



ReZinCo: INNOVAZIONE NEL RICICLO POLVERI FEA

Il progetto ReZinCo, acronimo inglese di “Riciclo di Zinco come Coating”, punta a valorizzare un rifiuto pericoloso, ricco in Zn, derivante dai forni elettrici ad arco (FEA) impiegati nelle acciaierie, proponendo un’innovazione tecnologica e di prodotto nel campo della galvanica. In quest’ottica, il progetto prevede un ciclo integrato che partendo da rottami di acciaio galvanizzato produce direttamente nuovo acciaio galvanizzato (economia rigenerativa).

Il progetto *ReZinCo*, finanziato con uno dei tre “*Reaxys-SCI Small Research Grants*” erogati da Elsevier e Società Chimica Italiana, nasce per soddisfare un’esigenza di uno dei settori produttivi più importanti nel nostro Paese: la siderurgia. Due sono gli obiettivi prefissati: proporre un processo circolare integrato per il riutilizzo dello zinco derivante da rifiuti siderurgici offrendo, nel qual tempo, un’innovazione tecnologica e di prodotto mediante l’impiego di un processo elettrochimico non convenzionale.

Un processo circolare integrato

Il primo dei due obiettivi si allinea perfettamente con le politiche dell’UE rivolte ad aumentare la sostenibilità del processo di sviluppo (Agenda 2030) favorendo cicli virtuosi rivolti al riciclo di sottopro-

dotti, rifiuti e scarti, per preservare le risorse primarie. Nella fattispecie, *ReZinCo* vuole dimostrare la fattibilità (su scala laboratoriale) dell’utilizzo di una soluzione acquosa, riveniente da un trattamento idrometallurgico (lisciviazione) di rifiuti siderurgici ricchi in Zn, per alimentare *direttamente* un innovativo processo di galvanizzazione (Fig. 1).

La produzione di acciaio secondario impiega forni elettrici ad arco (FEA) per fondere i rottami di acciaio (anche zincato), ovvero prodotti giunti a fine vita. Per ogni tonnellata (t) di acciaio prodotto, si producono 10-20 kg di polveri ricche in Fe e Zn (oltre a tracce di altri metalli pesanti) che costituiscono un rifiuto industriale pericoloso, con alti costi per l’inertizzazione [1]. Con una produzione annua mondiale di acciaio secondario di 400 Mt, significa disporre di 4-8 Mt di polveri da FEA [2]. In questo settore, l’Italia gioca un ruolo di primo piano con 24 Mt/anno di acciaio (2017), attestandosi al 10° e 2° posto su scala mondiale ed europea, rispettivamente [3].

Considerando il costo dello zinco (ca. 2800 \$/t) e il tenore di Zn nelle polveri (15-35% p/p [1, 4]), si capisce perché ad oggi già circa il 50% di questo rifiuto è sottoposto a processi di recupero [2] che producono un semilavorato (Zn metallo o un suo derivato, Fig. 2) che deve essere ulteriormen-

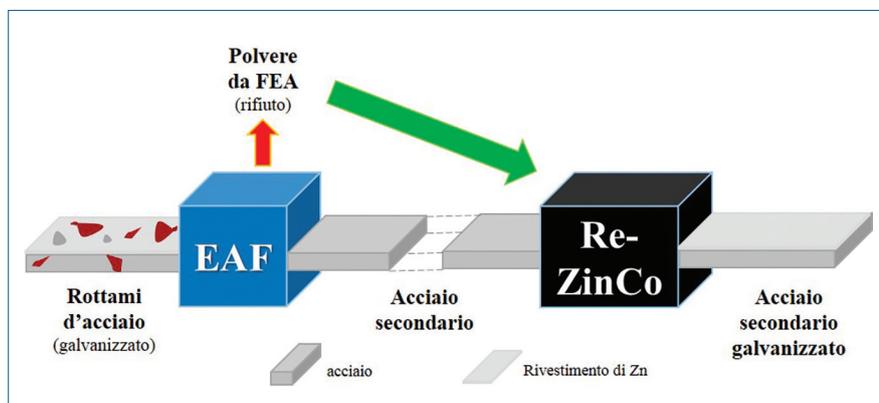


Fig. 1 - Rappresentazione grafica del progetto *ReZinCo - Recycling of Zinc as Coating*

Mirko Magni è risultato vincitore del *Reaxys-SCI Small Research Grants 2020*, iniziativa promossa da Società Chimica Italiana ed Elsevier.



Fig. 2 - Filiera del recupero di Zn dalle polveri rivenienti dai forni elettrici ad arco impiegati nella produzione di acciaio secondario. Confronto fra l'attuale filiera "indiretta" e quella "diretta" proposta da ReZinCo

te trattato per adempiere all'uso finale (principalmente galvanizzazione [5]). Quindi, nel contesto attuale, nessun processo di recupero dello zinco è integrato con il principale processo a valle che lo impiega, aspetto che comporta passaggi intermedi lungo la filiera siderurgica e galvanica, con aumento dei costi e delle emissioni inquinanti.

ReZinCo si prefigge la sfida di migliorare l'attuale filiera sidero-galvanica, recuperando lo zinco dalle polveri FEA sotto forma di soluzione di lisciviazione da impiegare *direttamente* nella zincatura dell'acciaio (Fig. 2). In questo modo si genererebbe un doppio ciclo virtuoso che integra il processo di produzione di acciaio secondario con quello del riciclo di zinco, favorendo la creazione di un processo idealmente chiuso in cui il prodotto finale (acciaio galvanizzato) è il medesimo prodotto che, giunto a fine vita (rottame), alimenta il processo stesso di riciclaggio sia dell'acciaio che dello zinco (Fig. 1).

Un'innovazione tecnologica e di prodotto

La seconda sfida di ReZinCo, intimamente legata con la precedente, è di apportare un'innovazione tecnologica nel campo della zincatura, declinata sia in termini di processo che di prodotto.

La zincatura consiste nel ricoprire un manufatto (spesso acciaio al carbonio) con uno strato compatto di zinco al fine di aumentarne la vita utile, riducendo la velocità di corrosione che, inevitabilmente, agisce sulla lega ferrosa. Lo zinco è il materiale di elezione, agendo simultaneamente su due fronti: i) protezione catodica, ossidandosi preferenzialmente, dal momento che $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 < E_{Fe^{2+}/Fe}^0$; ii) barriera fisica, impedendo il contatto diretto fra l'acciaio e l'ambiente grazie alla coesione e ade-

sione del deposito stesso.

L'industria attualmente offre diversi processi di zincatura, ognuno ottimale per specifici substrati e/o applicazioni [6].

Fra questi, la zincatura per immersione a caldo e per elettrodeposizione hanno un ruolo di rilievo. Nel primo caso (*hot dipping*), il campione da rivestire viene immerso in un bagno di zinco fuso (~450 °C), mentre nel secondo (*electroplating*) si impiegano

soluzioni di zinco. Dall'*hot dipping* si ottiene uno strato spesso anche qualche centinaio di micrometri caratterizzato da un'alternanza di fasi intermetalliche Fe-Zn, più ricche in Zn allontanandosi dal substrato. La deposizione elettrolitica porta, invece, ad un deposito di poche decine di micrometri di puro zinco. Il diverso trattamento influenza la durata del deposito, le sue caratteristiche meccaniche e chimiche, nonché l'aspetto superficiale [6]. Partendo da promettenti dati preliminari [7, 8], ReZinCo si propone di studiare la fattibilità dell'elettrodeposizione mediante elettrolisi a plasma catodico (CPE, *Cathodic Plasma Electrolysis*) per la produzione di una nuova tipologia di acciaio galvanizzato che potrebbe combinare in un unico prodotto i vantaggi che ad oggi sono, come visto, appannaggio di prodotti distinti, aprendo così una fascia di mercato completamente nuova, intermedia fra quelle attualmente disponibili.

Elettrolisi a plasma catodico

CPE è un processo elettrochimico che rappresenta il cugino meno noto dell'analogo processo anodico *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO), impiegato industrialmente per la crescita di film di ossidi [9]. Seppur a pressione e temperatura ambiente, l'applicazione di una tensione di cella sufficientemente elevata (ca. 100 V) comporta la formazione, all'interfaccia catodo|soluzione, di uno strato di gas ionizzato (plasma), costituito da idrogeno e solvente vaporizzato [10] (video V1-V3). Lo strato di plasma così formato rende possibile una parziale fusione della superficie dell'elettrodo (Fig. 3a,b) e/o del materiale depositato, aumentandone l'adesione. Allo stesso tempo, la continua formazione ed

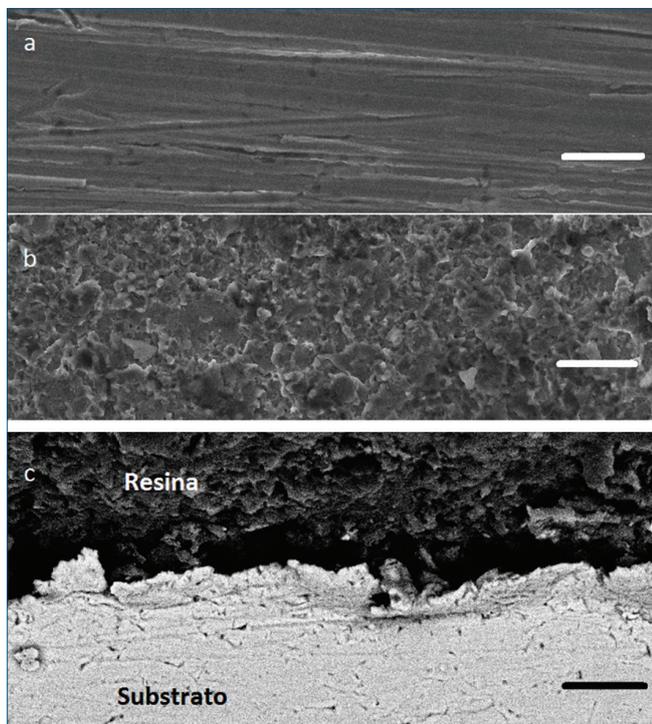
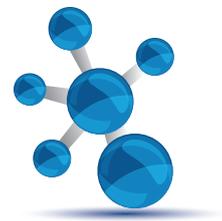


Fig. 3 - Micrografie SEM (SE) della superficie del substrato prima (a) e dopo 20 s di pulizia con CPE (b). (c): micrografia (BSE) della sezione di (b). Marker=10 μm

esplosione delle bolle di gas ionizzato, comporta una pulizia superficiale del campione con formazione di morfologie atte ad aumentare l'ancoraggio del rivestimento (Fig. 3b,c).

Parte integrante del progetto sarà studiare anche l'efficacia del CPE condotto in soluzioni prive di zinco (ma compatibili con la lisciviazione delle polveri da FEA) in sostituzione ai trattamenti di decapaggio tradizionali che impiegano acidi forti concentrati, con un importante risvolto ambientale e sulla sicurezza.

Ringraziamenti

Si ringraziano SIAT - Società Italiana Acciai Trafilati Spa (Gemona, UD) ed Engitec Technologies Spa (Novate Milanese, MI) per il supporto economico fornitoci nella fase iniziale del presente progetto. Si ringrazia BC Dynamics (Milano), nella figura di Stefano Conti, per il supporto tecnico nello sviluppo di parte della strumentazione utilizzata. Si ringrazia, infine, il Prof. Stefano Trasatti (Dip. Scienze e Politiche Ambientali, UniMi) per il supporto, gli spazi e la strumentazione.

Materiale supplementare

Ai seguenti link sono disponibili dei video registrati presso i nostri laboratori di ricerca, incentrati su CPE:

- **V1**: effetto del potenziale sul regime di funzionamento della cella elettrolitica;
- **V2**: suoni caratteristici dei diversi regimi dell'elettrolisi;
- **V3**: *slow-motion* dell'innesco del plasma elettrolitico all'interfaccia catodo/elettrolita.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.J.W. Keglevich de Buzina *et al.*, *J. Mater. Res. Technol.*, 2017, **6**, 194.
- [2] **Sustainability in Action: Recovery of Zinc from EAF Dust in the Steel Industry**
- [3] International Trade Administration of Department of Commerce - USA, Steel Exports Report: Italy, November 2018.
- [4] P. Palimaka *et al.*, *Metals*, 2018, **8**, 547.
- [5] **End Uses of Zinc**
- [6] **Zinc Coatings A Comparative Analysis of Process and Performance Characteristics**
- [7] M. Magni *et al.*, *Wire Journal International*, 2020, **53**, 70.
- [8] A. Radaelli, Cathodic Plasma Electrolysis for Cleaning and Galvanizing of Iron-Based Alloys, Master Thesis in Industrial Chemistry, a.y. 2019-20.
- [9] A.L. Yerokhin *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 1999, **122**, 73.
- [10] E.I. Meletis *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 2002, **150**, 246.

ReZinCo: Innovation in Recycling EAF Dust

The project *ReZinCo*, standing for "Recycling of Zinc as Coating", aims to enhance a hazardous Zn-rich waste resulting by electric arc furnaces (EAFs) of steel making industry by proposing a technological and product innovation in galvanizing. In doing so, the project provides an integrated cycle that, fed with galvanized scrap, produces directly new finished galvanized steel products (complying with regenerative economy).