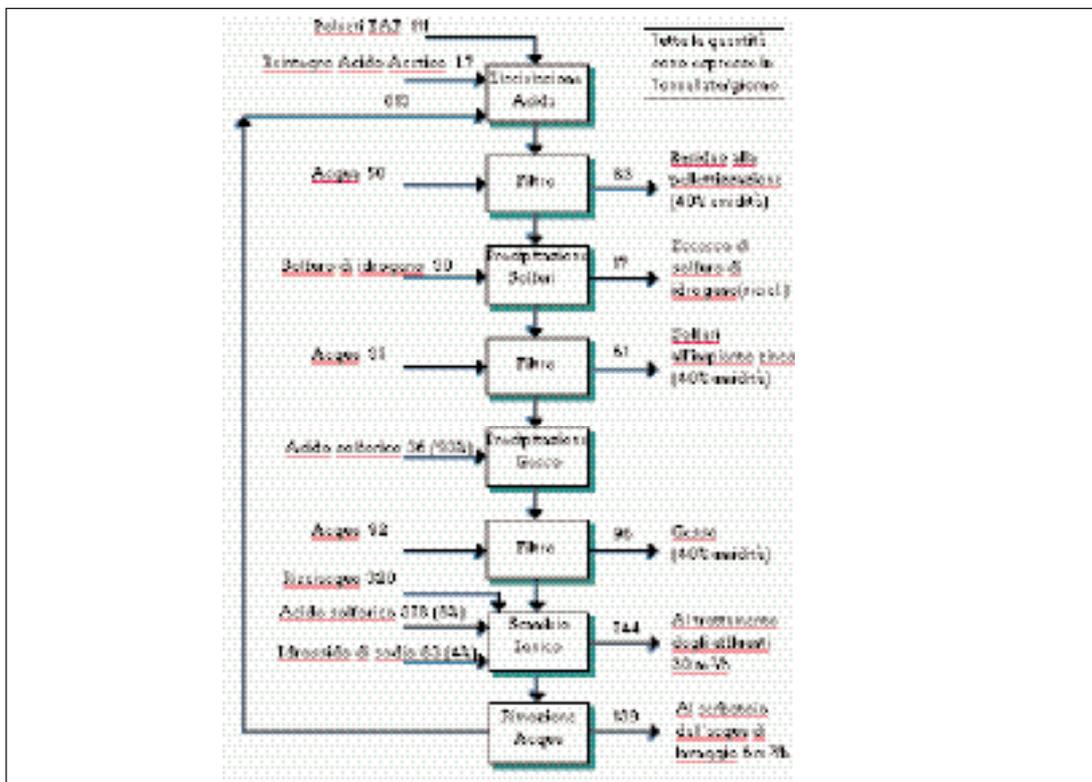


Fig. 4.7.7 - Schema di lisciviazione acida

4.7.2.2 - Processo SCEGI

Poiché un processo pirometallurgico risulta interessante solo se si ha nella polveri EAF una sufficiente quantità di zinco (> 16%) e poiché, d'altra parte, un processo idrometallurgico che prevede una lisciviazione alcalina non consente l'attacco del ferrite di zinco si è pensato di associare tali due vie: è nato così il processo SCEGI (brevetto francese n° 9402738) [9].

Come si può osservare in figura 4.7.8 le polveri EAF sono ridotte in un forno rotativo a 600°C mediante idrogeno; in questo stadio si formano vapor d'acqua ed una miscela di Fe, Fe₃O₄, ZnO, CaO, SiO₂, Pb. Nello stadio di riduzione hanno luogo le seguenti reazioni:

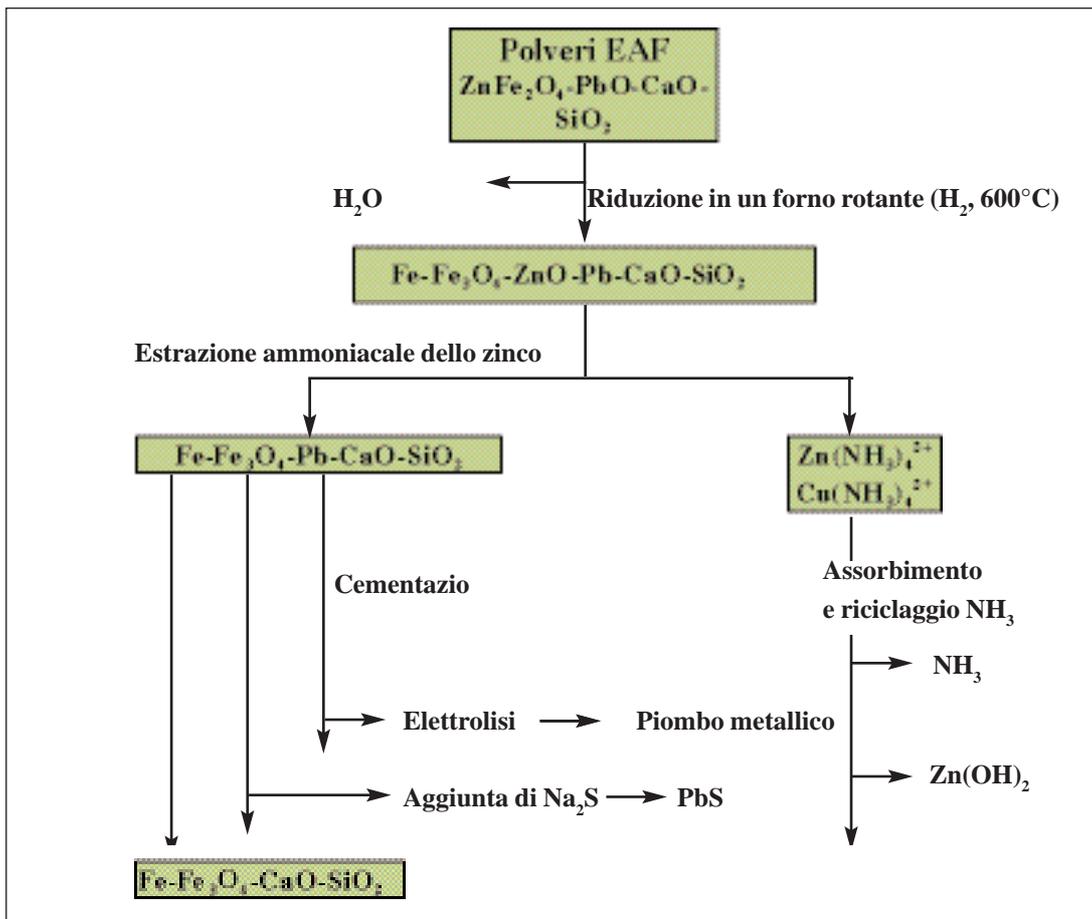
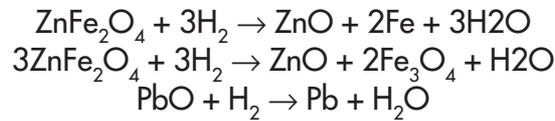
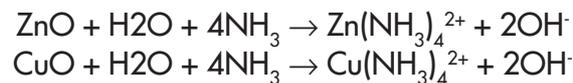
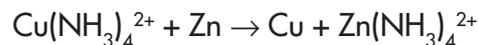


Fig. 4.7.8 - Schema del processo SCEGI

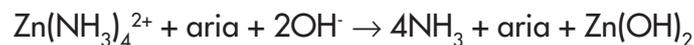
I materiali ridotti sono introdotti con una soluzione ammoniacale in un reattore di lisciviazione dove zinco e rame sono dissolti mediante una reazione di complessazione con ammoniaca:



Una successiva operazione di cementazione, realizzata additivando alla soluzione polvere di zinco, consente di rimuovere il rame in accordo con la reazione:



Dopo lo stripping dell'ammoniaca l'idrossido di zinco precipita:



L'ammoniaca è recuperata per effettuare un nuovo attacco, mentre l'idrossido di zinco viene calcinato per ottenere un ossido di elevata purezza che può essere utilizzato come pigmento nell'industria delle vernici o come catalizzatore nel processo di vulcanizzazione della gomma [9,10].

Il materiale residuo dallo stadio di estrazione ammoniacale dello zinco contiene ferro, ossido di ferro, calce e silice: esso viene calcinato per estrarre sali di ammonio ed ammoniaca. Il calcinato è miscelato con una soluzione diluita di ossido di sodio per separare il piombo che può essere ottenuto mediante elettrolisi sotto forma metallica o mediante aggiunta di solfuro di sodio come solfuro.

4.7.2.3 - Processo ANPA - Università di Roma "La Sapienza"

Nel 1996 l'ANPA ha avviato una collaborazione con l'Università "La Sapienza" di Roma al fine di studiare e mettere a punto, su impianto pilota da laboratorio, un processo idrometallurgico innovativo per il recupero dello zinco dalle polveri EAF [11,12]. Il processo selezionato è stato mutuato da quello in uso nell'industria metallurgica per la produzione dello zinco primario.

Uno schema semplificato del processo è riportato in figura 4.7.9.

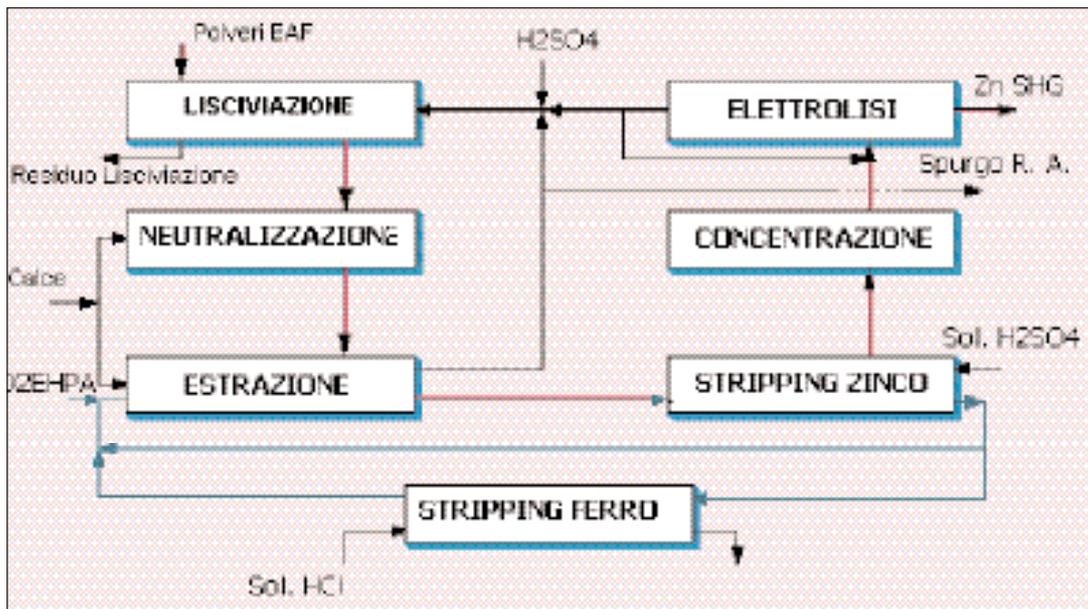


Fig. 4.7.9 - Schema a blocchi del processo ANPA/Università di ROMA

In tale processo le polveri EAF vengono inviate in un reattore e liscivate con una soluzione acquosa di acido solforico.

Dopo la separazione solido-liquido la liscivia viene neutralizzata con calce per ottenere, nella successiva estrazione con solvente, elevati rendimenti di estrazione dello zinco. I fanghi residui contengono ossidi di ferro, ferriti e solfato di piombo precipitato a causa della sua bassa solubilità; tali fanghi possono essere trattati per recuperare il piombo e quindi, contenendo essenzialmente ossidi di ferro, riciclati al forno elettrico.

La soluzione parzialmente neutralizzata viene inviata allo stadio di estrazione con solvente in cui, utilizzando D2EHPA 1 M in kerosene, si estraggono dalla liscivia ferro e zinco.

L'estratto organico subisce uno stripping dello zinco con una soluzione acida per H_2SO_4 . Il riestratto acquoso, dopo un trattamento con carboni attivi ed una concentrazione ottenuta mediante evaporazione, viene alimentato nelle celle di elettrolisi in cui al catodo viene depositato zinco SHG.

L'estratto organico si arricchisce progressivamente in ferro: quando gli ioni ferrici impegnano un numero di molecole di D2EHPA tale da impedire una efficiente estrazione dello zinco, si rende necessario uno stripping del ferro.

Poiché le molecole di ferro trivalente sono fortemente legate a quelle dell'estrante organico, per ottenere rendimenti di estrazione soddisfacenti sarebbe necessario utilizzare una soluzione acquosa di acido cloridrico molto concentrata. Tale soluzione, tuttavia, degraderebbe le molecole di solvente organico impedendone così il riutilizzo.

È stata, dunque, messa a punto una metodologia innovativa consistente nell'effettuare simultaneamente la riduzione del Fe(III) a Fe(II) e la riestrazione del Fe(II), facilmente realizzabile, con soluzione di acido solforico debolmente acida. Tale operazione viene condotta con rese elevate in un reattore in depressione utilizzando come riducente polvere di zinco metallico. I fanghi residui provenienti dalla lisciviazione contengono ossidi di ferro, ferriti e solfato di piombo precipitato a causa della sua bassa solubilità; tali fanghi possono essere trattati per recuperare il piombo e quindi, contenendo essenzialmente ossidi di ferro, ricircolati al forno elettrico. Per quanto concerne il recupero del piombo esso viene condotto convertendo in un primo step il solfato di piombo in carbonato di piombo con rese del 100% in tempi molto brevi. Dopo separazione liquido-solido il fango viene lisciviato con una soluzione di acido acetico che consente la dissoluzione del piombo come acetato. Una aggiunta di acido solforico alla liscivia così ottenuta permette di riottenere acido acetico, che può essere nuovamente riutilizzato, e di precipitare solfato di piombo che può essere quindi separato come solido.

Sulla base dei risultati ottenuti con tale processo si è visto che:

- Si ottengono elevati rendimenti di estrazione di piombo e zinco;
- l'eventuale presenza di alogenuri nelle polveri EAF non dà problemi per il recupero dello zinco;
- non c'è necessità di precipitare il ferro prima dello stadio di estrazione con solvente;
- è possibile produrre zinco SHG o solfato di zinco puro;
- quasi tutte le correnti di processo possono essere riciclate minimizzando così gli scarichi;

Lo studio del processo è stato condotto su impianto pilota da laboratorio. I risultati ottenuti, sia in termini di rese di processo sia di impatto sull'ambiente, ne hanno dimostrato la piena fattibilità. Rimane, come ultima fase, la necessità di studiarlo su un impianto pilota di tipo industriale allo scopo di valutarne anche la fattibilità economica.

4.7.2.4 - Processo MetWool

Questo processo pirometallurgico, sviluppato da Enviroscience Inc., prevede [3] mescolamento e bricchettaggio di polveri, altri effluenti solidi e fondenti. Le bricchette sono caricate in un forno a tino con coke come riducente. I prodotti spillati dal forno includono ghisa grigia e scoria a basso contenuto di ferro.

I gas provenienti dal forno vengono raffreddati e fatti passare attraverso un dispositivo di lavaggio dei gas in grado di recuperare zinco, piombo e cadmio come prodotto ossidato di zinco contenente piombo. Il processo sommariamente descritto è stato testato sia in laboratorio che su impianto pilota e sarà presto applicato su scala industriale.

4.7.2.5 - Processo Enviroplas

Il processo Enviroplas, sviluppato da Mintek in Sud Africa, prevede [3] una dealogizzazione per via umida del materiale trattato; esso viene poi essiccato ed inviato, attraverso un elettrodo cavo di grafite, in un forno al plasma dove gli ossidi di zinco, piombo e cadmio vengono ridotti. I vapori vengono condensati in un condensatore a pioggia di piombo per produrre zinco metallico Prime Western. La scoria spillata dal forno viene smaltita.

Benché le prove su impianto pilota siano state completate problemi legati all'efficienza del condensatore richiedono ulteriori studi.

4.7.2.6 - Processo Cashman

Tale processo [3] sviluppato originariamente per il trattamento di minerali contenenti arsenico è stato adattato per trattare le polveri EAF e sta per essere venduto dall'American Metals Recovery Corp. In questo processo le polveri sono liscivate sotto pressione con una soluzione di cloruro di calcio per dissolvere lo zinco non legato come ferrito. La liscivia è quindi purificata effettuando una cementazione di piombo e cadmio con polvere di zinco. Mentre dalla soluzione purificata si precipita ossido di zinco puro, il fango proveniente dalla lisciviazione viene trattato per recuperare lo zinco residuo e per ferro in forma metallica e non metallica.

4.7.2.7 - Processo Rezada

Un consorzio di acciaierie francesi sta sviluppando il processo Rezada [3] operante per via umida. Tale tecnologia prevede una lisciviazione delle polveri con soda caustica calda per solubilizzare lo zinco non legato come spinello, il piombo e il cadmio. Dalla soluzione purificata mediante cementazione del piombo e del cadmio con polvere di zinco si ottiene polvere di zinco per elettrolisi. Il residuo di lisciviazione è riciclato al forno elettrico.

Completati i test di laboratorio, si sta costruendo in Francia un impianto pilota al fine di valutare ulteriormente il processo.

4.7.2.8 - Processo Terra Gaia

La Terra Gaia Environment Group sta sviluppando in Canada un processo idrometallurgico nel quale le polveri EAF sono liscivate sotto pressione con una soluzione acida di cloruro ferrico in presenza di ossigeno allo scopo di dissolvere tutto lo zinco, il cad-

mio e il piombo contenuti nelle polveri [3]. Lo zinco è precipitato come solfuro ZnS utilizzando H_2S , mentre il residuo di lisciviazione contenente principalmente ematite può essere riciclato in acciaieria. Il piombo può essere recuperato come cristalli di $PbCl_2$ o come PbS. La soluzione esausta viene trattata per rimuovere il ferro e rigenerata per essere rinviata allo stadio di lisciviazione.

4.8 BIBLIOGRAFIA

- [1] J. K. Pargeter, The Missing Link: Steelmaking By-Products to Useful Raw Materials, articolo presentato al congresso " Steel Mill Wastes and By-Products", Pittsburgh, 24-26 Giugno 1996.
- [2] A.D.Zunkel, Electric Arc Furnace Dust Management: a Review of Technologies, Iron and Steel Engineer, 33-38, marzo 1997.
- [3] S.E.James, C.O.Bounds, Recycling Lead and Cadmium, as well as Zinc, from EAF Dust, Lead-Zinc '90, Mackey e Prengaman, pp. 477-495, 1990.
- [4] C.O.Bounds, J.F.Pusateri, EAF Dust Processing in the Gas-Fired Flame Reactor Process, Lead-Zinc '90, T.S.Mackey e R.D.Prengaman, pp. 511-528, 1990
- [5] Tsukasa Furukawa, Recovering zinc and iron from EAF dust at Chiba Works, Newsteel, Giugno 1997.
- [6] D.B.Dreisinger, E.Peters, G.Morgan, The Hydrometallurgical Treatment of Carbon Steel Electric Arc Furnace Dusts by the UBC-Chaparral Process, Hydrometallurgy, 25, pp. 137-152, 1990.
- [7] E.C.Barrett e al., A Hydrometallurgical Process to Treat Carbon Steel Electric Arc Furnace Dust, Hydrometallurgy, 30, pp. 59-68, 1992.
- [8] J.M.Frada, New Treatment for Dust from Electrical Steelmaking Plants, , UN/ECE Seminar on the Processing, Utilization and Disposal of Waste in the Steel Industry, Balatonszékplak, Ungheria, 3-6 giugno 1996
- [9] F.Porter, Zinc Handbook, Marcel Dekker Inc., N.Y., pp. 587-591, 1991.
- [10] C. Lupi, D. Pilone e al., Processi Idrometallurgici per il Recupero dello Zinco a Monte e a Valle del Forno Elettrico ad Arco, articolo presentato al convegno CON.SIDER "Riutilizzo delle Polveri di Acciaieria", Brescia, 3 Ottobre 1997.
- [11] C. Lupi, D. Pilone e al., Il Ciclo dello Zinco nel Trattamento dei Rottami Ferrosi, La Metallurgia Italiana, Edimet, Marzo 1998, 23-26.

CAPITOLO 5

LA TECNICA E GLI IMPIANTI WAE LZ

5.1 IL PROCESSO WAE LZ

5.1.1 Background

Il processo Waelz è una tecnologia consolidata da più di 70 anni. Il processo brevettato nel 1910 da E. Dedolph (Canada, Columbia Britannica), è stato applicato industrialmente per la prima volta dalla Krupp, in collaborazione con la Metallgesellschaft a Lunen (Alta Slesia) nel 1923 ed è stato a lungo applicato al trattamento di minerali ossidati di zinco, a basso tenore di zinco, con lo scopo di ottenere un prodotto (ossido di Waelz) ad elevato tenore di zinco, sufficientemente elevato da consentire economicamente l'estrazione dello zinco, quindi sostanzialmente con funzioni di "arricchimento".

Da allora i principi metallurgici e la condotta pratica del trattamento di materiali a basso tenore di zinco, sono rimasti pressoché invariati, mentre considerevoli processi sono stati registrati nell'impiantistica.

Come già detto il processo è stato applicato dapprima quasi esclusivamente al trattamento di minerali di zinco non solforati, e a basso tenore di zinco quali ossidati e/o carbonati e, in minor misura, silicati; ha inoltre trovato larga applicazione nei paesi dell'est Europa nel processo elettrolitico dello zinco, quale sistema di ritrattamento dei residui di lisciviazione, nel caso in cui l'alto tenore di ferro nelle blende portava alla produzione di residui contenenti una elevata percentuale di zinco presente come ferrito, con conseguente abbassamento della resa di estrazione nella operazione di lisciviazione.

Negli anni '70, dopo diverse ricerche condotte indipendentemente in Germania, Stati Uniti e Giappone il processo è stato applicato industrialmente ai fumi di acciaieria, prodotti dalla rifusione di scrap ferrosi in forni di arco, per la prima volta dalla Berzelius Metallhutter GmbH, Duisburg che adotta una marcia del forno con 100% di fumi di acciaieria dal 1977.

Altri impianti Waelz sono stati costruiti o convertiti al trattamento di fumi di acciaieria, negli anni 80. Fra i principali New Jersey Zinc (Nord America), Sumitomo (Giappone), ASER (Spagna). L'ultima realizzazione, in ordine di tempo è rappresentata dall'impianto della Recytech (Francia).

La prima applicazione in Italia è costituita dall'impianto Waelz di Ponte Nossola, operante dal 1985, e basato sull'impiego di un forno da 60m x 3.6m diametro, recuperato dall'impianto di Montepioni. Test industriali di marcia di fumi di acciaieria furono eseguiti a Montepioni nei primi anni 80, e successivamente il forno fu trasferito nell'impianto, allora Samim S.p.A., di Ponte Nossola (BG), dove entrò in marcia nel 1985, insieme ad una unità di lavaggio degli ossidi Waelz.

Sempre in Italia, nell'ambito del Polo piombo-zinco di Porto Vesme di EniRisorse vengono trattati negli esistenti forni Waelz, facenti parte dell'impianto Imperial Smelting, su base regolare fin dal 1990.

5.1.2 Caratterizzazione delle materie prime

Vengono qui richiamati solo quelle informazioni e dati maggiormente determinanti ai fini della conduzione del processo Waelz e/o condizionanti per la scelta dei processi a valle (recupero dello zinco e del piombo dall'ossido Waelz)

- **Zinco**

Nei grafici di figura 5.1 e 5.2 viene illustrata l'evoluzione della distribuzione del tenore in zinco rilevata su lotti significativi di materiali trattati in Italia rispettivamente nel 1980 e più recentemente nel primo semestre 1996

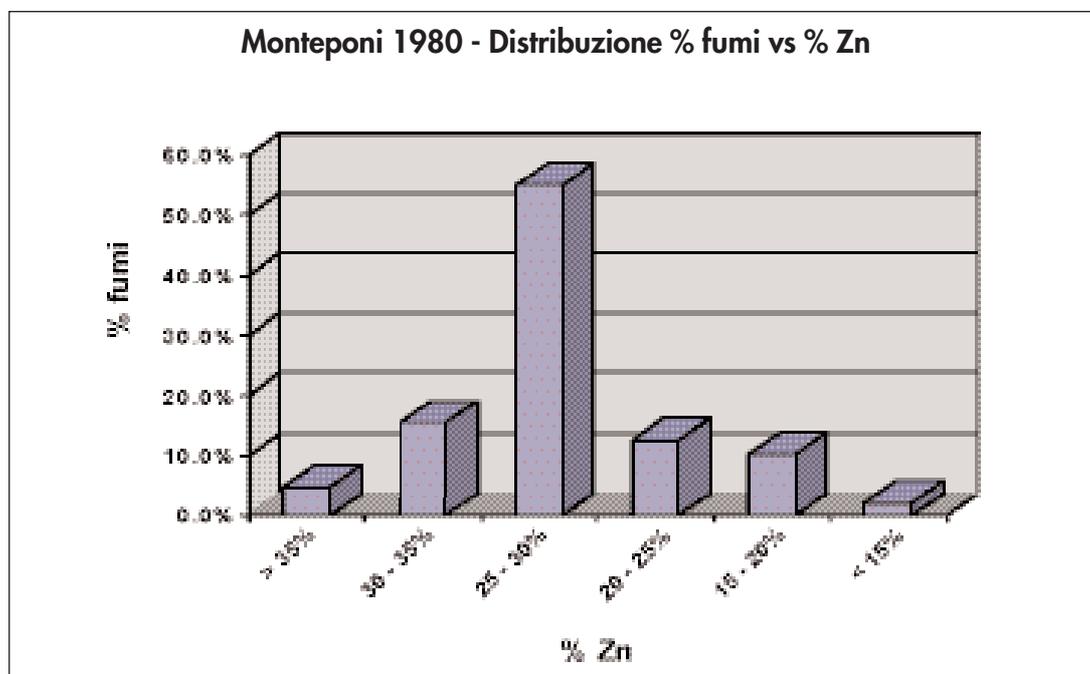


Fig. 5.1

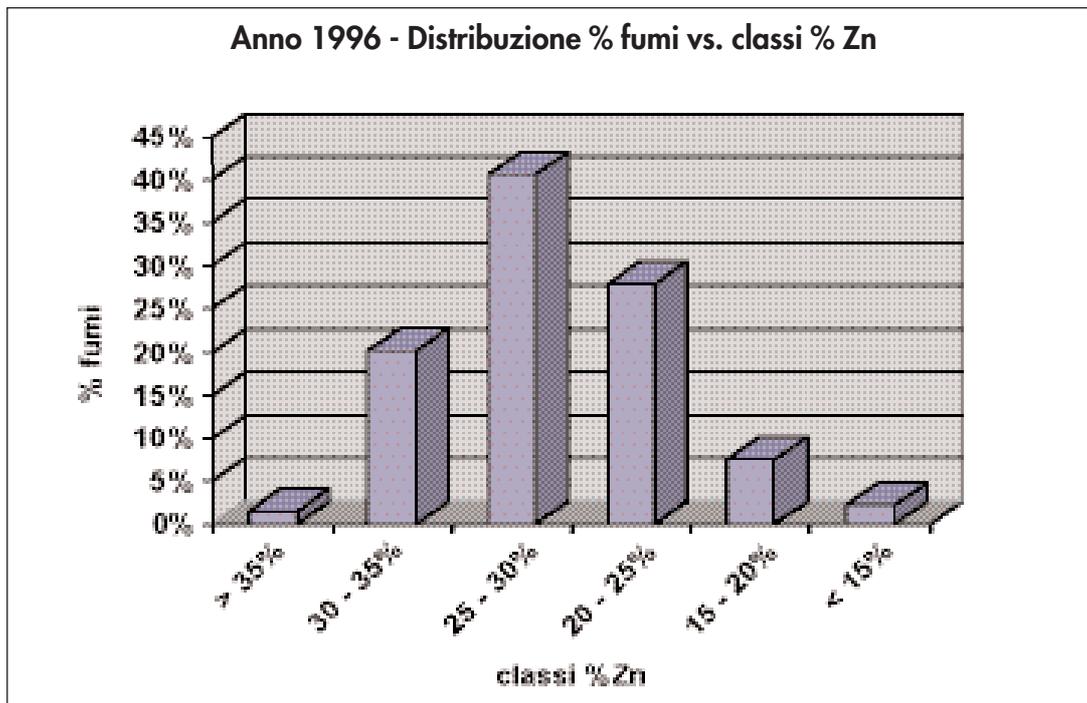


Fig. 5.2

Da questi si può apprezzare che un sostanziale 60 - 70% dei fumi trattati al Waelz ha tenori in zinco compresi tra il 25% ed il 35% in Zn e si nota inoltre un incremento nel tempo della quota di fumi avente concentrazioni comprese tra il 20% ed il 25%.

Ovviamente resta sempre molto bassa la quota % dei fumi trattati con Zn < 20% (fumi "poveri") in quanto fortemente penalizzati dalle formule di calcolo delle fee di smaltimento.

In quanto ai composti dello zinco presenti è evidente dal grafico di figura 5.3 che il rapporto zinco solubile/ zinco totale aumenta al diminuire del ferro totale presente nei fumi, il che conferma la presenza significativa di spinelli (ferrito di zinco).

- **Piombo**

Analogamente a quanto sopra è stata analizzata la distribuzione del tenore in Piombo sugli stessi lotti. Come mostrano le figure 5.4 e 5.5, dal 1980 al 1996 non si sono avute, purtroppo, significative variazioni sul complesso dei fumi che titolano tra il 4 ed il 7% di Pb, il che è sintomo che nonostante i progressi registrati nel processo di rottamazione auto ancora oggi una notevole quantità di batterie di avviamento auto esaurite segue il rottame in acciaieria.

Si noti che in USA e Giappone si riscontrano % di piombo nei fumi in media intorno al

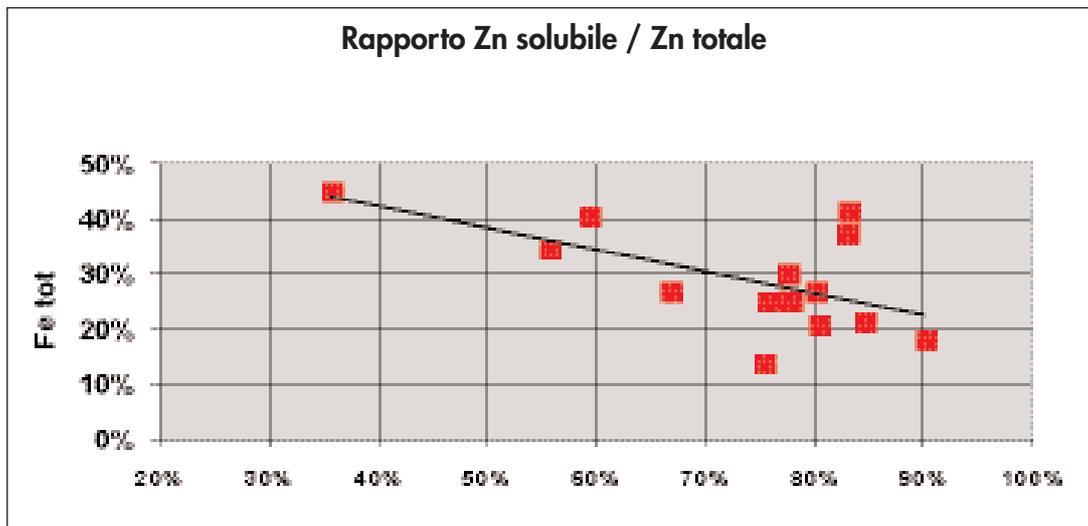


Fig. 5.3

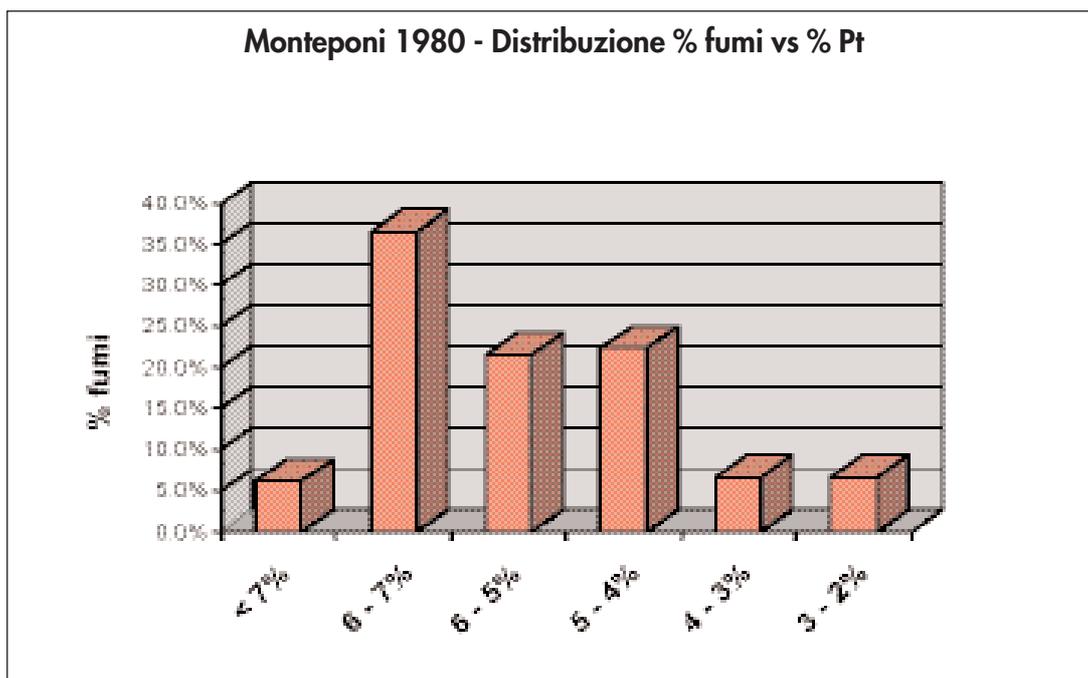


Fig. 5.4

2%, il che consente anche con una marcia "basica" (vedi punto successivo 5.1.5.) di ottenere un buon esaurimento in piombo della scoria.

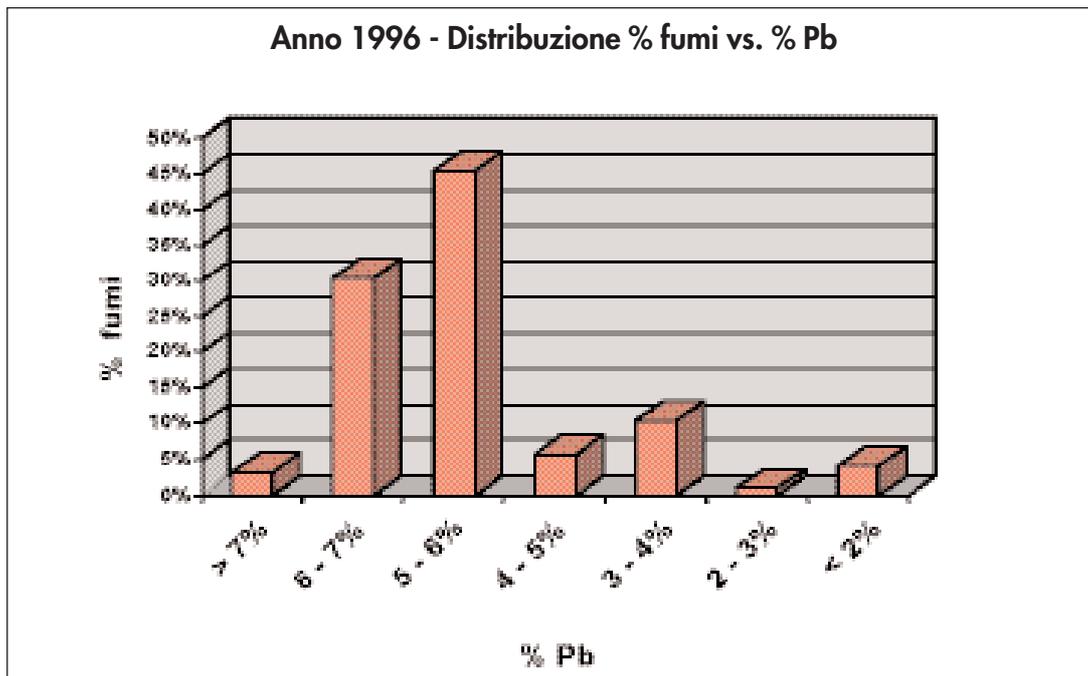


Fig. 5.5

- **Alogeni**

Anche gli alogeni vengono costantemente controllati nella materia prima in quanto fonte delle problematiche esposte più avanti.

Il tenore medio di cloro è purtroppo aumentato significativamente a seguito delle trasformazioni avvenute negli impianti di depurazione gas delle acciaierie, come più avanti illustrato.

5.1.2 Processo

Unità Waelz

Il processo avviene in un forno rotativo inclinato nel quale per effetto della rotazione, la carica zincifera contenente il 22% circa di zinco, miscelata al polverino di coke, avanza in controcorrente con i gas caldi della combustione in ambiente ossidante, esaurendosi progressivamente in zinco e piombo.

Più precisamente la controcorrente viene così realizzata: ad una estremità del forno (lato carica) viene introdotta la carica, e i gas di processo vengono estratti, e convogliati all'impianto abbattimento polveri; all'altra estremità (lato scoria) viene estratta la scoria e viene introdotta aria di processo (per l'ossidazione dello zinco, e viene altresì bruciato del fuel (gas od olio combustibile) di supporto.

Il forno, dal punto di vista delle fasi di processo può essere suddiviso idealmente in quattro zone:

- nella prima zona viene eliminata l'umidità della carica zincifera e degli altri componenti (polverino di coke e fondenti), e si preriscaldano fino a 600°C. circa. Nel caso di cariche carbonatiche (grezzi calaminari ecc.) avvengono inoltre le reazioni endotermiche di decomposizione dei carbonati. Altrettanto avviene per il calcare introdotto come fondente.
- nella seconda zona inizia la combustione del pulverino di coke o antracite e la carica si porta fino a 1000°C. In questa zona avvengono principalmente la volatilizzazione dei cloruri e, nel caso dei fumi di acciaieria (o dei residui di lisciviazione) vengono decomposti i ferriti di zinco. Si innescano altresì, nella carica, le reazioni di riduzione dello zinco e del piombo, nonché di riduzione degli ossidi di ferro.
- nella terza zona, ad una temperatura compresa tra i 1000°C e 1300°C gli ossidi di zinco e di ferro sono ridotti sotto l'influenza decisiva della reazione di Boudouard. I vapori di zinco metallico che si sviluppano dalla carica, nella quale prevale un'atmosfera riducente, insieme al monossido di carbonio, vengono ossidati a contatto dell'atmosfera ossidante del forno dovuta ai gas di combustione e all'aria di ossidazione producendo degli ossidi di zinco che vengono trascinati come polveri finissime (di dimensioni microniche o sub microniche). dalla corrente gassosa Contemporaneamente lo sviluppo di calore generato dall'ossidazione consente di mantenere in temperatura il sistema evitando al limite apporti esterni di calore (con il bruciatore).

Le reazioni possono essere così schematizzate:

- nella carica:
 1. $\text{ZnO(s)} + \text{CO(g)} = \text{Zn(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
 2. $3 \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{CO(g)} = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
 3. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + \text{CO(g)} = 3 \text{FeO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
 4. $\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} = \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
 5. $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ (reazione di Boudouard)
- nell'atmosfera del forno:
 6. $\text{Zn(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} = \text{ZnO(s)}$
 7. $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$

Come appare dalle reazioni esposte, le velocità di reazione che hanno luogo nella zona riducente del forno si considera siano dipendenti dalla reazione solido-gas del Co prodotto dalla reazione di Boudouard).

La eliminazione del piombo dalla carica, alle temperature considerate, non può avvenire quantitativamente con lo stesso meccanismo ipotizzato per lo zinco, a causa della bassa tensione di vapore del piombo.

Si ammette che il piombo venga eliminato sotto forma di composto la cui tensione di va-

pore è sufficientemente elevata alle condizioni di temperatura di Waelz, e in particolare come cloruro, solfuro e ossido. Di qui la particolare opportunità di miscelate alla carica di fumi di acciaieria anche fanghi residui da lavorazione zinco, contenenti solfati.

L'eliminazione del cadmio è invece pressoché totale e così quella del cloro. Fluoro, sodio e potassio vengono fumigati in percentuali variabili, dal 50% al 70% del contenuto iniziale nella carica.

L'apporto termico dovuto alla combustione del riducente miscelato alla carica è sufficiente a portare la carica alla temperatura di reazione richiesta, e a far avvenire le reazioni endotermiche di riduzione, mentre le uscite di calore sensibile del forno sono rappresentate principalmente dalla corrente di gas caldi, trascinanti l'ossido prodotto, (temperatura di uscita 700 - 800 °C), e dalla scoria esaurita, contenente carbonio incombusto in varia misura (a seconda del tipo di marcia del forno, vedi successivo paragrafo 5.1.5) che è scaricata dal forno a 1000°C circa.

Non sono generalmente richiesti ulteriori apporti di calore tramite la combustione di gas o combustibile liquido, pertanto il bruciatore installato alla testata di scarico della scoria non viene mai acceso, salvo per l'avviamento, o per modificare il profilo termico del forno nel caso si verifichi la formazione di "anelli" (incrostazioni dure) all'interno del forno, che ostacolano il regolare avanzamento del materiale nel forno.(vedi paragrafo 5.1.4.successivo). I gas uscenti dal forno, a temperature di circa 800°C vengono, prima fatti passare attraverso una camera di decantazione refrattaria (camera polveri) ove vengono raccolte le frazioni più pesanti delle polveri traccinate, ove sono presenti trascinamenti di carica cruda,. I cosiddetti "pre-ossidi" raccolti vengono riciclati all'alimentazione del forno. Quindi i gas vengono raffreddati con spray di acqua in una torre evaporativa ove la temperatura viene abbassata fino a 350°C. Dopo diluizione con aria ambiente, i gas vengono filtrati in un filtro a maniche in esecuzione speciale, ad una temperatura di 200-220°C ove vengono separati gli ossidi prodotti. La linea di abbattimento polveri e depurazione gas di processo ha subito nel tempo una notevole evoluzione, in funzione delle normative ambientali:

- Gli impianti Waelz degli anni '50 ÷'70 erano dotati di un elettrofiltri a caldo eventualmente preceduto da una torre di raffreddamento: il tenore di polveri nell'effluente gassoso dopo l'elettrofiltro era intorno a 100÷200 mg/Nm³
- Negli anni '80 si è passati alla filtrazione su filtro a maniche, sui gas raffreddati a temperature compatibili con i tessuti delle maniche generalmente per mezzo di una torre evaporativi del tipo sopra descritto. La concentrazione residua di polveri nell'effluente gassoso ascende a 5÷10 mg/Nm³
- Negli anni '90 sono stati aggiunti degli ulteriori stadi di depurazione gas e precisamente un post combustore a mone o nella camera polveri per la completa ossidazione di tracce di composti aromatici nella corrente gassosa

uscente dal forno, con opportuni sistemi di controllo della temperatura per prevenire la formazione di diossine, ed inoltre sono stati aggiunti degli stadi di depurazione finale sui gas freddi e depolverati a valle del filtro a maniche generalmente costituiti da letti di carboni attivi.

Unità lavaggio ossidi Waelz

Vengono qui descritte le operazioni relative al lavaggio degli ossidi Waelz, operazione che ha essenzialmente lo scopo di allontanare la maggior parte del cloro, sodio, e potassio, al fine di ottenere un materiale idoneo al successivo trattamento nel ciclo dell'impianto Imperial Smelting.

E' bene ricordare che i cloruri presenti nei fumi di acciaieria traggono origine dalla combustione di plastiche a base di polivinilcloruro nel forno ad arco, mentre i fluoruri oltre che da possibili altri materiali plastiche derivano dall'uso di fondenti e scorificanti del bagno. Storicamente il problema della presenza di cloruri e fluoruri nei fumi di acciaieria si è manifestato nei primi anni '80 allorchè la maggior parte delle acciaierie ha adottato impianti di depurazione gas a secco anziché ad umido (scrubber) al fine di contenere il tenore di polveri al camino nella corrente gassosa dal forno e dagli impianti di ventilazione. In quest'ultimo tipo di impianti infatti la maggior parte degli alogenuri venivano trasferiti nelle acque di lavaggio della torre di abbattimento.

Va anche comunque ricordato che in alcuni impianti vengono lavati i fumi di acciaieria, prima del loro trattamento al forno Waelz. Questa procedura alternativa ha degli svantaggi e dei vantaggi rispetto al lavaggio ossidi:

- svantaggi: si opera su quantitativi pari a 3-4 volte maggiori (tale è il rapporto fumi acciaieria/ossidi Waelz in funzione del tenore di zinco dei fumi), con conseguenti incrementi dei costi operativi e soprattutto degli investimenti
- vantaggi: vengono sensibilmente diminuite le quantità di alogeni negli ossidi prodotti con particolari benefici e semplificazioni soprattutto nella scelta di apparecchiature e nelle condizioni di marcia nella linea depurazione gas e abbattimento ossidi a valle del forno, poiché vengono drasticamente ridotti i contenuti di cloruri volatili quali ad es. il cloruro di piombo, che provocano incrostazioni e intasamenti di apparecchiature di raffreddamento, dei tessuti dei filtri a maniche ecc.

Tuttavia la maggior parte degli impianti Waelz alimentati con fumi di acciaieria hanno una sezione di lavaggio ossidi. E' ipotizzabile che il lavaggio dei fumi si renderebbe indispensabile qualora si inserisse nella linea di depurazione gas una caldaia di recupero del calore sensibile dei gas viste le problematiche connesse a polveri contenenti cloruri.

Gli ossidi raccolti al filtro (ossido Waelz calcinato) vengono quindi sottoposti a lavaggio con acqua. Il lavaggio avviene in ambiente neutro o alcalino a seconda delle condizioni di marcia del forno. Gli ossidi prodotti con una marcia "acida" (vedi più avanti) richiedono un ambiente alcalino, ottenuto con l'aggiunta di soda.

L'operazione si svolge in tina agitata e la torbida viene filtrata su filtropressa ad elevata pressione allo scopo di allontanare la maggior parte dell'imbibito, minimizzando l'umidità residua.

La resa di estrazione dei cloruri è valutabile tra il 70% e il 90% in quanto solo i cloruri dei metalli alcalini vengono rimossi in quanto solubili in acqua mentre sono insolubili composti quali il $PbFCl$. Composti quali $PbCl_2$, $PbClF$ e PbF_2 vengono parzialmente decomposti in presenza di carbonato sodico. Per quanto concerne i fluoruri, la resa di estrazione, anche in ambiente alcalino, non supera il 60% circa.

Va fin d'ora sottolineato che:

- i tenori di cloro e fluoro residui nell'ossido Waelz dopo il lavaggio fumi non permettono comunque l'utilizzo dell'ossido Waelz come materia prima per il ciclo di estrazione zinco per via idrometallurgica tradizionale.
- tutti gli impianti Waelz che preparano dell'ossido Waelz per un successivo utilizzo nel ciclo di estrazione zinco-piombo termico (Imperial Smelting) hanno come complemento indispensabile un impianto di lavaggio, particolarmente se l'ossido Waelz non è sottoposto al processo di bricchettatura. In mancanza di tale unità, è necessario selezionare i fumi di acciaieria trattati in base al tenore di cloro.

Lo schema di figura 5.6 seguente rappresenta la linea abbattimento fumi dell'impianto Waelz di Ponte Nossola; si consideri che normalmente il refrigerante ad aria è escluso e si aggiunge aria falsa a temperatura ambiente a valle della torre di raffreddamento.

Unità trattamento scorie

La scoria contiene, oltre a tutti gli elementi che non sono stati volatilizzati (principalmente ferro in forma prevalentemente ridotta) del carbone incombusto, che, soprattutto nel caso di marcia "acida" è presente in quantità tali da giustificare il recupero della

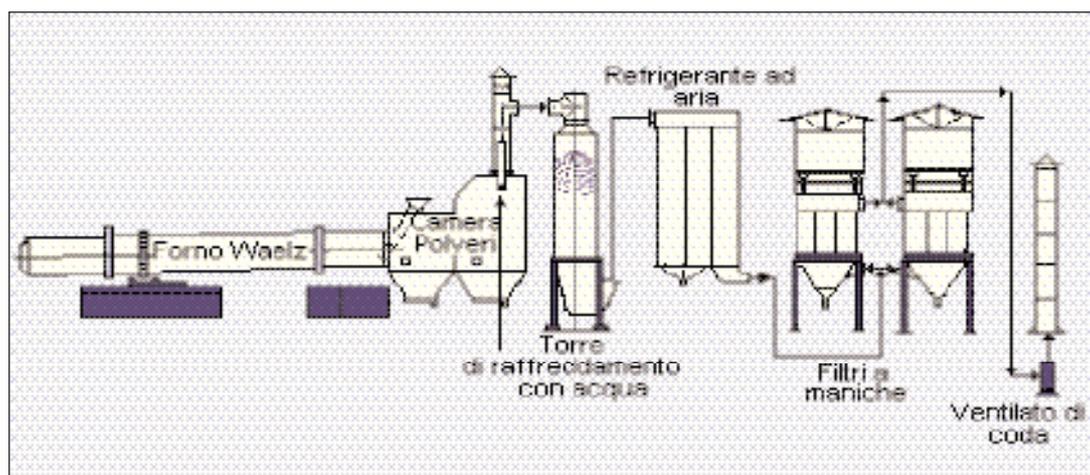


Fig. 5.6

maggior parte di esso.

Pertanto, dopo lo spegnimento della scoria in acqua, mediante un sistema di vagli e separatori magnetici, viene separata la frazione granulometrica della scoria ove si concentra maggiormente il carbone incombusto, contenente dal 50% al 70% di C.

Questa frazione viene ricircolata in alimentazione unitamente al polverino di coke fresco.

Tale trattamento non viene effettuato nel caso di impianti che adottano la marcia "basica", poiché in tali condizioni il polverino di carbone o di coke viene aggiunto in carica in percentuali minori, e il residuo di carbone incombusto nella scoria è tale da non giustificare economicamente il ritrattamento e il recupero di una frazione ricca in C.

5.1.4 Problematiche di conduzione del forno Waelz

Controllo della marcia

Per ottenere una marcia regolare del forno del forno è indispensabile assicurare prima di tutto una costanza dell'alimentazione in portata e composizione, che il coke sia sufficientemente fino e mescolato intimamente alla carica ed assicurare la costanza dell'aria introdotta nel forno. In tali condizioni si avrebbe una costanza della lunghezza delle zone di preriscaldamento della carica e di reazione, ed un profilo di temperature costante. Praticamente è quasi impossibile mantenere costanti tutte queste condizioni e quindi la marcia del forno non è regolare in assoluto, ma oscillante intorno alle condizioni di marcia ideale., applicando correzioni graduali, che manifestano il loro effetto con una forte isteresi viste le rilevanti masse in gioco.

Alcuni parametri possono essere controllati con continuità, quali la temperatura dei gas in uscita dal forno che è sintomatico di incipienti alterazioni delle condizioni della zona di reazione. Ovviamente anche l'analisi dello zinco residuo nelle scorie va effettuata con una certa frequenza.

Nella conduzione pratica l'operatore ha una idea del loro buon grado di esaurimento quando a 5-6 m dalla bocca di scarico non si vedono le fiamme verdi caratteristiche della combustione dei vapori di zinco, ma solamente quelle gialle dovute alla combustione del coke. L'indicazione non è però assoluta, in quanto se il forno è freddo (temperature nella zona di reazione inferiori a 1100 °C) le scorie sono ancora ricche in zinco e pur tuttavia non si vedono fiamme verdi e neanche le fiamme gialle del coke risultano visibili.

Incrostazioni

I processi descritti che avvengono nel forno rotativo, sono abbastanza semplici e apparentemente la condotta di un forno Waelz non dovrebbe presentare eccessive difficoltà per quanto concernete il recupero dei metalli con rese soddisfacenti.

Il realtà per la conduzione regolare del forno è indispensabile che si verifichino un re-

golare avanzamento della carica in tutta la lunghezza del forno, e, a sua volta, affinché si verifichi questa condizione, è necessario che soprattutto nelle zone a più alta temperatura non si raggiungano le condizioni di formazione di composti a basso punto di fusione. In altre parole la carica, e la scoria in formazione, o esaurita debbono avere sufficienti condizioni di pastosità senza allo stesso tempo che si verifichi particolarmente nell'ultimo terzo di lunghezza del forno, ove la scoria è soggetta ad una azione di raffreddamento dell'aria comburente di ossidazione.

Al fine di rappresentare le problematiche di conduzione del forno Waelz diamo qui di seguito una descrizione del tipico processo di formazione delle cosiddette incrostazioni ad "anello".

E' possibile il verificarsi di una situazione di marcia in cui con una alimentazione costante e regolare (in portata e composizione) si ha una variazione in diminuzione della portata d'aria aspirata attraverso la bocca di scarico della scoria. Il primo effetto è quello di un innalzamento della temperatura dei gas ai quali viene ceduta la stessa quantità di calore sensibile dalla scoria e dal carbone che continua la sua combustione nella parte terminale del forno. D'altra parte i gas sono meno ossidanti per effetto del minor contenuto di O₂ disponibile e quindi la zona di ossidazione si restringe, la zona di riduzione in vece non si altera e la quantità di zinco introdotta nell'unità di tempo non cambia. Lo zinco ridotto attraversando una zona a temperatura maggiore che in condizioni normali evapora in quantità maggiore e quindi la reazione nella zona di ossidazione è più intensa. Da tutto ciò segue che in tale zona si ha un forte sviluppo di calore, e che i gas scaldandosi fino a 1500 °C ca. provocano il rammollimento e perfino la fusione locale del materiale. In quella zona si forma un "anello". L'anello restringendo la sezione libera del forno riduce ulteriormente il volume d'aria provocando una accentuazione del fenomeno. La carica viene ad accumularsi nella zona a monte dell'anello e i gas già in difetto di portata, dovendo scaldare localmente una massa di carica maggiore si raffreddano rapidamente.

La formazione dell'anello è dunque caratterizzata da una alterazione del profilo di temperature del forno e più precisamente da un aumento anomalo della temperatura nella zona di reazione, da una sensibile diminuzione della temperatura dei gas in uscita dal forno (lato carica); inoltre si manifesta una diminuzione della portata di scorie scaricate dal forno, e se non si interviene in tempo riducendo la portata di alimentazione si può arrivare al rifiuto della carica.

L'azione correttiva consiste nell'aumentare il tiraggio del forno per diminuire la temperatura dell'aria all'entrata della zona di reazione e nell'allungare questa verso la testata di carica, contemporaneamente diminuendo l'alimentazione. Conseguentemente lo sviluppo di vapori di zinco diminuisce e viene favorito il contatto diretto con il coke contenuto nell'anello con relativa combustione. In tali condizioni l'anello gradualmente si demolisce. Da qui si evidenzia la necessità di marciare con un eccesso di coke.

Anche l'eccesso d'aria porta alla formazione di incrostazioni: l'abbondanza d'aria e

la rallentata evaporazione dello zinco facilitano la combustione diretta del coke e ciò causa la incipiente sinterizzazione del materiale. Il segnale inequivocabile di un eccesso d'aria è la anormale presenza di zinco nelle scorie.

Un "anello" può formarsi in 2 ore e per demolirlo occorrono in media 3-4 ore se la temperatura dei gas lato carica non è scesa al di sotto dei 500 °C.

Le correzioni di marcia del forno comunque non possono essere decise con un semplice sguardo all'interno di esso, ma occorre esaminare l'andamento dei dati di temperatura, delle depressioni e delle analisi della scoria: solo allora si può valutare in quale fase si trovi il forno e quali rimedi applicare per riportarlo a regime.

Ovviamente la formazione di incrostazioni è legata principalmente alla presenza di composti a basso punto di fusione nella carica o nella scoria. I componenti della ganga dei materiali zinciferi trattati hanno in generale caratteristiche abbastanza varie e nel corso del processo si formano composti basso fondenti accanto ad altri più refrattari che danno alla scoria scaricata dal forno una consistenza più o meno pastosa.

La natura delle incrostazioni dipende essenzialmente dall'indice di basicità della carica e della scoria, e da alcuni componenti della carica, come illustrato più ampiamente al punto seguente. Ogni impianto Waelz ha sviluppato una sua teoria sulla formazione di incrostazioni particolarmente indagando sulle fasi cristallografica delle incrostazioni e sulla relativa interpretazione delle zone dei vari diagrammi ternari ove la formazione di tali componenti è termodinamicamente possibile. In questa sede accenneremo solo al fatto che i componenti più nocivi della carica sono sicuramente il Fe e lo S; in loro presenza è possibile la formazione di pirrotina con composizione variabile da Fe₆S₇ a Fe₁₁S₁₂ (p.f. 1190 °C), di eutettici tra Fe₂SiO₄ ed FeO (p.f. 1180 °C), ecc. E' inoltre possibile la formazione di silicati misti di Fe, Ca, Mg bassofondenti.

Lo spazio relativamente ampio dato a questo capitolo si giustifica nell'ottica di dare una idea della particolare complessità della marcia del forno Waelz e del particolare grado di esperienza che debbono maturare gli operatori e i metallurgisti di impianto. E' storia che la curva di apprendimento di impianto Waelz è piuttosto lunga, anche nel caso in cui personale esperto nella conduzione con un tipo di materiali debba gestire il trattamento di un diverso tipo di materiale. Questo si riflette anche in condizioni ottimali, cioè con personale esperto in oscillazioni anche rilevanti della produttività media giornaliera, e nel fattore di servizio annuo dell'impianto che normalmente non eccede i 280 gg/anno, tenendo conto anche di interruzioni del servizio per il rifacimento del refrattario. Interruzioni di servizio si possono verificare anche per provvedere alla demolizione di incrostazioni, quando non è possibile demolirle in marcia con gli accorgimenti sopra descritti. Ogni operazione sul forno è ovviamente preceduta da un periodo di graduale raffreddamento e da un periodo di graduale riscaldamento dopo la fermata secondo diagrammi di temperatura prefissati

5.1.5 Varianti di processo: marcia basica e marcia acida

Tutti gli operatori di impianti Waelz alimentati con fumi di acciaieria annettono una decisiva importanza a due fattori, ai fini della continuità di marcia e dell'economia di esercizio:

- la formazione di incrostazioni nel forno
- la vita utile del refrattario

A questo si è recentemente aggiunto il vincolo consistente nell'ottenimento di una scoria avente un tenore di piombo non superiore allo 0,5%.

L'indice di basicità della carica costituita dai fumi di acciaieria, espressa come rapporto $(CaO + MgO) / SiO_2$ si aggira solitamente intorno a 2 - 2.5.

Tale indice di basicità viene modificato con l'aggiunta in carica di calcare generalmente in ragione del 13% circa dei fumi, in modo tale da ottenere un indice di basicità intorno a 3, o, alternativamente, con l'aggiunta di sabbia, in ragione di circa il 20% dei fumi, raggiungendo un indice di basicità intorno a 0.5 o inferiore

La temperatura di fusione della carica diminuisce al diminuire del rapporto di basicità, come illustrato indicativamente nella seguente Tabella 5.1.1.

Tabella 5.1.1

CaO / SiO ₂	Punto di fusione (°C)
0,26	1050 - 1075
0,42	1075 - 1100
0,97	1100 - 1150
1,70	1150 - 1170
2,56	1280 - 1320
3,10	1300 - 1340
3,45	1400 - 1450

Analizziamo le differenze tra i due tipi di marcia:

Marcia basica

La marcia basica è adottata principalmente negli impianti Italiani, in USA, in Giappone. Tale marcia consente l'impiego di refrattari di caratteristiche medie, una vita del refrattario abbastanza lunga (3-5 anni, con sostituzioni concentrate prevalentemente nella 2a metà del forno), temperature di esercizio relativamente basse (650-700° nella camera polveri), consumi specifici di carbone intorno a 220-240 Kg/ton di carica. Il modulo di basicità è mantenuto intorno al valore ca. 3, mediante l'aggiunta di calcare o calce viva, in ragione del 20% circa della carica totale al forno. Il modulo di basicità 3 consente principalmente di ottenere scoria di caratteristiche ideali dal punto di vista del regolare avanzamento della scoria nel forno e cioè poco viscosa, e con

relativamente bassa tendenza a formare "anelli" e incrostazioni. Il grafico di figura 5.7 presenta schematicamente un bilancio di materia relativo al trattamento di 60,000 t/a di fumi di acciaieria.

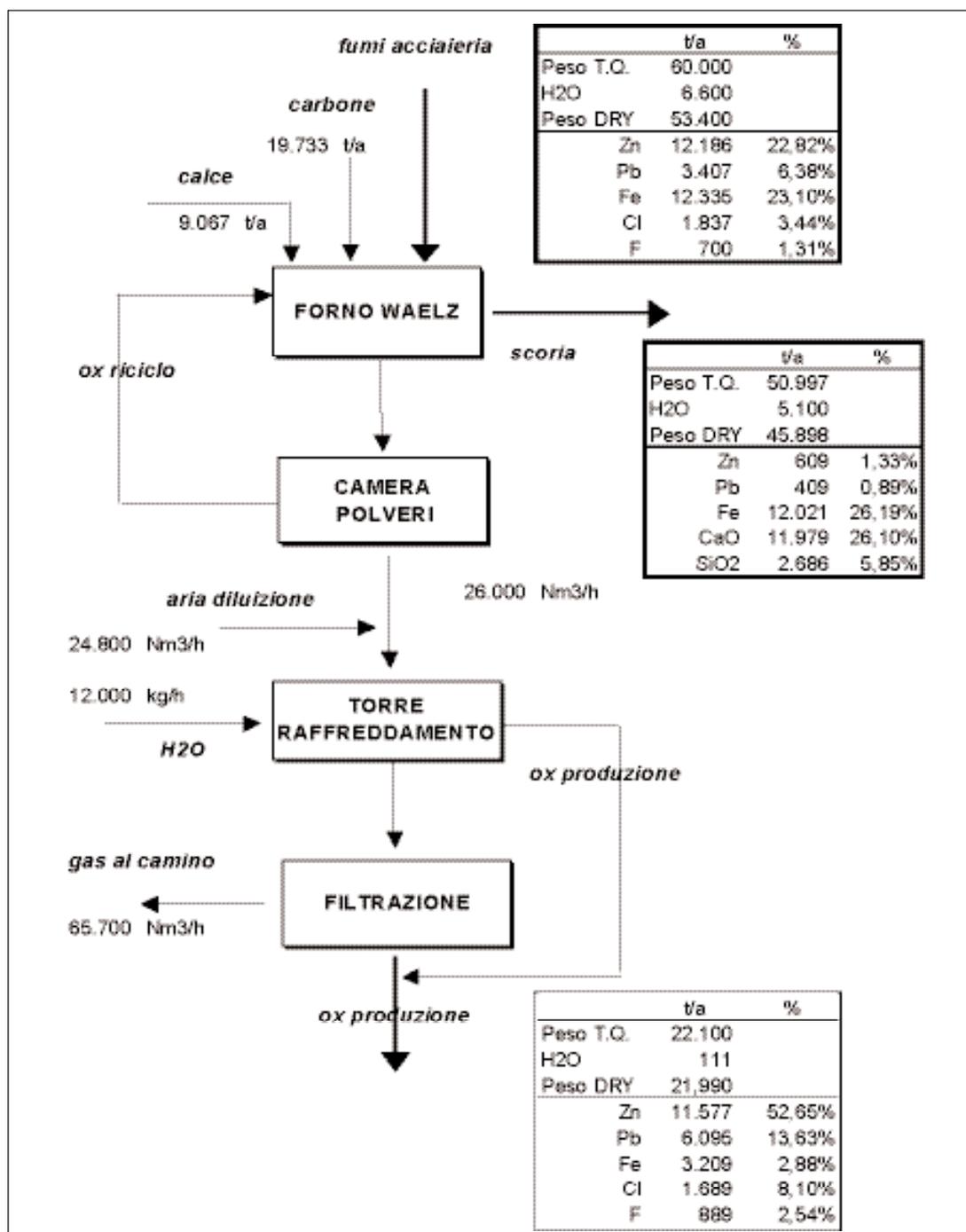


Fig. 5.7

Marcia acida

La marcia cosiddetta "acida" è caratterizzata da un modulo di basicità molto basso (0.3-0.5), ed è stata praticata e messa a punto dalla Berzelius Metalhutzen, ed è praticata negli impianti tedeschi, francesi, spagnoli

I risultati del punto di vista dell'esaurimento in piombo della scoria, sono compatibili con il limite prefissato (0.4-0.5% Pb), come risulta da diverse indagini compiute presso gli stabilimenti di Duisburg (Berzelius) e Bilbao (ASER).

I parametri di marcia si differenziano notevolmente rispetto a quelli della marcia basica. Una delle peculiarità della marcia acida è l'elevato tenore di carbone aggiunto alla carica. Valori tipici sono compresi fra 300 e 350 kg/ton di carica (al netto del riciclo della frazione di scorie carboniosa recuperata). L'elevata percentuale di carbone aggiunto alla carica ha tra gli scopi principali quello di incrementare la resa di volatilizzazione del piombo. Questa è ulteriormente favorita dall'elevato regime di temperature che si stabilisce all'interno del forno (la temperatura dei gas all'uscita del forno oscilla tra gli 800°C e gli 850°C). Inoltre l'eccesso di carbone contribuisce (insieme alla sabbia silicea) a migliorare il controllo delle caratteristiche fisiche della scoria, dal punto di vista del suo regolare scorrimento nel forno, controllo tanto più necessario in quanto si raggiungono facilmente condizioni di fusibilità della carica e della scoria. Le condizioni esasperate di temperatura e la composizione chimica della scoria comportano d'altra parte una notevole usura del refrattario: la qualità richiesta è superiore (80% di allumina) e le campagne di un rivestimento non superano i 12 mesi (per almeno 1/3 della lunghezza del forno).

L'eccesso di carbone, quindi il relativamente alto contenuto di carbonio incombusto nella scoria, impongono il trattamento della scoria spenta allo scopo di recuperare la frazione ricca in C incombusto, riciclandola in alimentazione.

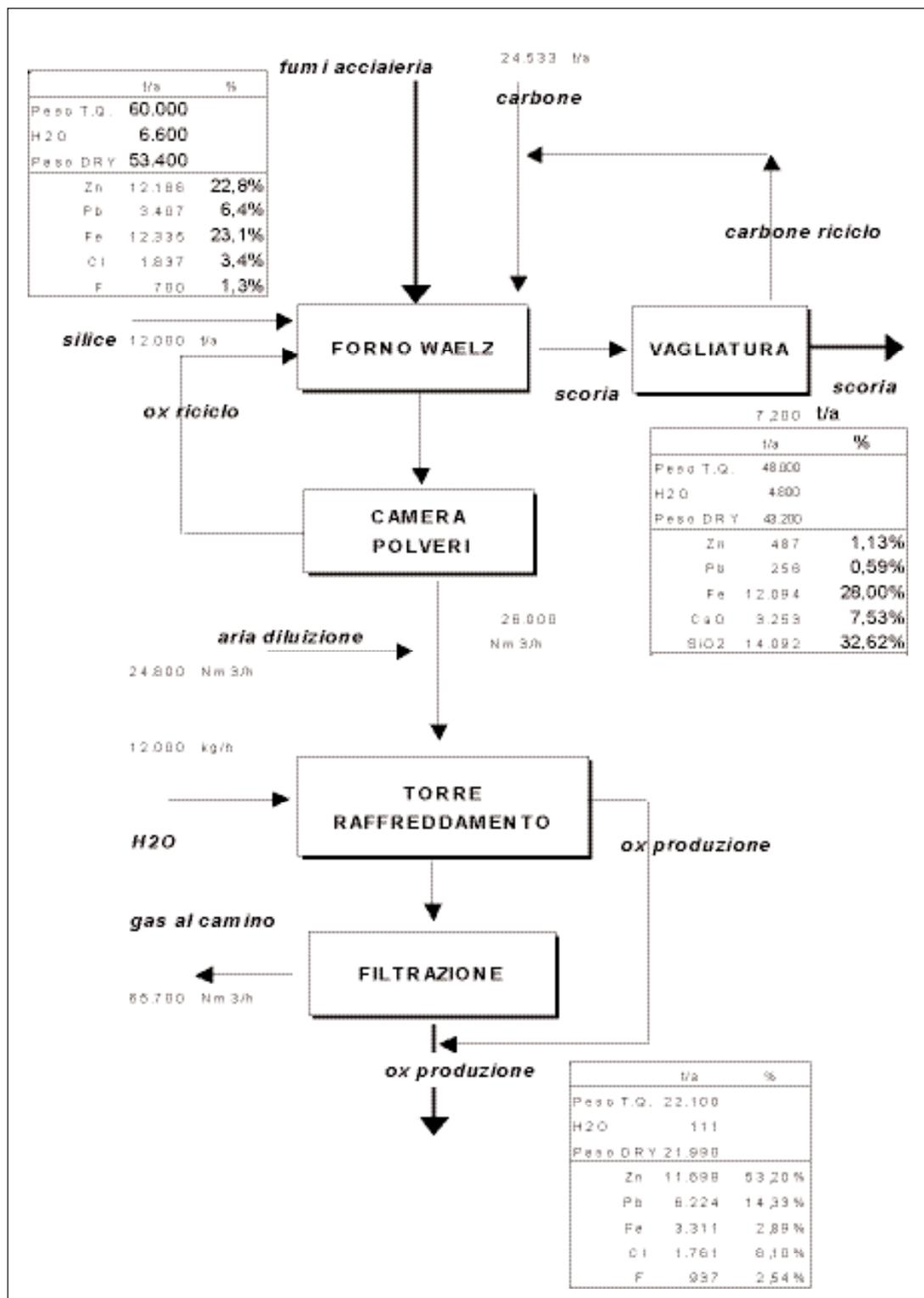


Fig. 5.8

Normalmente la frazione riciclata è pari a circa il 30% del riducente fresco, con un contenuto di carbonio variabile tra il 50% ed il 70%.

Il modulo di basicità della carica viene mantenuto ai valori prefissati mediante aggiunta di sabbia silicea, in ragione del 14-18% della carica. La figura 5.8 presenta un bilancio di materia relativo al trattamento di 60,000 t/a di fumi di acciaieria:

5.1.6 Indici tecnologici

Nella tabella 5.1.2 seguente sono riportati a confronti i vari parametri di marcia relativi all'esercizio del forno Waelz alimentato a fumi di acciaieria:

Tabella 5.1.2

CONFRONTI MARCIA ACIDA - MARCIA BASICA			
		ACIDA	BASICA
Fumi acciaieria (T.Q.)	t/h	11	11
Fondenti			
sabbia	t/h	1.6	
calce	t/h		1.7
Totale	t/h	12.6	12.7
<i>fondenti/fumi</i>		15%	15%
<i>Indice basicità fumi</i>		2.5 - 3.0	2.5 - 3.0
<i>Indice basicità carica</i>		0.3 - 0.5	> 4
coke fresco	t/h	3.4	3.4
coke riciclo	t/h	1.3	
tot coke	t/h	4.7	3.4
<i>coke fresco/carica</i>	kg/ton	270 - 300	220 - 260
<i>coke /carica</i>	kg/ton	350 - 400	220 - 260
Totale carica al forno	t/h	17.3	16.1
% C coke fresco		85%	85%
% C coke riciclo		60%	
C riciclo/C totale		20%	
Scorie (dry)	t/h	8.1	8.6
<i>Scorie/fumi</i>		75 - 80%	80 - 85%
Ox Waelz	t/h	3.9	3.9
<i>Ox Waelz / fumi</i>		330 - 400	330 - 400
<i>Resa Zinco</i>		94 - 98%	92 - 96%
<i>Resa Piombo</i>		> 90%	85 - 90%

Consumi carbone

Il reagente principale e del processo è ovviamente il carbone, solitamente usato nella forma di polverino di coke (un sottoprodotto della vagliatura del coke metallurgico preparato nelle cokerie).

Il polverino di coke deve essere comunque di adatta granulometria, tipicamente come riportato nella seguente tabella 5.1.3.

Tabella 5.1.3

Composizione	
Cfix	86%
Ceneri	12%
Volatili	2%
Granulometria	
20÷10 mm	25% ca.
10÷2 mm	50% ca.
sotto 2 mm	25% ca,

La granulometria sopra indicata è ottimale in quanto è un compromesso tra l'esigenza di avere una buona reattività e allo stesso tempo di non presentare una eccessiva finezza che può causare perdite per trascinamenti nell'ossido.

Come si può notare la marcia acida è caratterizzata da un consumo specifico maggiore di carbone (> 270 kg/ton di carica), mentre il rapporto apparente coke /carica è > 350 kg/ton per effetto del riciclo di parte del coke separato dalla scoria nella carica del forno, procedimento che si rende necessario nel caso della marcia acida al fine di contenere i consumi di coke.

Come già detto a paragrafo 5.1.5. il consumo di coke sfavorevole nella marcia acida è sopportato in vista di ottenere una maggiore resa di volatilizzazione del Piombo, e questo non tanto in vista di un maggiore recupero economico, quanto nell'obiettivo di abbassare il tenore di Pb nella scoria al di sotto dello 0.5% una scoria

5.1.7 Le scorie Waelz

La maggiore criticità dal punto di vista dell'impatto ambientale del processo Waelz è sicuramente rappresentata dalla produzione di scoria.

Il Waelz infatti rientra in quella classe di processi di recupero dei fumi di acciaieria che non recuperano il ferro contenuto nei fumi ma solo lo zinco: tutto il ferro contenuto nei fumi (generalmente compreso tra 25% e 40%) viene perso nella scoria, ove è presente per la maggior parte in forma ossidata, nella scoria inoltre finiscono tutti i fondenti aggiunti nel processo, la parte di inerti quali silice, calce, allumina facenti

parte dei fumi di acciaieria, nonché le ceneri del carbone aggiunto oltre alla parte di carbone non bruciato. In definitiva 1 ton trattata di fumi di acciaieria produce dai 750 agli 850 kg di scorie, come si vede dalla tabella 5.4.1.

In quanto alle caratteristiche della scoria essa non rientra in tipologie che ne consentano la messa a dimora in discariche per inerti.

Il primo problema che si presenta è il tenore di Piombo contenuto (ma non solo):

Caratterizzazione secondo la vecchia normativa (D.P.R. 915/1982, L.n° 475/1988, D.M. 5 settembre 1994 e collegati).

Le scorie Waelz sono caratterizzabili, in base alla delibera del C. I. del 27.07.1984, come rifiuto tossico e nocivo qualora il limite previsto per il Pb (< 0.5%) non sia rispettato.

Le scorie potevano essere inquadrate, in base alle norme tecniche contenute nell'All. 3 al D.M. 5 settembre 1994 (norma 14.1) come "scorie provenienti dall'industria della metallurgia dei metalli non ferrosi", per le quali era prevista come attività di recupero l'impiego nella produzione di conglomerati bituminosi con la condizione però che "il test di cessione rientri nella Tab. A della legge 319/76", condizione mai rispettata dalle scorie Waelz, in quanto i test di cessione con acido acetico, oltre al Pb presentano valori eccedenti i limiti della norma praticamente per tutti i metalli pesanti indicati nella norma stessa (As, Cd, Cr⁺⁶, Cu, Se, Hg).

In altri Paesi della UE il processo con scoria acida è stato adottato negli anni '80 e '90 in base alla asserita capacità di contenere il piombo al disotto del limite del 0.5%, che evidentemente era un limite necessario e sufficiente di per sé per declassificare la scoria Waelz, e consentirne l'uso in ripiene e manufatti stradali.

Il tenore di piombo nella scoria dipende da due fattori:

- La resa di volatilizzazione del Pb contenuto nella carica
- Il tenore di Pb nella carica

Nel grafico seguente è riportato l'andamento del tenore di piombo residuo nella scoria in funzione del tenore di Pb originale contenuto nella carica di fumi di acciaieria, per vari valori della resa di volatilizzazione.

Diciamo subito che i valori della resa di volatilizzazione del Pb nei vari impianti Waelz in esercizio è solitamente intorno all'85%

Il meccanismo di volatilizzazione del piombo è piuttosto complesso: gli ossidi di Pb sono relativamente volatili mentre la temperatura di sublimazione del Pb metallico è praticamente al di fuori delle condizioni medie di temperatura prevalenti nel forno Waelz. Più volatili sono i gli alogenuri di Pb e i solfuri, mentre il solfato tende a dissociarsi in ossido PbO e anidride solforosa. Si può quindi affermare che la volatilizzazione del piombo presenta nella carica di fumi di acciaieria è favorita da:

- condizioni di elevata temperatura
- presenza di zolfo o composti solforati
- presenza di cloruri

Di tali parametri è chiaro che in pratica solo il primo è relativamente modificabile ed

è appunto su di esso che si opera nelle condizioni di marcia acida. In quanto ai cloruri in parte sono già presenti nella carica, come già prima menzionato e non sono certo desiderati in quanto provocano incrostazioni e intasamenti di apparecchiature di raffreddamento, dei tessuti dei filtri a maniche, ed appesantiscono lo stadio di rimozione alogeni (ad umido) sopra ricordato. Non vengono invece aggiunti composti dello zolfo in carica per evidenti motivi di impatto ambientale (sviluppo di SO_2/SO_3).

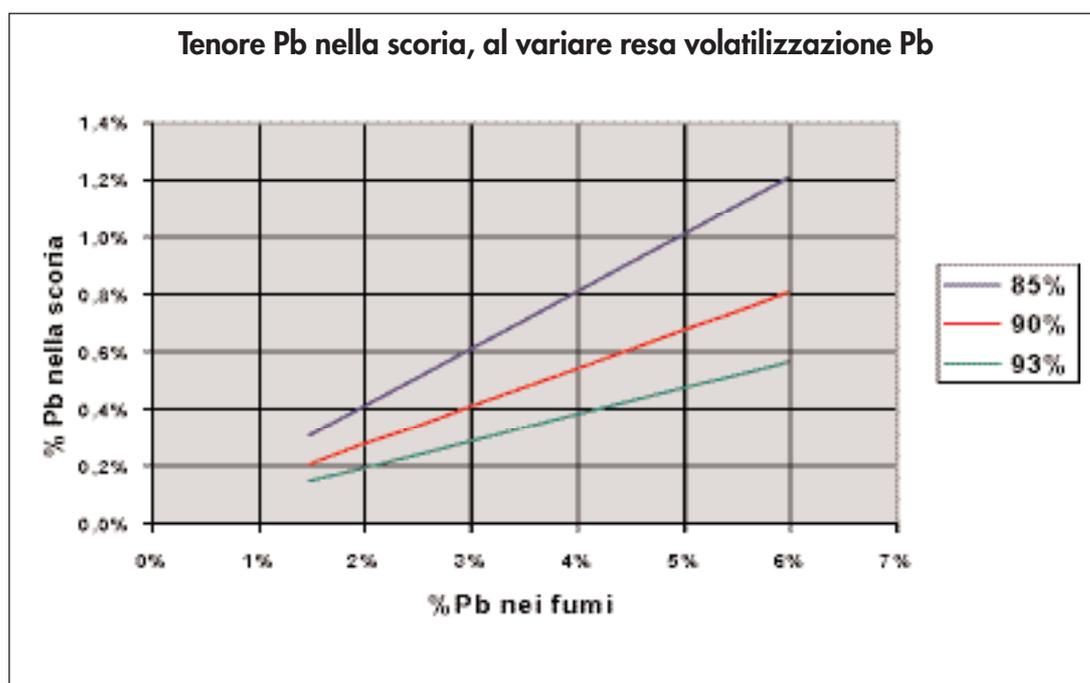


Fig. 5.9

Dal diagramma di figura 5.9 risulta comunque evidente che è di fondamentale importanza il livello raggiunto dal Pb nei fumi di acciaieria in carica al forno, in quanto se si oltrepassa il limite del 4% molto difficilmente si riuscirà ad ottenere un tenore di Pb nella scoria inferiore allo 0.5%, anche praticando la marcia acida e con rese di volatilizzazione superiori al 90%.

Come mostrato nel diagramma 5.5, la situazione in Italia resta estremamente sfavorevole, in quanto almeno l'80% dei fumi di acciaieria conferiti hanno tenori di piombo superiori al 5%.

Tra le possibili cause di tale situazione la nostra Società Texeco, nel contesto di studi relativi alla rete di raccolta delle batterie al piombo esaurite svolti per incarico del COBAT, ha recentemente evidenziato alcune discrepanze tra il gettito atteso di accumulatori al Pb esauriti e i quantitativi effettivamente conferiti al Consorzio obbligatorio, e tra

le possibili ragioni alla base di queste discrepanze, è stata individuata una possibile dispersione della raccolta collegabile al conferimento (improprio) di ex accumulatori auto alle acciaierie, soprattutto inglobati in rottame paccottato, per evidenti motivi di alterazione del peso del rottame ferroso venduto.

Tale ipotesi è appunto confortata anche numericamente dalle quantità di piombo riscontrate nei fumi di acciaieria di cui abbiamo sopra trattato.

Tali valori che eccedono di gran lunga ad esempio i valori medi riscontrati nei fumi di acciaieria trattati in impianti Waelz o altri in U.S.A. o in Giappone, o in altri Paesi U.E. quindi sconsigliano l'adozione della marcia acida al Waelz in quanto, come dimostrato dal grafico 5.9., non darebbe il risultato di un abbassamento del tenore di piombo al di sotto dello 0.5%.

Comunque anche alla luce delle vecchie normative ambientali sopra citate il raggiungimento del tenore dello 0.5% in Pb nelle scorie non sarebbe di per sé una condizione sufficiente alla declassificazione delle scorie Waelz, essendo l'eluato dei test di cessione in ogni caso fuori dei limiti consentiti.

Caratterizzazione secondo la normativa attuale (Dlgs n° 22, e collegati)

- ❖ Nell'elenco dei rifiuti pericolosi (Allegato D al Dlgs n° 22) troviamo nel gruppo 10.05 (Rifiuti della metallurgia termica dello zinco) la voce:
100501 scorie (di prima e seconda fusione)
- ❖ Nel DM 5 febbraio 1998 (rifiuti non pericolosi individuati sottoposti a procedure semplificate di recupero) nell'allegato 1. sub-allegato 1 troviamo la norma tecnica 4.1. che riportiamo qui di seguito:

4.1. Tipologia: scorie provenienti dall'industria della metallurgia dei metalli non ferrosi, ad esclusione di quelle provenienti dalla metallurgia termica del Pb, Al e Zn, scorie dalla produzione del fosforo; scoria Cubilot [060902] [100601] [100602] [100801] [100802] [101003].

4.1.1. Provenienza: industria metallurgica; produzione di fosforo.

4.1.2. Caratteristiche del rifiuto: scorie costituite dall'80-90% di FeO, CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO < 10% S < 15%, Zn < 20%, Pb < 8%, Cu < 1,4%, Cd < 0,25%, As < 0,4%, Cr III < 0,6% sul secco.

4.1.3. Attività di recupero:

- a) impianti di seconda fusione per il recupero dei metalli [R4];
- b) industria metallurgica come correttivo [R4];
- c) produzione conglomerati bituminosi [R5];
- d) cementifici [R5];
- e) industria vetraria [R5];
- f) produzione di conglomerati cementizi [R5];

-
- g) produzione di conglomerati idraulici catalizzati [R5];
h) realizzazione di rilevati e sottofondi stradali (il recupero è subordinato all'esecuzione del test di cessione sul rifiuto tal quale secondo il metodo in allegato 3 al presente decreto) [R5];

4.1.4. Caratteristiche delle materie prime e/o dei prodotti ottenuti:

- a) e b) singoli metalli nelle forme usualmente commercializzate;
c) conglomerati bituminosi nelle forme usualmente commercializzate;
d) cemento nelle forme usualmente commercializzate;
e) vetri nelle forme usualmente commercializzate non per uso alimentare o ospedaliero;
f) conglomerati cementizi nelle forme usualmente commercializzate;
g) conglomerati idraulici catalizzati per pavimentazioni stradali nelle forme usualmente commercializzate.

La norma è formalmente simile alla norma 14.1 ex Allegato 3 al D.M. 5 settembre 1994, in quanto subordina l'impiego delle scorie ad usi stradali ecc. all'esito del test di cessione (in questo caso il test di cessione è quello definito dalla normativa attuale.

A tale proposito possiamo fare due commenti:

- Anche se non abbiamo riscontri diretti è abbastanza improbabile che l'eluato prodotto con l'attuale test di cessione sia a norma
- La stessa dizione della norma lascia molti dubbi sulla possibilità di inserire la scoria Waelz nel campo di applicazione della norma, essendo chiaramente escluse dal campo di applicazione della norma quelle scorie "...provenienti dalla metallurgia termica del Pb, Al e Zn...", e non si fanno distinzioni tra quelle della metallurgia primaria dello zinco (es. scorie Imperial Smelting) e quelle generate da processi di recupero o arricchimento, quali quelle del processo Waelz.

In conclusione non ci sembra che la norma del DM febbraio 1998 sia applicabile al caso in questione.

- ❖ Schema di decreto ministeriale sul recupero agevolato dei rifiuti pericolosi (concordato tra Governo e Conferenza Stato-Regioni il 27 ottobre 1999).

Nella bozza di DM in questione tra le scorie troviamo la norma tecnica 3.3. che riportiamo qui di seguito:

3.3 Tipologia: scorie da metallurgia di Zn e Pb [100501][100401].

3.3.1 Provenienza: industria di produzione di piombo e zinco da minerali primari; metallurgia termica dei metalli non ferrosi.

3.3.2 Caratteristiche del rifiuto e valori limite delle sostanze pericolose: materiale vetroso a matrice silico-alluminose con contenuto di Fe circa 30%, CaO circa 15%, Zn <20%, Pb <8%, Cd <0,25%, Cu <1,4%, As <0,4%, S <3%, Cl <0,05%, Cr^{III} <0,6%.

3.3.3 Attività di recupero: recupero dei metalli in impianti di seconda fusione [R4].

3.3.4 *Caratteristiche delle materie prime e/o dei prodotti ottenuti: metalli nelle forme usualmente commercializzate.*

La caratterizzazione e il settore di provenienza ricalcano le definizioni del rifiuto indicato con il cod. CER 100501, che come abbiamo sopra visto risulta appunto incluso nell'Allegato D (rifiuti pericolosi) al Dlgs n° 22.

La condizione della norma tecnica che non può essere rispettata è l'attività di recupero indicata al punto 3.3.3 della norma, in quanto sarebbe un non senso economico sottoporre ad altri trattamenti termici la scoria Waelz per il recupero di ridottissime quantità di Zn contenuto (meno del 5% solitamente). In via di principio si potrebbe solo ipotizzare un trattamento in un ciclo siderurgico che fosse in grado di recuperare i contenuti di ferro, che coincidono sostanzialmente con quelli contenuti nella carica, essendo abbastanza ridotte le perdite di ferro nell'ossido Waelz. Non si hanno comunque notizie di applicazione di processi siderurgici noti, su scala commerciale, alle scorie Waelz per la il recupero di acciaio o altri intermedi ferrosi.

5.2 GLI IMPIANTI WAEZ EUROPEI

5.2.1 Principali impianti

Le polveri EAF prodotte dalle acciaierie Europee vengono trattate in 4 impianti Waelz:

- Duisburg (B.U.S.)
- Bilbao (ASER)
- Fouquieres L.Lens
- Ponte Nossa (Società Ponte Nossa)
- Freiberg (B.U.S.)

Un'altro Waelz è operato a Porto Vesme nell'impianto Imperial Smelting ex EniRisorse ora di proprietà della Società Glencore, ma non ha mai avuto un rifornimento costante e significativo di fumi di acciaieria, vista anche la lontananza geografica dai centri di produzione, e comunque ha trattato fumi di acciaieria in mix con altri residui, ed inoltre l'impiantistica non è stata adattata allo specifico trattamento di una carica al 100% di fumi di acciaieria.

Insieme alle installazioni Waelz va ricordato l'impianto della Harzer Zink ubicato a Goslar che opera un impianto di tipo CONTOP.

Nelle tabelle 5.5.1 e 5.5.2 sono riportate le principali caratteristiche e i dati di esercizio dei Waelz sopra elencati.

In alcuni grafici (5.10. e 5.11.) sono illustrati i dati più salienti di capacità, rese, consumi degli impianti di maggiore importanza (dati 1995)

La capacità complessiva risultante dai dati 1995 si aggira intorno alle 360,000 t/an-

no, tuttavia secondo stime B.U.S, grazie ad alcuni ampliamenti e debottlenecking la capacità attuale dovrebbe essere salita a circa 500,000 t/a.

Inoltre i conferimenti agli impianti citati assommano nel 1997 a circa 420,000 t/a, da cui si evincerebbe che la capacità dei Waelz saturata per l'85% circa

a) Trattato e prodotti:

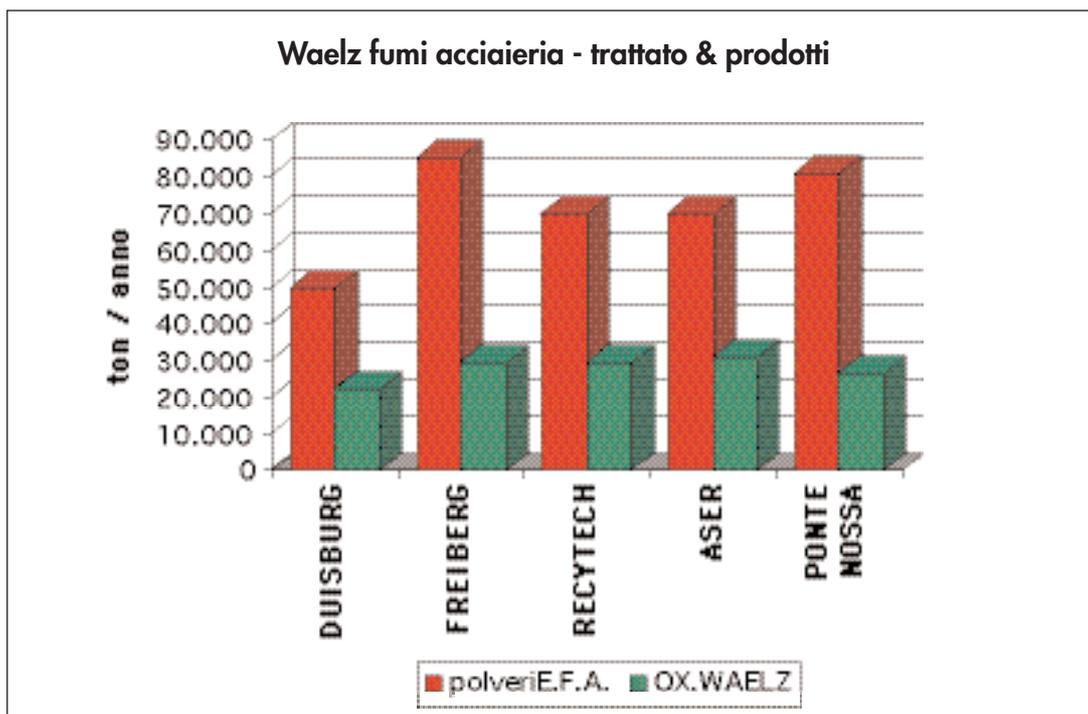


Fig. 5.10

b) Consumi specifici

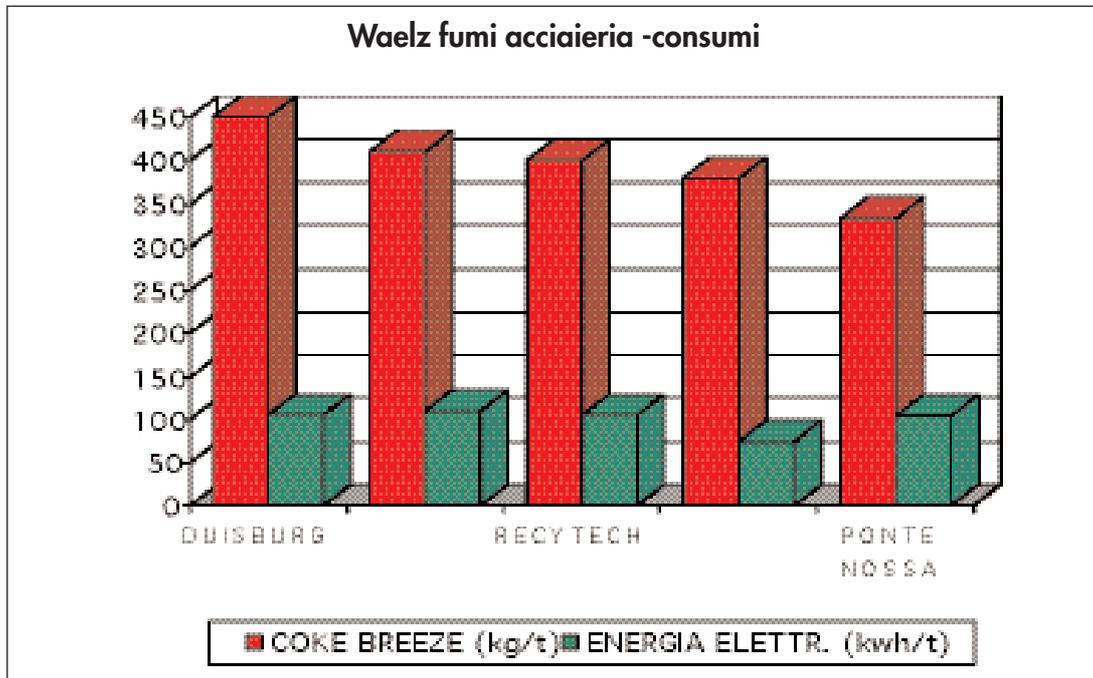


Fig. 5.11

Tabella 5.2.1

PAESE	Italia	Italia	Italia	Germania	Spagna	Francia	Germania
Località	P. Vesme	Ponte Nossa	Duisburg	Bilbao	Fouquieres L.Lens	Freiberg	
Società	Glencore	Soc. P.Nossa	BUS Metall	ASER	Recytech	BUS Zinkrecycling	
Azionisti	100% Glencore	50% BUS 50% altri	100% BUS	66% BUS 34% Indumetal	50% BUS 50% MetalEurop	100% BUS	
N° forni Waelz	2	1	1	1	1	1	1
Capacità max	t/a 160.000	80.000	50.000	70.000	70.000	38.000	
Attuale capacità	80.000	80.000	50.000	70.000	70.000		
Giorni di marcia	315	320	320	320	320	320	
Campagna refratt.	15	12	11	11	11		
Ossido Waelz							
Quantità	t/a 20.000	24.000	22.500	29.300	28.000	12.400	
Lavaggio ossido	no	si	no	no	no	no	
Composizione							
%Zn		65,0%	66,0%	62,0%	54,0%	60,0%	
%Pb		9,0%	8,5%	7,9%	7,5%	9,8%	
%Cl		0,4%	3,2%	4,5%	4,0%	1,0%	
Clienti Ox Waelz	I.S. P. Vesme	I.S. P. Vesme	I.S. Duisburg	I.S. vari	I.S. MetalEurop/vari	I.S. Duisburg	
Trattam.ox Waelz	sinter/bricchett.	sinter/bricchett.	bricch.(I.S.)	bricch.(locale)	bricch.(locale)	lavaggio (locale)	
Scorie							
Tipo di marcia	acida/basica	basica	acida	acida	acida	acida	
Destinazione	discarica	discarica	sottofondi	sottofondi	sottofondi	sottofondi	
Composizione							
%Zn	2,0%	1,0%					
%Pb	1,0%	1,5%					

Tabella 5.2.2

DATI IMPIANTO							
Località		P.Vesme	Ponte Nossa	Duisburg	Bibao	Fouquieres L.Lens	Freiberg
Forno Waelz							
Lunghezza		70	60	41	50	49	38
Diametro int.		4	3.6	3.1	3.1	3.1	2.5
Abbatim. Ox Waelz		bag-filter	bag-filter	electrofilto	electrofilto	bag-filter	bag-filter
Indici consumo							
Coke (polverino)	kg/t EAF			460	340	400	340
Antracite	kg/t EAF	300	340				
Energia elettrica	kwh/t EAF	48	105	105	85	109	95
Gas	Nm3/t EAF		12		130 therm.	20	33
Olio combustibile	kg/t EAF	10		1	1.5		
H2O industriale	lt EAF	25	3400	1000	1500	800	2000
Sabbia (silice)	kg/t EAF			200	250	180	
Calce/calcare	kg/t EAF	200	170				
Manodopera	N°	42	47	43	45	45	52

5.2.2 Scenario Europeo – Limiti di capacità

In questo paragrafo esaminiamo se il sistema integrato Waelx + Imperial Smelting Europeo ha una capacità sufficiente a smaltire il gettito di fumi di acciaierie elettriche ubicate nella U.E.

Ricordiamo che nella U.E. sono operativi 4 impianti Imperial Smelting:

- Avonmouth (U.K.)
- Noyelles Godault (Francia)
- Porto Vesme (Italia)
- Duisburg (Germania)

La capacità complessiva di questi impianti (ottimizzata) è valutabile pari a 337,000 t/a di zinco, ed è distribuita secondo il grafico di figura 5.12.

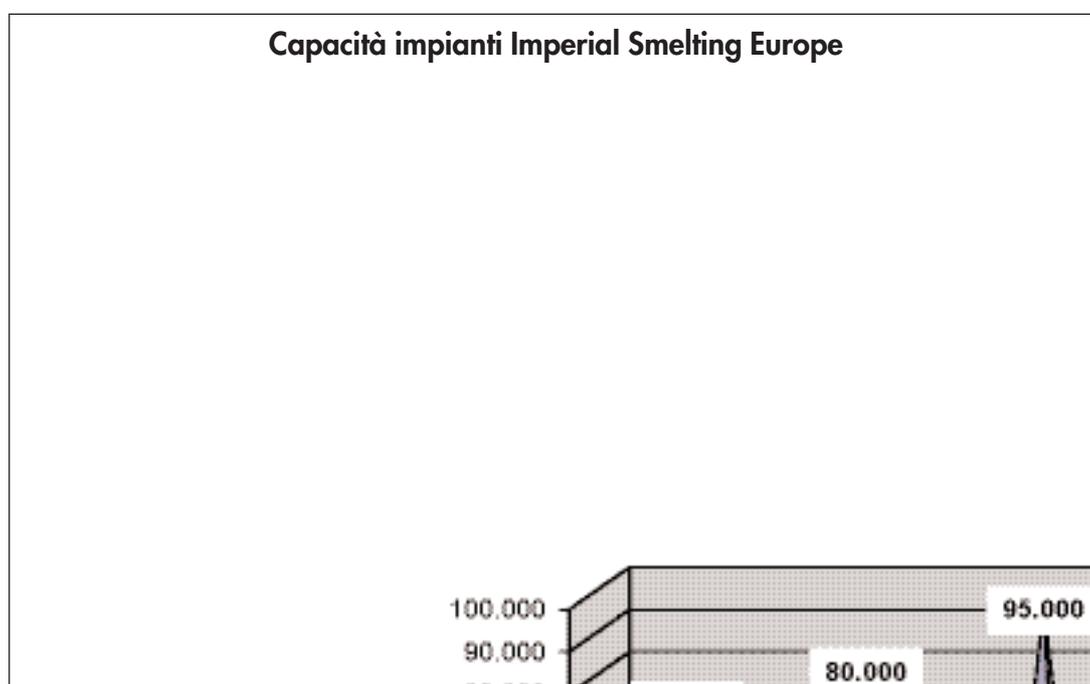


Fig. 5.12

Lo schema 4.7.2 (vedi paragrafo 4.7.2.) riporta il flusso di materiali fra il ciclo Waelz e l'Imperial Smelting che avviene essenzialmente attraverso l'impianto di bricchettatura che ha la funzione primaria di agglomerare in forma meccanicamente resistente gli ossidi Waelz prima della carica al forno Imperial Smelting.

Abbiamo inoltre ricordato in vari punti e in particolare al par. 4.7.2. che la immissione di bricchette al forno I.S. è limitata da problemi al condensatore zinco: oltre il 20%

si ha un rapido decadimento della resa di condensazione ed è preferibile non superare il 10%.

Abbiamo verificato con bilanci di materia se il sistema dei 4 I.S. Europei sia compatibile con la quantità di ossidi generata dal trattamento al Waelz dei fumi di acciaieria, introducendo anche ipotesi piuttosto ottimistiche quali:

- Il quantitativo di bricchette in alimentazione al forno sia mediamente pari al 18% (almeno il 2% rispetto alla disponibilità totale deve essere riservato a ricicli interni di impianto)
- Che tutti gli impianti I.S. siano dotati di impianti di bricchettatura, e di adeguata capacità (il che non è vero attualmente)
- Che una quantità aggiuntiva di ossidi Waelz sia immessa nel ciclo I.S. attraverso l'impianto sinter in ragione dell'8%, procedura che richiede una non semplice condotta della macchina sinter (l'equivalente del forno di arrostimento in letto fluido degli impianti elettrolitici).

Il bilancio complessivo del sistema in tali condizioni ideali è riportato nel grafico seguente di figura 5.13, dal quale si evince che la massimo gettito di fumi di acciaieria assorbibile dal sistema Waelz + I.S. in Europa è pari a 375,000 t/a di polveri EAF:

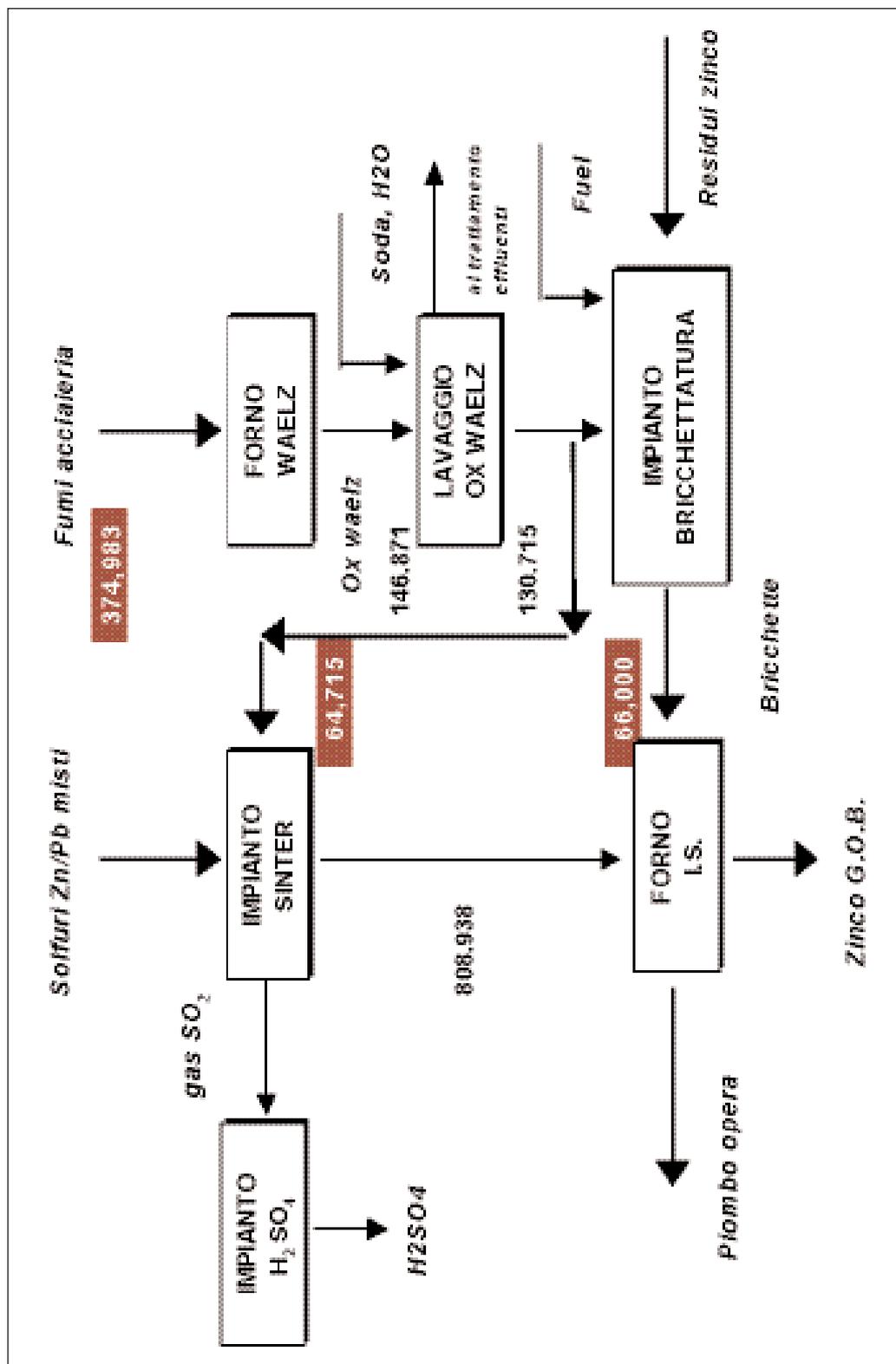


Fig. 5.13

Il gettito di fumi di acciaieria Europeo ad oggi stimato è pari a circa 670,000 t/a (dato 1997) e si prevede che nel 2007 arriverà a 730,000 t/a, essendo le provenienze dai vari Paesi Europei distribuite secondo quanto riportato in figura 5.14.

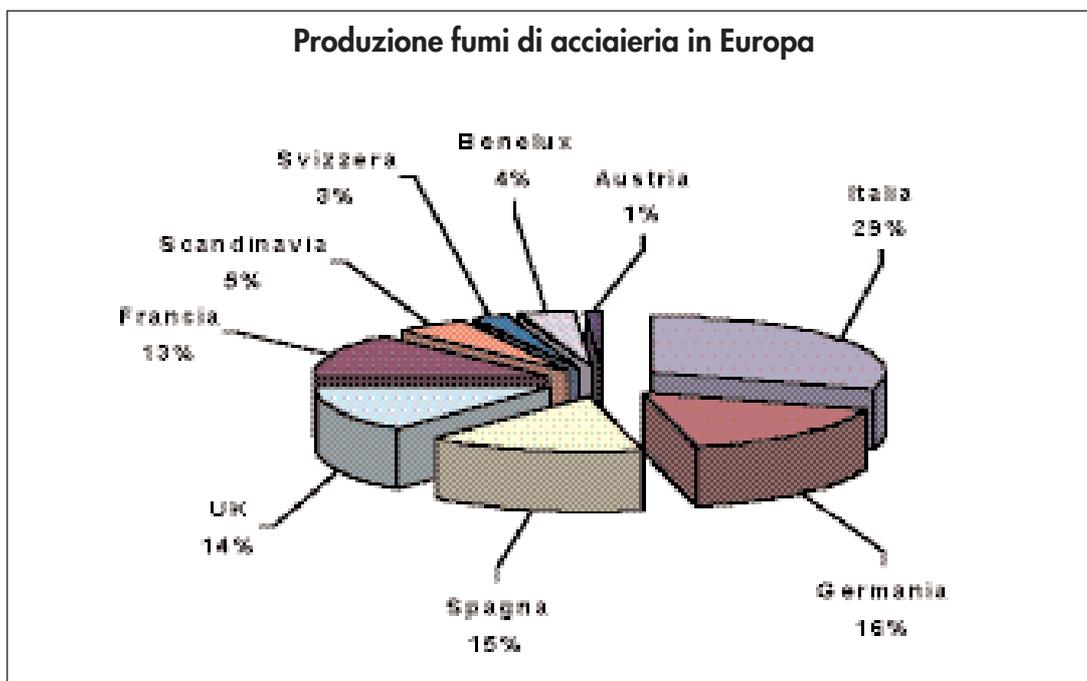


Fig. 5.14

Possiamo quindi così riepilogare il bilancio dei vari flussi:

gettito attuale fumi di acciaieria stimato	670.000
fumi acciaieria conferiti e trattati al Waelz	420.000
capacità stimata impianti Waelz	505.000
capacità stimata totale di trattamento ossidi in impianti I.S.	131.000
fumi acciaieria equivalenti	375.000
Deficit impianti Waelz	-165.000
Deficit impianti I.S.	-295.000

da cui si vede che già oggi il sistema non è auto sufficiente, manifestandosi un collo di bottiglia nella capacità degli impianti I.S., con conferimenti pari a 420,000 t/a, che diventerebbe assai più evidente qualora i fumi conferiti si approssimassero al gettito stimato di 670,000 t/a.

