

# Stato dell'arte sulle tecniche industriali per il recupero dei fanghi di decapaggio nel processo degli acciai inossidabili

a cura di: C. Tirasso, C. Rocchi, K. Brunelli

Nel processo di produzione degli acciai inossidabili, il decapaggio è un passaggio fondamentale per la rimozione della scaglia di ossido che si forma sulla superficie del materiale a seguito del precedente trattamento di ricottura. Con la progressiva dissoluzione della scaglia, il contenuto di metalli disciolti all'interno del bagno decapante aumenta: questo può diminuire l'efficienza della soluzione impiegata rendendo necessario scaricarla ad intervalli di tempo stabiliti. Questo step produttivo è inevitabilmente associato alla generazione di sottoprodotti inquinanti di natura solida, liquida o gassosa. Quindi, a causa della loro formulazione complessa e dannosa, è fondamentale valutarne l'impatto ambientale.

Negli ultimi anni, la comunità scientifica ha sviluppato nuove tecnologie per il recupero della frazione metallica (solida, sotto forma di fanghi) e/o acida (liquida) dalle soluzioni industriali esauste di decapaggio con l'intento di garantire un risparmio economico e di promuovere una produzione sostenibile dal punto di vista ambientale.

Ad oggi vengono applicati diversi metodi di recupero che sfruttano tecniche di separazione sia chimica che fisica e che possono essere divisi in due gruppi: alcune tecniche recuperano solo la frazione acida, altre sia la frazione acida che metallica.

In questo articolo, verranno descritte le seguenti tematiche: la formazione dei fanghi di decapaggio e le loro proprietà chimico-fisiche insieme alle tecniche di recupero attualmente impiegate per il recupero della frazione metallica dai fanghi di decapaggio.

## INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili sono impiegati in diverse applicazioni: nel settore chimico e farmaceutico, in campo edile e immobiliare, alimentare, dell'elettrodomestico e per ogni utilizzo che richiede un'elevata resistenza a corrosione e specifiche qualità estetiche [1].

Il cromo presente negli acciai inossidabili garantisce la formazione di uno strato passivo aderente che protegge la superficie del materiale. Generalmente è formato dalla specie chimica  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con uno spessore di circa 2 nm [2]. Lo strato passivo può essere fisicamente danneggiato a seguito di trattamenti di riscaldamento e di raffreddamento che caratterizzano il processo di produzione degli acciai inossidabili. Questi ultimi assicurano che il materiale incrudito recuperi un'idonea microstruttura [3] con relative caratteristiche meccaniche. Nel corso di questi processi, si formano uno o più strati di ossidi definiti come "scaglia di ossido" il cui spessore non supera i 500-600 nm [4]. Gli

### Chiara Tirasso, Claudia Rocchi

Acciai Speciali Terni (AST)  
chiara.tirasso@acciaitermi.it  
claudia.rocchi@acciaitermi.it

### Katya Brunelli

Università di Padova  
katya.brunelli@unipd.it

elementi costituenti sono legati al tipo di materiale prodotto e alla diffusione dei suoi elementi di lega attraverso la matrice di base. Nello specifico, la diffusione è influenzata dalle condizioni di ricottura (tempo, temperatura e atmosfera). Per esempio, acciai con un contenuto di Cr oltre il 13% hanno una scaglia formata da  $Cr_2O_3$ ,  $(Cr,Fe)_2O_3$  o nel composto più ricco in Cr  $(Cr, Fe, Mn)_3O_4$  con uno strato esterno di  $Fe_2O_3$  [5].

Quindi, a seguito del processo di ricottura, è necessario rimuovere la scaglia di ossido per ottenere una superficie uniforme ed omogenea.

La rimozione della stessa avviene mediante due step produttivi: il decapaggio meccanico e il decapaggio chimico. Questi ultimi vengono impiegati congiuntamente o meno a seconda della finitura superficiale del materiale. Dopo la laminazione a caldo e il successivo trattamento di ricottura, l'acciaio inossidabile è decapato sia meccanicamente che chimicamente. Questi due passaggi sono sequenziali. Invece, a seguito della laminazione a freddo e del successivo trattamento di ricottura, è previsto solo il decapaggio chimico [6].

Il decapaggio meccanico agisce sugli strati di ossido superficiali. Il decapaggio chimico invece, sfruttando soluzioni chimiche decapanti, lavora sulla matrice dell'acciaio inossidabile a diretto contatto con lo strato decromizzato situato all'interfaccia matrice-ossido che si forma nella fase precedente di ricottura.

Il decapaggio chimico impiega soluzioni acide concentrate che progressivamente si esauriscono con la formazione di sottoprodotti di scarto. Questo comporta una diminuzione significativa della velocità del processo di decapaggio.

Per questo motivo, le soluzioni decapanti necessitano di costanti aggiunte di reagenti freschi per garantire la stessa efficienza all'interno del processo. Si ha inoltre un progressivo aumento di scarti che vengono prodotti sotto forma di sali, ossidi di metalli e soluzioni acide esauste. Anche se a basse concentrazioni, questi componenti sono altamente corrosivi e inquinanti se rilasciati nell'am-

biente [7].

Le applicazioni industriali sviluppate per rendere il processo di decapaggio più eco-sostenibile sono principalmente focalizzate sul recupero degli acidi a partire dalla frazione liquida delle soluzioni esauste di decapaggio. Invece, la frazione solida presente, definita come "fango", viene categorizzata come uno scarto con poche possibilità di riciclo nonostante contenga metalli di un certo valore da un punto di vista economico.

Questo perché vi è una difficoltà di fondo nel selezionare una tecnica di rigenerazione "completa" essendoci diversi elementi costituenti, ciascuno nel proprio stato di ossidazione. Inoltre, possono essere trovati residui di altri componenti presenti nel bagno decapante come inibitori di corrosione, surfattanti e stabilizzatori che aumentano il livello di difficoltà in termini di un recupero efficiente degli elementi desiderati.

Generalmente viene impiegato il metodo della neutralizzazione da cui si ottengono sali che vengono opportunamente stoccati in apposite discariche collocate in prossimità del sito industriale. Questo anche se gli scarti in questione potrebbero essere una risorsa dal momento che contengono elementi metallici che potrebbero essere recuperati affinché vengano reintrodotti nel ciclo di produzione degli acciai inossidabili.

## **FORMAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI FANGHI DI DECAPAGGIO**

Analizzando il processo di decapaggio industriale degli acciai inossidabili, ci sono due diversi passaggi in cui si generano fanghi da cui possono essere recuperati elementi da re-impiegare nel ciclo di produzione [8]:

(1) Il processo che avviene all'interno delle vasche di decapaggio con l'utilizzo di miscele di soluzioni acide. Da questo si ottengono principalmente metalli e i relativi ossidi provenienti dalla scaglia presente sulla superficie del materiale.

(2) Il processo che coinvolge gli impianti per il trattamento delle acque reflue dove vengono gestite due tipologie di sottoprodotti: le soluzioni acide esauste (se la frazione acida non è stata precedentemente già

trattata con una specifica tecnologia di recupero) e le acque acidule. Dagli impianti in questione si ottengono gli idrossidi dei metalli presenti nella soluzione decapante esausta e ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Nel processo descritto al punto (1), il decapaggio chimico lavora sull'acciaio inossidabile tramite l'utilizzo di soluzioni acide costituite da acido nitrico  $\text{HNO}_3$  e acido fluoridrico HF [9]. Alcuni impianti di decapaggio invece utilizzano una soluzione ecologica definita "nitric free" poiché esente da acido nitrico. È una miscela contenente acido solforico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , acido fluoridrico HF e perossido di idrogeno  $\text{H}_2\text{O}_2$  [10].

Negli ultimi anni è stato suggerito anche l'impiego dell'acido cloridrico HCl in sostituzione all'acido solforico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  poiché garantirebbe una migliore superficie del materiale trattato [11]. Anche per la fase relativa alla descagliatura chimica che si verifica precedentemente al decapaggio chimico, i reagenti chimici impiegati sono il solfato di sodio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o l'acido solforico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [12], [13] che a loro volta, internamente al processo, generano pro-

dotti di scarto.

I componenti solidi che si ottengono dalla reazione chimica tra le soluzioni acide impiegate e gli elementi di lega (come Fe, Cr e Ni) della matrice dell'acciaio inossidabile vanno rimossi dal bagno decapante.

Questi ultimi vengono confluiti con i reflui (soluzioni acide esauste e acque acidule) provenienti dal processo descritto al punto (2). Gli scarti in questione vengono generalmente trattati attraverso più fasi sequenziali: processo di neutralizzazione, di riduzione chimica e di precipitazione. Lo step relativo alla riduzione è fondamentale quando dalla reazione tra la soluzione e il materiale si ottiene come prodotto lo ione  $\text{Cr}^{6+}$ . Vista la sua natura potenzialmente dannosa, deve necessariamente essere ridotto a ione  $\text{Cr}^{3+}$  perché risulti inoffensivo. Il successivo trattamento di precipitazione viene condotto usando componenti come la calce [14]. I sedimenti formati vengono ulteriormente disidratati e pressati per ottenere le così dette "sludge cakes" (Figura 1).



**Fig.1** - campioni di fanghi di decapaggio [15], [14].

Sono stati condotti numerosi studi con l'intento di caratterizzare i fanghi di decapaggio sia da un punto di vista chimico che fisico [16] [17] [18].

In generale, i fanghi hanno un colore che varia dal giallo al marrone scuro a seconda della loro composizione e dal loro livello di idratazione [12]. I componenti chimici costituenti sono a base di ferro, cromo, nichel, calcio, fluorina, zolfo e ossigeno. Alcuni, contenenti i primi tre elementi suddetti, esistono sotto forma di fasi amorfe mentre altri, come il fluoruro di calcio  $\text{CaF}_2$ , il solfato di calcio  $\text{CaSO}_4$ , l'ossido di cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e lo spinello a base di ferro e cro-

mo  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , esistono sotto forma di fase cristallina [19]. Queste ultime due tipologie di ossido si dissolvono difficilmente nel mix decapante di acido nitrico-fluoridrico. Questo significa che la scaglia sulla superficie dell'acciaio inossidabile rimane nel bagno decapante come frazione solida accumulandosi sotto forma di fango [20]. Sono presenti anche piccole particelle di  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CrF}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  [15]. Alcuni componenti come  $\text{CaF}_2$  e  $\text{CaSO}_4$  non si trovano all'interno della scaglia di ossido del materiale ma si formano durante il processo di neutralizzazione e di riduzione.

Nella seguente tabella (Tabella 1) sono riportate alcune composizioni di fanghi di decapaggio provenienti da un processo di decapaggio che impiega solfato di sodio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e acido fluoridrico HF con acido nitrico  $\text{HNO}_3$ . La so-

luzione acida esausta è stata trattata con calce nella fase di neutralizzazione.

**Tab.1** - composizioni chimiche di alcuni fanghi di decapaggio in peso % [19].

Samples	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	NiO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{CaF}_2$	$\text{CaSO}_4$	$\text{SiO}_2$	MgO	MnO	$\text{MoO}_3$
1	11.5	3.0	25.8	7.3	47.5	3.0	1.8	0.7		0.3
2	6.0	3.4	28.0	11.0	51.0	0.5	1.9	0.5		0.3
3	7.1	3.1	31.0	5.4	34.0	11.4	2.5	0.7	0.61	
4	5.07	3.18	17.5	7.95	42.7	8.50	1.15	0.92	0.45	0.24

Per quanto riguarda la dimensione delle unità costituenti (particelle), al momento della formazione del fango sono più piccole ma, con il passare del tempo, i fanghi tendono a coalescere all'interno del bagno decapante generando così agglomerati massivi più grandi [20]

I fanghi elencati nella tabella di cui sopra, appaiono sotto forma di massa solida compattata. Il materiale costituente è caratterizzato da una grana fine con una dimensione delle particelle in media di circa  $3.7 \mu\text{m}$  con il 90% delle particelle di dimensioni minori di  $12 \mu\text{m}$ . La densità del "bulk" e il relativo pH equivalgono rispettivamente a  $1.18 \text{ g/cm}^3$  and 10.02 [19].

### TECNICHE PER IL RECUPERO DEI METALLI

Le attività di ricerca che sono focalizzate sul recupero dei metalli dai fanghi di decapaggio si basano sulle seguenti strategie. La prima equivale alla caratterizzazione del fango in termini di contenuto dei metalli: questo è fondamentale per capire la "best practice" che può essere adottata valutando tutti gli aspetti tecnici, ambientali ed economici. È anche importante capire il frazionamento dei metalli pesanti nelle varie fasi di processo di formazione del fango per selezionare una opportuna procedura di trattamento o di recupero del metallo stesso. La seconda è relativa al controllo della sorgente, ed è la via più diretta per minimizzare a valle il quantitativo dei fanghi di decapaggio o per ottimizzarne le caratteristiche perché incontrino i requisiti previsti dalla tecnica di recupero scelta. Una terza strategia è il riciclo di alcuni componenti dei fanghi economicamente validi che possono essere impiegati nuovamente negli impianti di produzione come materia prima [19].

Relativamente all'ultimo punto, le tecniche più ampia-

mente utilizzate per il recupero dei metalli su scala industriale sono la riduzione dei componenti del fango e l'estrazione dei metalli. Con la prima, si ri-ottengono gli elementi nello stato di interesse attraverso processi pirometallurgici o il recupero diretto. Con la seconda, si utilizzano i processi idrometallurgici [21].

### METODI PIROMETALLURGICI

I processi pirometallurgici impiegano il calore per fondere i componenti dello scarto: si procede con l'incenerimento e il "roasting" ad alta temperatura, utilizzando gas e forni ad arco specifici [22]. Molte delle metodologie di seguito elencate sono applicate nel panorama industriale:

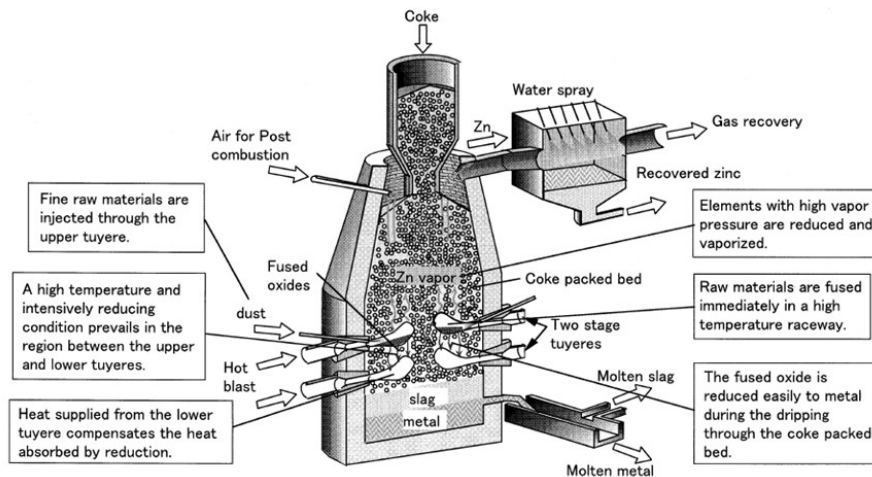
- (1) Processo INMETCO
- (2) Processo STAR
- (3) Impiego degli scarti di produzione come flux in AOD ed EAF
- (4) RKEF
- (5) Processo di separazione magnetica

Il processo INMETCO [16] è basato su tre passaggi: preparazione dei materiali, miscelazione e pellettizzazione; riduzione; fusione e lavorazione. I minerali ferrosi, i rifiuti riciclati, carbone in polvere e leganti sono miscelati insieme in pellets contenenti carbonio che sono successivamente ridotti in un forno rotativo per produrre del ferro tramite riduzione diretta che può essere direttamente caricato in forno elettrico ad arco (EAF). È importante che il fango di decapaggio non contenga un'elevata quantità di  $\text{CaF}_2$  poiché non può essere impiegato per questa tecnologia [14].

Il processo STAR è un processo di riduzione a caldo con l'utilizzo di un "coke packed bed". Questo processo è stato sviluppato dalla Kawasaki Steel Corporation e la sua

applicazione industriale è iniziata nel 1994 per trattare in maniera flessibile vari tipi di materie prime inclusi i minerali ferrosi, cromite, polvere proveniente dal processo di produzione dell'acciaio, scorie e fanghi di decapaggio [23]-[24]. Questi sono facilmente ridotti a metalli entrando in contatto con il "coke packed bed" ad alta temperatura.

Il processo è caratterizzato da: (a) un forno a tino con un "coke packed bed"; (b) l'utilizzo di due coppie di tubiere; (c) l'utilizzo diretto di materie prime pregiate senza agglomerazioni, (d) una riduzione in forno ad alta temperatura, come mostrato in Figura 2.



**Fig.2** - processo di riduzione per il riciclo delle polveri provenienti dal processo di produzione dell'acciaio [25].

In questo processo, il secondo passaggio descritto sopra, gioca il ruolo più importante ed è efficace per la riduzione delle materie prime meno riducibili. La polvere e il fango sono miscelati insieme e stoccati in un apposito serbatoio dei residui. Ovviamente, le composizioni dei materiali di scarto scelte variano con le tipologie di prodotto colato. Un problema comune è l'asciugatura delle polveri a causa della loro ri-ossidazione spontanea. La materia prima disidratata è trasportata pneumaticamente e iniettata dalle tubiere superiori e fusa immediatamente lungo il percorso. Il metallo e la scoria prodotti sono condotti nel cuore del forno e spillati a intervalli di tempo regolari. Il metallo è fuso con una macchina di colata e viene riciclato come fonte di cromo e nichel in acciaieria. Invece, il gas ottenuto come sottoprodotto dalla lavorazione è impiegato come combustibile nelle fasi di lavoro [25].

Un'altra possibilità è quella di utilizzare gli scarti come "flux" (componente fondente) nel decarburatore ad argon e ossigeno (AOD) e nel forno ad arco elettrico (EAF). Con questo metodo, gli ossidi dei metalli che compongono i fanghi di decapaggio possono essere impiegati come materia prima per produrre l'acciaio inossidabile, mentre gli

ossidi di calcio e i fluoruri di calcio possono essere usati come agenti "fluxing" [19]. La quantità di questi ultimi per alcuni fanghi di decapaggio, rappresenta più della metà del peso totale. Tale aspetto, in aggiunta ad una bassa quantità di zolfo, è la corretta combinazione perchè vengano impiegati in questa modalità [12]. Lo stesso metodo è già applicato con successo nel riciclo della polvere proveniente dall'EAF [12]: i fanghi vengono ridotti in bricchette e asciugati per rimuovere l'ammontare di acqua totale (libera e combinata). Altre tecniche di recupero emergenti sono il forno elettrico rotativo (RKEF) che viene impiegato in un processo che adotta queste fasi operative: pre-asciugatura, riduzione e trattamento ad alta temperatura nel forno rotativo; poi c'è la fusione nel forno elettrico. Il prodotto ottenuto è una ferro-lega contenente Cr e Ni [12]. Anche il processo di separazione mediante riduzione magnetica rappresenta un'altra alternativa; la sua procedura prevede asciugatura, frantumazione e macinazione, miscelazione, bricchettatura, "roasting" e separazione magnetica. Per avere una buona percentuale di recupero degli elementi (Fe, Cr e Ni), la temperatura di riduzione appropriata deve essere più alta di 1325 °C [26]. La fatti-

bilità di queste due ultime tecnologie deve essere ancora ampiamente valutata, non solo tecnicamente ma anche da un punto di vista ambientale [12].

In generale, le fasi dei processi pirometallurgici sono associate a svantaggi e limitazioni dovute sia all'elevato consumo energetico che alla scarsa qualità del prodotto finale [27].

Esistono anche processi pirometallurgici in presenza di vapor d'acqua: un esempio è dato da un impianto [28] basato su processi termici (piroidrolisi) che comportano diverse reazioni chimiche. Viene impiegato un reattore ad alta temperatura in cui vengono trasferiti gli ossidi dei metalli. Questi ultimi costituiscono la fase solida dei fanghi di decapaggio, la frazione umida invece, rappresentata dai rispettivi acidi, è trasferita in fase gassosa.

Nel caso di soluzioni di decapaggio a base di acido nitrico e fluoridrico, si verificano le seguenti reazioni piroidrolitiche: in primis vi è la decomposizione di una parte di acido nitrico che porta alla formazione di gas  $\text{NO}_x$  [29]. Poi, a valle di una colonna di ossidazione, questi gas sono convertiti in acido nitrico. I rimanenti  $\text{NO}_x$  presenti nei gas esausti devono essere eliminati mediante un trattamento catalitico (denitrificazione) da cui si forma innocuo  $\text{N}_2$  [30]. Per la rigenerazione piroidrolitica delle soluzioni esauste di decapaggio contenenti  $\text{HNO}_3$  e HF invece, vengono impiegati due principali reattori di base: uno spray roaster e un reattore a letto fluido [31]. Anche se la nanofiltrazione è applicata prima dell'intero processo, il recupero dei componenti chimici è di circa il 99% per l'acido fluoridrico HF e oltre il 90% per l'acido nitrico  $\text{HNO}_3$ .

Invece, il Fe, Cr e Ni sono convertiti nei rispettivi ossidi e diretti al processo di "smelting".

## **METODI IDROMETALLURGICI**

Nell'ultimo decennio, anche le tecnologie di recupero idrometallurgiche sono state prese in considerazione come alternative più adatte rispetto alla pirometallurgia poichè quest'ultima richiede più energia e comporta costi più alti. In confronto, l'idrometallurgia impiegata per il recupero dei metalli da scarti di produzione risulta più efficiente (è possibile regolare i livelli di impurezze nei diversi passaggi applicativi), viabile economicamente e consuma meno energia [27].

Il recupero del metallo tramite l'idrometallurgia si veri-

fica tipicamente mediante tre passaggi: dissoluzione del metallo, concentrazione, purificazione e recupero dello stesso [32]. La dissoluzione del metallo avviene attraverso metodi chimici e lisciviazione biologica. Il fluido prodotto dalla lisciviazione stessa garantisce, a seguito di processi di concentrazione e purificazione, di concentrare gli ioni metallici che sono il target di recupero e di rimuovere, se necessario, le impurezze che possono interferire con essi. Il recupero del metallo è tipicamente ottenuto mediante reazioni chimiche o applicando una differenza di potenziale. I metodi più comunemente utilizzati sono la precipitazione (anche impiegata come step di purificazione), l'elettrodeposizione in celle elettrolitiche e la riduzione mediante gas. La purificazione degli ioni metallici è fondamentale per garantire una buona percentuale di recupero alla fine del processo.

Essa è basata sulle differenze nelle proprietà termodinamiche di ciascun materiale coinvolto. I metalli disciolti sono comunemente separati dal sottoprodotto usando tecniche come l'estrazione tramite solvente, lo scambio ionico, l'adsorbimento a carbone e la precipitazione [33]. Da un punto di vista industriale, le tecniche descritte sopra sono impiegate in modo combinato per strutturare un processo di recupero completo. Ciascuno di questi ne rappresenta una fase.

(1) L'estrazione liquido-liquido o con solvente è un processo comune per concentrare selettivamente i metalli. L'estrazione liquido-liquido viene eseguita usando un estrattore di tipo organico disciolto nella fase organica. La fase organica entra in contatto con la fase acquosa che contiene i metalli anch'essi disciolti o sotto forma di ioni metallici complessi. La fase acquosa e organica sono immiscibili l'una con l'altra: l'estrazione tramite solvente quindi è condotta con l'utilizzo di un miscelatore. Quest'ultimo disperde la fase organica in quella acquosa sotto forma di piccole gocce che vanno a migliorare la cinetica di estrazione.

(2) Lo scambio ionico è una forma molto comune per concentrare e purificare le soluzioni di interesse. È una tecnica nota da quasi 150 anni [10]; alcune tipologie di suolo contengono alluminio-silicati che sono noti per avere capacità di scambio ionico. Oggi, argille specifiche, stratificate come minerali di tipo silicato, sono utilizzate per lo scambio ionico. Analogamente vengono utilizzate anche

le zeoliti, essendo minerali silicati porosi così come grani in resina di tipo ionico strutturati in un network polimerico poroso. All'interno dei pori sono presenti gruppi funzionali con specifiche capacità di scambio ionico. Essi sono infatti in grado di adsorbire una grande quantità di specie disciolte. Dopo di che, le specie trattenute dai grani vengono rilasciate mediante "stripping". Lo stripping avviene utilizzando un'elevata concentrazione di un componente chimico simile alle specie caricate dalla resina.

(3) La precipitazione è un metodo comune per concentrare il contenuto dei metalli e aumentare il grado di purezza della soluzione. Essendo molti ioni metallici divalenti, come gli ioni di ferro, relativamente solubili a pH bassi e intermedi, si sfrutta questa differenza nelle solubilità dei componenti presenti poiché questa, in quanto funzione del pH, facilita le separazioni. La precipitazione è anche praticata attraverso una riduzione da contatto per produrre il metallo.

Di seguito alcuni esempi inerenti all'applicazione delle tecnologie menzionate sopra. Il primo esempio è dato dal processo Kawasaki. Esso è stato inizialmente sviluppato dalla Nisshin Steel Corporation. La Kawasaki Steel lo ha ulteriormente implementato e ha commissionato nel 1982 un impianto di rigenerazione su scala industriale per il loro sito di Chiba. In pratica, il processo comprende i seguenti passaggi (Tabella 2): per prima cosa, nella fase di processo (A), il  $Fe^{3+}$  è estratto in maniera selettiva dalla

soluzione esausta di decapaggio. Successivamente, il  $Fe^{3+}$  è sottoposto a stripping ed estratto nella fase organica a cui segue la formazione di un complesso nella fase acquosa che precipita sotto forma di cristalli. Questi cristalli si decompongono termicamente a una temperatura di circa 500 °C, formando ossido di ferro solido  $Fe_2O_3$  e fluoruro gassoso. Quest'ultimo prodotto è rimosso tramite adsorbimento dal gas di combustione. Nella fase di processo (B), alla soluzione acida esausta impoverita di ferro (il raffinato della prima estrazione), viene aggiunto acido cloridrico HCl. Così facendo, si formano i cloruri di nichel e cromo e l'acido nitrico  $HNO_3$  viene rilasciato. Nello step successivo, l'acido fluoridrico e l'acido nitrico vengono estratti dalla soluzione risultante. Da questa fase organica, la miscela di acidi viene strippata dall'acqua e può così essere re-impiegata nel processo di decapaggio. La soluzione impoverita in acido e arricchita in sali metallici (il raffinato della seconda estrazione) viene neutralizzato: questo causa la precipitazione dell'idrossido del metallo. Gli idrossidi sono separati e ad essi viene aggiunto acido solforico. Poi, questi subiscono una conversione chimica durante la quale si generano gli ossidi dei metalli che possono anch'essi essere riutilizzati all'interno del processo. La resa del processo di estrazione del ferro è di circa 95 %, il recupero dell'acido nitrico è di circa il 95% e quello dell'acido fluoridrico del 70% [31].

**Tab.2** - le fasi del processo e il relativo solvente impiegati nel processo Kawasaki [34].

Fase di processo	Solvente
(A): $Fe^{3+}$ estrazione → $Fe^{3+}$ stripping tramite soluzione $NH_4HF_2$ → riscaldamento di $(NH_4)_2FeF_6$ in aria	(A): 30% D2EHPA+70% n-paraffina
(B): aggiunta di HCl → estrazione dell'acido → Rimozione dell'acido tramite acqua	(B): 70% TBP+30% n-paraffina

Un altro esempio è rappresentato da un metodo sviluppato su scala di laboratorio per un'efficace separazione dell'idrossido di Nichel  $Ni(OH)_2$  attraverso un processo formato dai seguenti passaggi: come primo step c'è la precipitazione selettiva di ferro e cromo sotto forma di fluoruri, mantenendo il nichel in soluzione. Poi c'è l'idro-

lisi dei fluoruri solidi di ferro e cromo  $K_2FeF_5$  and  $CrF_3$  mediante la reazione con l'idrossido di potassio KOH. Questa rilascia il fluoruro di potassio KF in soluzione consentendo il recupero degli idrossidi di ferro  $Fe(OH)_3$  e cromo  $Cr(OH)_3$ . Dopo di che si ha la precipitazione dell'idrossido di nichel  $Ni(OH)_2$ , aggiungendo KOH allo scarto liqui-

do ottenuto dalla precipitazione selettiva del ferro e del cromo. Infine si ha il recupero dell'acido, trattando le frazioni liquide provenienti dalla precipitazione del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e dell'idrolisi dei fluoruri mediante colonne a scambio ionico. Un'altra possibilità che è stata studiata è l'utilizzo di elettrodialisi mediante membrane bipolari per procedere sia al recupero che alla concentrazione dell'acido nitrico  $\text{HNO}_3$  e fluoridrico HF. Le condizioni sperimentali testate (pH: 4.1-4.2; temperatura: 60-65 °C; %KF in soluzione alcalina: 14-15%) consentono di ottenere un recupero del nichel più alto del 72% con una purezza del 100% [35].

## CONCLUSIONI

Lo scopo del presente articolo è di definire le tecnologie industrialmente disponibili che rendono possibile il recupero totale degli scarti di decapaggio: non solo la frazione acida ma anche quella metallica. Un altro aspetto da valutare riguarda la possibilità di miscelare tali scarti con materiali di risulta provenienti da altre fasi di processo con lo scopo di riutilizzare questo insieme di sottoprodotti all'interno dello stesso ciclo di produzione. A seguito della suddetta analisi, è possibile constatare che ad oggi sono presenti alcune valide proposte, ma non esiste un'unica tecnologia in grado di garantire un'elevata percentuale di recupero con bassi costi di installazione. Quindi, in generale, il miglior metodo di recupero può essere valutato di volta in volta a partire dalla fase di "collecting",

caratterizzazione e classificazione del fango in termini di contenuto di metalli. Se necessario, può essere effettuato un controllo sulla sorgente per ottimizzare le caratteristiche del fango stesso e modificare il prodotto finale. Solo alla fine può essere effettuata la scelta circa la migliore tecnologia da adottare.

Nell'ambito dello studio effettuato, due filiere sono risultate promettenti in termini di recupero: L'approccio pirometallurgico e idrometallurgico.

Per quello pirometallurgico, sono richiesti bassi contenuti di zolfo e fluoro, così come di ossido di silicio e fosforo. La tradizionale pellettizzazione/sinterizzazione nel processo dell'altoforno può essere utilizzata come parziale soluzione ma sul lungo termine è necessario definire una valutazione complessiva dell'intero processo sia dal punto di vista tecnico che economico. Altre tecniche sono state analizzate ma la maggior parte è ancora allo stato di impianto pilota.

Sul lato idrometallurgico, gli approcci proposti sono più economici e garantiscono un elevato livello di purezza del prodotto recuperato derivante dal fatto che è possibile regolare le impurezze ad ogni fase di processo usando mezzi acquosi combinando acqua, ossigeno e altri reagenti chimici con o senza l'ausilio di ambiente pressurizzato. Le tecniche adottate sono l'estrazione con solvente, lo scambio ionico e la precipitazione.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Di Schino, 'Manufacturing and applications of stainless steels', Metals, 2020.
- [2] C.O.A. Olsson and D. Landolt, 'Passive films on stainless steel - Chemistry, structure and growth', Electrochimica Acta, 2003.
- [3] G. Napoli, O. D. Pietro, G. Stornelli, and A. D. Schino, 'Effect of thermo-mechanical processes on microstructure evolution in austenitic stainless steels', Procedia Structural Integrity, vol. 24, pp. 110-117, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.prostr.2020.02.010.
- [4] M. W. Roberts and J. M. Thoma, 'Surface and Defect Properties of Solids', vol. 6, 2007.
- [5] Zurek J., L. N. Hierro, J. Piron-Abellan, L. Niewolak, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, 'Effect of alloying additions in ferritic 9-12 %Cr steels on the temperature dependence of the steam oxidation resistance', presented at the 6th International symposium on high temperature corrosion and protection of materials, Les Embies, 2004.
- [6] G. Di Caprio, Gli acciai inossidabili. Hoepli, 2003.
- [7] K. K. S. Archana Agrawal, 'An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries', Journal of Hazardous Materials, no. 171, pp. 61-75, Jun. 2009.
- [8] V. K. T. Anupam Singhal Satya Prakash, 'Characterization of stainless steel pickling bath sludge and its solidification/stabilization', Science Direct, pp. 1010-1015, Feb. 09, 2007.
- [9] A. M. Al-Mayouf, A. K. Al Ameery, A. A. Al Suhybani, Brit. Corros. J., no. 36, p. 127, 2001.
- [10] F. Mancina, 'Treatment plant for continuous regeneration of stainless steels exhaust pickling solutions based on  $\text{HNO}_3$  free process'.



- European Commission, 2002.
- [11] L.-F. Li, P. Caenen, and J.-P. Celis, 'Effect of hydrochloric acid on pickling of hot-rolled 304 stainless steel in iron chloride-based electrolytes', *Corrosion Science*, vol. 50, no. 3, pp. 804–810, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.09.006.
- [12] Cong-cong, J. P. Guo De-qing Zhu, Zheng-qi, and , Xiao-ming Li, 'Pyrometallurgical recycling of stainless steel pickling sludge: a review', *J. Iron Steel Res. Int.*, no. 26, pp. 547–557, May 2019.
- [13] J.L. Ga ´ lvez, J. Dufour, and F. Lo ´ pez-Mateos, 'Fluoride speciation in stainless steel pickling liquor', *ISIJ Int.*, vol. 46, pp. 281–286, 2006.
- [14] Xiaoming Li, Shangje Wang, Junxue Zhao, Yaru Cui, and Subo Hou, 'A review on the treatments and minimization techniques of stainless steel pickling sludge', *Advanced materials research*, vol. 194–196, pp. 2072–2076, 2011.
- [15] Li Xiao-ming, Xie Geng, Hojamberdiev Mirabbos, Cui Ya-ru, and Zhao jun-xue, 'Characterization and recycling of nickel- and chromium-contained pickling sludge generated in production of stainless steel', *J.Cent.South Univ.*, no. 21, pp. 3241–3246, 2018.
- [16] Ma P., Bjorkman B., and Lindblom B., 'Experimental studies on solid state reduction of pickling sludge generated in the stainless steel production', *Scandinavian journal of metallurgy*, vol. 34, pp. 31–40, 2005.
- [17] Lindblom B. and Ma P., 'Characterisation and reduction studies of the waste pickling sludge of stainless steel', 1999, pp. 1493–1501.
- [18] Masahiko Ito, Katsuji Fukushima, Yoshikazu Seino, Akira Yamamoto, and Yoshikazu Kawabata, 'Characteristics and production mechanism of sulfuric acid and nitric-hydrofluoric acid pickling sludge produced in manufacture of stainless steel', *Journal of chemical engineering of Japan*, vol. 31, no. 4, pp. 589–595, 1998.
- [19] Li Xiao-ming, Mousa Elasyed, Zhao jun-xue, and Cui Ya-ru, 'Recycling of sludge generated from stainless steel', presented at the Congress on the science and technology of ironmaking.
- [20] Masahiko Ito et al., 'Development of recycling system for sludge from stainless steel nitric-hydrofluoric acid pickling process', *ISIJ Int.*, vol. 37, no. 4, pp. 391–398, 1997.
- [21] Zhao Junxue, Zhao Zhongyu, Shi Ruimeng, Li Xiaoming, and Cui Yaru, 'Issues Relevant to recycling of stainless-steel pickling sludge', *The minerals, metals & materials society*, 2018.
- [22] M. Kaya, 'Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes', *Waste management*, pp. 64–90, 2016.
- [23] Y. Kishimoto, K. Taoka, and S. Takeuchi, 'Kawasaki steel tech. rep. N°37, 51-58'. 1997.
- [24] T. Uetani and N. Bessho, 'Kawasaki steel tech. Rep. N°44, 43-51'. 2001.
- [25] Y. Hara, N. Ishiwata, H. Itaya, and T. Matsumoto, 'Smelting reduction process with a coke packed bed for steelmaking dust recycling', *ISIJ Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 231–237, 2000.
- [26] X.L. Liu, J. Zhang, Q. Xiao, and Q.J. Li, *EPD Congress*. John Wiley & Sons., 2014.
- [27] Viraj Gunarathne, Anushka Upamali Rajapaksha, Meththika Vithanage, and Daniel S. Alessi, 'Hydrometallurgical processes for heavy metals recovery from industrial sludges', *Critical reviews in environmental science and technology*, Dec. 2020.
- [28] F. Baerhold, J. Starcevic, and K. Reichert, 'Reduction of nitrates in stainless steel pickling', *Millenium Steel*, pp. 238–239, 2006.
- [29] W. Wukovits, W. Kramer, A. Lebl, M. Harasek, and A. Friedl, 'Simulation and optimization of the reactive absorption of HF/HNO<sub>3</sub> during pickling acid regeneration', presented at the European symposium on computer aided process engineering.
- [30] W.F. Kladrnig, 'New development of acid regeneration in steel pickling plants', *Journal of iron and steel research, International*, vol. 15, no. 4, pp. 01–06, 2008.
- [31] F. Rogener, Yu. A. Lednova, and A.V. Lednova, 'Sustainable stainless steel- A review on acid regeneration systems for application in continuous pickling lines', *ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ.*, 2019.
- [32] C.k. Gupta, *Chemical Metallurgy: principles and practice*. John Wiley & Sons, 2006.
- [33] Michael L. Free, *Hydrometallurgy: fundamentals and applications*, John Wiley&Sons. Hoboken, New Jersey, 2013.
- [34] T. Watanabe, M. Hoshino, and K. Uchino, 'A new acid and iron recovery process in stainless steel annealing and pickling line, N° 14, 72-82'. 1986.
- [35] J. Hermoso, J. Dufour, J.L. Ga ´ lvez, C. Negro, and F. Lopez-Mateos, 'Nickel hydroxide recovery from stainless steel pickling liquors by selective precipitation', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 5750–5756, 2005.

**TORNA ALL'INDICE >**

# Industrial techniques for recovery of stainless steel pickling sludge: a review

edited by: C. Tirasso, C. Rocchi, K. Brunelli

In stainless steel, the pickling process is a fundamental step for removing from material surface the superficial oxides scale that forms during the previous annealing treatments. Pickling solutions must be dumped because their efficiency decreases with increasing content of dissolved metal in the bath. Therefore, this productive step is associated with the generation of wastes whose state of aggregation can be solid, liquid or gaseous. The impact of these solutions on the environment is notable due to their complex and hazardous nature.

In the last years, the research community developed new approaches to recover metals and/or acids from the spent industrial solutions in order to promote both a sustainable production and an economical saving. Different physical-chemical methods aimed at recovery are applied. In general, they can be divided in two groups: the methods enabling only acid recovery and the methods allowing both metal and acid recovery.

In this paper, the following topics will be described: the formation of the pickling sludges, and their chemical physical properties; the actual techniques employed for the metals recovery from sludges.

## INTRODUCTION

Stainless steels are employed in different applications: chemical and pharmaceutical sector, food industry, construction field, furniture and for every use that requires a high corrosion resistance and specific aesthetic appeal [1].

The Chromium present in stainless steel provides for the formation of an adherent and thin passive layer that protects material surface. It is generally formed by  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  with a thickness around 2 nm [2]. The existing passive layer can be physically damaged by the steps of heating and cooling that characterize the stainless steel annealing treatments. These ones are required to recover the work hardened material [3] and to guarantee an adequate microstructure and mechanical properties. During these processes, one or more mixed oxide layers, defined as "oxide scale", are formed and thickness doesn't exceed 500-600 nm [4]. Their constituent elements depend on the examined stainless steel and on their diffusion through the steel matrix influenced by the annealing conditions (time, temperature and atmosphere). For example, steels with a Cr content of over 13% have a scale formed by  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$  or Cr rich  $(\text{Cr, Fe, Mn})_3\text{O}_4$  with an outer layer of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [5].

Therefore, after annealing, it is necessary to remove the oxide scale in order to ensure a uniform and homoge-

### Chiara Tirasso, Claudia Rocchi

Acciai Speciali Terni (AST)  
chiara.tirasso@acciaitermi.it  
claudia.rocchi@acciaitermi.it

### Katya Brunelli

Università di Padova  
katya.brunelli@unipd.it

neous surface. The removal of oxide scale takes place in two different steps (mechanical pickling and chemical pickling), depending on the material surface. After the hot rolling and the subsequent annealing process, stainless steel is pickled both in a mechanical and in a chemical way. These passages are sequential. Instead, after the cold rolling and the following annealing process, material is cleaned only with the chemical pickling [6].

The mechanical pickling acts on the superficial oxide layers. The pickling performed through chemical solutions, instead, works on the stainless steel matrix, in direct contact with the Cr-depleted layer just below the surface (which is generated in the previous annealing phase). The chemical pickling is carried out with concentrated acid solutions that are progressively consumed with the formation of subproducts. This means a significant decreasing of pickling rate.

Because of that, pickling solutions need constant refresh: the aim is to guarantee the same efficiency in every process instant. From another point of view, significant amounts of wastes are produced as salts, metal oxide particles and acid spent solutions. They are highly corrosive and polluting if released in to the environment also at low concentration [7].

Industrial applications developed to make the pickling process more eco-sustainable are mainly focused on the recovery of acids from the waste pickling liquor. Instead, the solid waste fraction, defined as "sludges" continues to be categorized as a waste with few possibilities of recycling although the containing of valuable metals and salts.

This is caused by the difficulty of selecting a "complete" regeneration method because there are different elements in different states of oxidation. In addition, in the "sludges" there are also other components as inhibitors, surfactants and stabilizers that make an efficient recovery difficult. For this reason, generally, through the neutralization technique, they are converted to metal salts and properly stored in landfills disposed by the industrial site, even if they could be a resource as they contain cost-

ly elements that could be reused into the stainless steel production cycle.

## **FORMATION AND CHARACTERIZATION OF PICKLING SLUDGES**

Analyzing the industrial pickling process of stainless steels, there are two different steps that generate sludges from which useful components can be obtained [8]:

(3) The process within pickling tanks with the mixed acid solutions. They produce metals and metal oxides mainly, coming from the precipitation of metal scale, rust and dust that affect the material.

(4) The process in the effluent treatment plants where two elements are treated: the spent acid pickling liquor (if acid is not recycled through specific recovery techniques) and the pickling wastewater. They produce metal hydroxides and gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

In the first industrial step the chemical pickling generally works on stainless steels through aggressive mixed acid solutions formed by nitric acid  $\text{HNO}_3$  and hydrofluoric acid HF [9]. Some industries use an ecologic solution which is "nitric free": a mixture of sulfuric acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hydrofluoric acid HF and hydrogen peroxide  $\text{H}_2\text{O}_2$  [10].

In the last years, also hydrochloric acid HCl, as a replacement for sulfuric acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , has been suggested because it guarantees a better surface quality of the treated material [11]. Also for the chemical descaling phase, which occurs before the chemical pickling, chemical reagents are used as sodium sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  or sulfuric acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [12], [13] that generate solid wastes as well.

Solid components that result from the chemical reaction between acids and the alloying elements (such as Fe, Cr and Ni) of the stainless steel matrix must be removed from the pickling bath.

They are conveyed with the effluents (waste pickling liquor and acid wastewater) coming from the second industrial step highlighted above. They are generally treated by neutralization, chemical reduction and precipitation process respectively. The reduction step is necessary when the chemical reaction between the acidic solutions and the material generates ions  $\text{Cr}^{6+}$ . Because of its po-

tential danger, it must be reduced to an harmless chemical component ( $\text{Cr}^{3+}$ ) in order to proceed with the precipitation step using components as lime [14]. The sediments

formed are also dehydrated and filter-pressed to obtain sludge cakes (Figure 1).



**Fig.1** - photograph of pickling sludge samples [15], [14].

A lot of studies were conducted in order to characterize them both from a chemical and a physical point of view [16] [17] [18].

In general, sludges have colors that vary from yellow to dark brown depending on their composition and free water content [12]. They contain chemical components based on iron, chromium, nickel, calcium, fluorine, sulphur and oxygen. The first three ones exist as amorphous phases, while the other components, such as calcium fluoride  $\text{CaF}_2$ , calcium sulphate  $\text{CaSO}_4$ , chromium oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and spinel phase of ferrous chromic oxide  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , exist as crystalline phase [19]. These last two kind of oxides are difficult to dissolve in to the acid mix of nitric-hydrofluo-

ric acid. This fact means that the scale on the surface of stainless steel exfoliates in the pickling solution and accumulates as sludges [20]. Also tiny particles of  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CrF}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  are present [15]. Other components such as  $\text{CaF}_2$  and  $\text{CaSO}_4$  don't exist in to the stainless steel's scale but they are formed during respectively the neutralization and reduction process.

In the table below (Table 1.) some compositions of pickling sludges samples are listed: they come from an industrial pickling process having sodium sulphate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and hydrofluoric acid  $\text{HF}$  with nitric acid  $\text{HNO}_3$ . The waste acid was treated with lime for the neutralization step.

**Tab.1** - major chemical composition of some pickling sludges in %wt [19].

Samples	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{NiO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{CaF}_2$	$\text{CaSO}_4$	$\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{MoO}_3$
1	11.5	3.0	25.8	7.3	47.5	3.0	1.8	0.7		0.3
2	6.0	3.4	28.0	11.0	51.0	0.5	1.9	0.5		0.3
3	7.1	3.1	31.0	5.4	34.0	11.4	2.5	0.7	0.61	
4	5.07	3.18	17.5	7.95	42.7	8.50	1.15	0.92	0.45	0.24

As regards their particle size, at the formation they are small but, with the passage of time, sludges tend to cohere with each other in to the acid solutions and grow in bigger agglomerate masses [20].

The sludges listed above, under the form of filtered cakes, present a fine-grained material with a mean particle size of about  $3.7 \mu\text{m}$ , 90% of the particles are less than  $12 \mu\text{m}$ . The bulk density and pH pickling sludge is  $1.18 \text{ g/cm}^3$  and 10.02 respectively [19].

## TECHNIQUES FOR METALS RECOVERY

The research activities focused on metals recovery from pickling sludges are based on the following approaches. The first is the characterization of sludge in terms of metals content: this is fundamental to understand the best practice that must be adopted in terms of technical, environmental and economical solutions. It is also important to understand the fractionation of heavy metals in to the different phases of sludge to select an appropriate treat-

ment procedure or metal recovery approach. The second is the source control, and it is the most direct way to minimize the pickling sludge or to optimize its characteristics in order to meet the requirement for the chosen recovery technique. A third approach is the recycling of some valuable components, that can be added back to the stainless steel plant as raw materials [19]. In reference to the last point, the most widely used techniques to recover metals in industrial-scale applications are the reduction, to get back valuable elements using pyrometallurgical processes or the direct recycling and extraction of metals using hydrometallurgical processes [21].

### PYROMETALLURGICAL METHODS

Pyrometallurgical processes use heat to smelt the constituents of waste: it consists of incineration and high-temperature roasting, using selective gases or arc furnaces [22]. A lot of these methods are used in the industrial scene:

- (1) The INMETCO process
- (2) The STAR process
- (3) Utilization of wastes as flux in AOD and EAF

- (4) RKEF
- (5) Reduction magnetic separation process

The INMETCO process [16] is based on three steps: feed preparation, blending and pelletizing; reduction; smelting and casting. Iron ores, recycling wastes, pulverized coal and binder are mixed and made into carbon-containing pellets which are subsequently reduced in a rotary hearth furnace to produce hot, metallized direct reduction iron (DRI) that can be directly charged in the EAF for smelting. It is important to say that pickling sludge with high  $\text{CaF}_2$  is excluded in this method [14].

The STAR process is a smelting reduction process with a coke packed bed. This process was developed by Japan's Kawasaki Steel Corporation and started its industrial application in 1994 to flexibly treat various types of raw materials including iron ores, chromite ore, steelmaking dust, slag and pickling sludge [23]-[24]. They are easily reduced to metal as they drip through the high temperature coke-packed bed. The process is characterized by: (a) a shaft furnace with a coke packed bed; (b) the use of two-stage tuyeres; (c) direct use of fine raw materials without agglomeration; (d) a simple smelting reduction furnace, as shown in Figure 2.

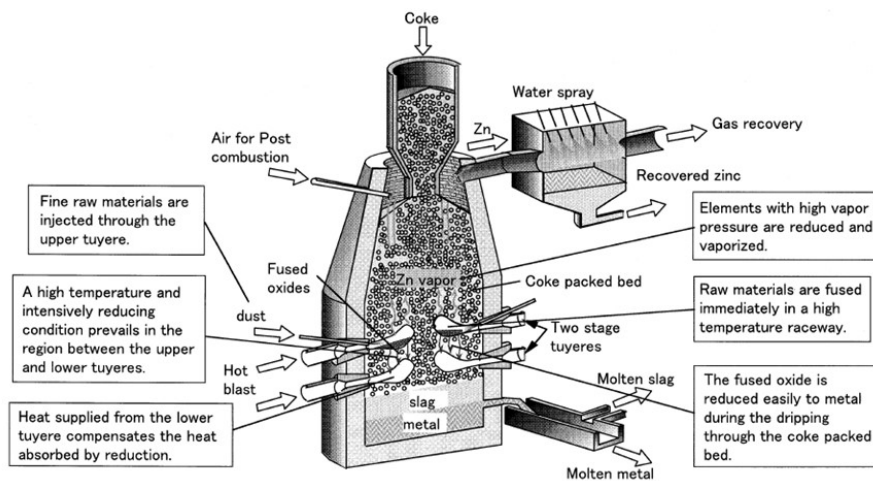


Fig.2 - the smelting reduction process for steelmaking dust recycling [25]

In this process, the second step described above, plays the most important role and is effective for the smelting reduction of less reducible raw materials. The dust and the sludge are mixed and stored in a slurry tank. The compositions of waste materials fluctuate according to the kinds of product at the steelmaking shop. One common

problem is the drying of the dust because of its self-oxidation and fire. Rapid drying by a spray dryer is used to protect the slurry from oxidation. Dried raw material is transported pneumatically and injected from the upper tuyeres and is fused immediately in the raceway. Produced metal and slag are held in the hearth and tapped at a

constant interval of time. The metal is cast with a casting machine and recycled to the steelmaking shop as a source of chromium and nickel. The by-product gas is used as a fuel in the works [25].

Another possibility is the utilization of wastes as flux in argon-oxygen decarburization converter (AOD) and EAF. By this method, the metal oxides which exist in the pickling sludge can be used as raw materials to produce stainless steel, while the calcium oxides and calcium fluoride can be used as fluxing agents [19]. Their quantity, for some pickling sludges, represents more than half of the total weight. This aspect, in addition with a low quantity of S, is the right combination to use them in this way [12]. The same way is already successfully used to recycle EAF dust [12]: sludges are made in briquettes and dried to remove the total amount of water (free and combined). Others emerging recycling techniques are the RKEF (Rotary kiln electric furnace) process which adopts these operational steps: pre-drying, reduction and roasting in a rotary kiln; then there is the smelting in the electric furnace. The output is a ferroalloy containing Cr and Ni [12]. Also the reductionmagnetic separation process represents another alternative; its procedure includes drying, crushing and grinding, mixing, briquetting, gas-based reduction roasting and magnetic separation. To have good percentage of element recovery (Fe, Cr and Ni), the appropriate reduction temperature is higher than 1325 °C [26]. The feasibility of these last two techniques have still to be comprehensively assessed, not only technically but also from environmental compatibility point of view [12]. In general, the pyrometallurgical processing steps are associated with disadvantages and limitations owing to either high energy consumption or poor end-product quality [27].

There are also pyrometallurgical processes in presence of water vapor at the gaseous state: an example is given from an installed plant [28] based on thermal processes (pyrohydrolysis) at which several chemical reactions take place. There is a reactor at high temperature in which solid metal oxides are transferred. These ones form the solid phase of the pickling sludge, the humid fraction, represented by the respective acids instead, is transferred to the gaseous phase.

In the case of pickling solutions based on nitric-fluori-

dric acid mix, with the pyrohydrolytic reactions, there is the decomposition of part of the nitric acid leading to the formation of  $\text{NO}_x$  gases [29]. In a downstream oxidation column these gases are converted into  $\text{HNO}_3$ . However, remaining  $\text{NO}_x$  in the exhaust gas must be eliminated by a catalytic treatment (denitrification) which results in the formation of harmless  $\text{N}_2$  [30]. For the pyrohydrolytic regeneration of spent pickling solutions containing  $\text{HNO}_3$  and HF, two basic reactor principles are applied: spray roaster and fluidized bed reactor [31]. If also nanofiltration is applied before the entire process, the recovery of chemical components is about 99% for hydrofluoric acid HF and up to 90% for nitric acid  $\text{HNO}_3$ .

Instead, Fe, Cr and Ni are converted in metal oxides and directed to the smelting process.

#### HYDROMETALLURGICAL METHODS

During the past decade, also hydrometallurgical recovery has been considered as one of the most suitable alternatives to pyrometallurgy as the latter requires more energy and incurs higher costs. In comparison, hydrometallurgy is the most efficient, economically viable method for recovering metals from wastes as it regulates the levels of impurities at different stages and consumes less energy [27].

Hydrometallurgical metal recovery is typically performed in three main stages: metal dissolution, concentration, purification and metal recovery [32]. Metal dissolution takes place through chemical and bioleaching approaches. The leaching liquor resulting from this step is able, by concentration and purification processes, to concentrate metal ions that are the target of recovering and to remove, if necessary, impurities that can interfere with them. Then there is the metal recovery that typically is obtained by chemical reactions or by a voltage application. The most common methods applied are precipitation (also used in the purification step), electrodeposition in electrolytic cells and gaseous reduction.

Purification of metal ions is fundamental to guarantee a good percentage of recovery at the end of the process. It is based on differences in thermodynamic properties of each metal involved. Dissolved metals are commonly separated from the byproduct using techniques like solvent extraction, ion exchange, carbon adsorption and

precipitation [33]. From an industrial point of view, the techniques described above are used in a combined way to structure a complete recovery process. Each of them represents a phase in the recycle of sludges.

(1) Liquid-liquid or solvent extraction is a common process for selectively concentrating metals. Liquid-liquid extraction is performed using an organic extractant that is dissolved in an organic phase. The organic phase is allowed to contact an aqueous phase containing the dissolved metal or metal ion complex. The aqueous and organic phases are immiscible in each other. Solvent extraction is carried out using a mixer. The mixer disperses the organic phase in the aqueous phase as small droplets. Small droplets enhance the extraction kinetics.

(2) Ion exchange is a very common form of solution concentration and purification.

It has been known for almost 150 years [10]: some soils containing aluminosilicates are known to have ion-exchange capabilities. Today, specific clays, which are layered silicate minerals, are used for ion exchange. Zeolites, which are porous silicate minerals, are also used. Porous resin beads are also used for ion exchange. Ion resin beads are usually made of a porous polymeric network. Functional groups with specific ion-exchange capability are placed inside pores. The resulting porous beads are capable of loading a large quantity of dissolved species. After adsorption occurs, the beads are stripped of the loaded species. Stripping is accomplished using a high concentration of similarly charged species.

(3) Precipitation is a common method for concentrating metal content and purifying solutions. Many divalent metal ions, such as ferrous ions, are relatively soluble at low and intermediate pH levels. This difference in solubilities

as a function of pH facilitates separations. Precipitation is also practiced through contact reduction to produce metal.

A couple of examples summarizes the application of the above mentioned technologies. The first example is given by the Kawasaki process. It was initially invented by Nisshin Steel Corporation. Kawasaki Steel developed it further and in 1982 they commissioned an industrial-size regeneration plant at their Chiba site. Basically, the process comprises the following stages (Table 2): at first, in the process phase (A),  $Fe^{3+}$  is selectively extracted from the spent pickling acid. Subsequently,  $Fe^{3+}$  is stripped and extracted in the organic phase, forming a complex in the aqueous phase, which precipitates as crystals. These crystals are thermally decomposed at about  $500^{\circ}C$  and solid  $Fe_2O_3$  and gaseous fluoride are formed. The last product is removed from the flue gas by absorption. In the process phase (B), the iron depleted spent acid (raffinate of the 1st extraction) is mixed with hydrochloric acid HCl. Thus, nickel and chromium chloride is formed and nitric acid  $HNO_3$  is released. In a next step, hydrofluoric acid HF and nitric acid  $HNO_3$  are extracted from the resulting solution. From this organic phase, the mixed acids are stripped by water and can be recycled back to the pickling line. The acid depleted, metal salt enriched solution (raffinate of the 2nd extraction) is neutralized: this causes metal hydroxide precipitation. The hydroxides are separated and mixed with sulfuric acid. Then, they undergo a chemical conversion, during which mixed metal oxides are generated that can be re-used. Iron extraction yield of the process was about 95%, nitric acid recovery was about 95% and hydrofluoric acid recovery was about 70% [31].

**Tab.2** -process steps and solvent employed in the Kawasaki process [34].

Process step	Solvent
(A): $Fe^{3+}$ extraction → $Fe^{3+}$ stripping by $NH_4HF_2$ solution → Heating of $(NH_4)_2FeF_6$ in air	(A): 30% D2EHPA+70% n-paraffin
(B): Addition of HCl → Acid extraction → Acid stripping by water	(B): 70% TBP+30% n-paraffin

Another example is represented by a method developed on laboratory scale for the effective separation of nickel hydroxide recovery  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  through a process formed by general stages: as first step there is the selective precipitation of iron and chromium as fluorides, keeping nickel in solution. Then there is the hydrolysis of iron and chromium solid fluorides  $\text{K}_2\text{FeF}_5$  and  $\text{CrF}_3$  by reaction with concentrated potassium hydroxide KOH. It releases potassium fluoride KF to solution and recovers iron and chromium as hydroxides  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  and  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . After that there is the nickel hydroxide precipitation  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , by adding KOH to the liquid effluent from selective precipitation of iron and chromium. In the end the acid recovery, treating final effluents from  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  precipitation and fluorides hydrolysis by means of ion exchange columns. Another studied possibility is the utilization of bipolar membrane electrodialysis in order to recover and concentrate nitric acid  $\text{HNO}_3$  and hydrofluoric acid HF. The experimental conditions tested (pH: 4.1-4.2; temperature: 60-65 °C; %KF in alkali solution: 14-15%) allowed to obtain a nickel recovery higher than 72% with a purity of 100% [35].

## CONCLUSIONS

The aim of the present paper is the definition of industrially available techniques that make the total recovery of pickling sludge possible: not only the acid fraction but also the metal one. Another aspect to evaluate is the possibility of mixing this waste with other industrial resulting materials with the aim to reuse the byproduct within the

same production cycle. After the present review, it is possible to state that up to date there are a lot of valid proposals, but there isn't a unique technique able to guarantee a high percentage of recovery with low installation cost. So, in general, the best recycling method can be evaluated time after time starting from the collection, the characterization and the classification of sludge in terms of metals content. If necessary, a source control can be employed to optimize the sludge characteristics and modify the end product. At the final stage, the choice of the best technique can be performed.

Two promising recycling branches have been highlighted in the present study for this sector: pyrometallurgical and hydrometallurgical approaches.

For the pyrometallurgical one, a low content of S and F are required and also of  $\text{SiO}_2$  and P. The traditional pelletizing/sintering-blast furnace process can be used as a partial solution, but long-term and overall assessment is necessary to define it for the entire process. Other techniques were analyzed but most of them are still at the stage of pilot plant process.

On the hydrometallurgical side, the approaches proposed are more economic, and guarantee a high level of purity of the recovered product due to the fact that is possible to regulate the impurities at every process stage using aqueous media by combining water, oxygen, and other chemical reagents with or without the use of a pressurized environment. The techniques adopted are solvent extraction, ion exchange and precipitation.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Di Schino, 'Manufacturing and applications of stainless steels', *Metals*, 2020.
- [2] C.O.A. Olsson and D. Landolt, 'Passive films on stainless steel - Chemistry, structure and growth', *Electrochimica Acta*, 2003.
- [3] G. Napoli, O. D. Pietro, G. Stornelli, and A. D. Schino, 'Effect of thermo-mechanical processes on microstructure evolution in austenitic stainless steels', *Procedia Structural Integrity*, vol. 24, pp. 110-117, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.prostr.2020.02.010.
- [4] M. W. Roberts and J. M. Thoma, 'Surface and Defect Properties of Solids', vol. 6, 2007.
- [5] Zurek J., L. N. Hierro, J. Piron-Abellan, L. Niewolak, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, 'Effect of alloying additions in ferritic 9-12 %Cr steels on the temperature dependence of the steam oxidation resistance', presented at the 6th International symposium on high temperature corrosion and protection of materials, Les Embies, 2004.
- [6] G. Di Caprio, *Gli acciai inossidabili*. Hoepli, 2003.
- [7] K. K. S. Archana Agrawal, 'An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries', *Journal of Hazardous Materials*, no. 171, pp. 61-75, Jun. 2009.
- [8] V. K. T. Anupam Singhal Satya Prakash, 'Characterization of stainless steel pickling bath sludge and its solidification/stabilization', *Science Direct*, pp. 1010-1015, Feb. 09, 2007.
- [9] A. M. Al-Mayouf, A. K. Al Ameer, A. A. Al Suhybani, *Brit. Corros. J.*, no. 36, p. 127, 2001.
- [10] F. Mancia, 'Treatment plant for continuous regeneration of stainless steels exhaust pickling solutions based on  $\text{HNO}_3$  free process'.



European Commission, 2002.

- [11] L.-F. Li, P. Caenen, and J.-P. Celis, 'Effect of hydrochloric acid on pickling of hot-rolled 304 stainless steel in iron chloride-based electrolytes', *Corrosion Science*, vol. 50, no. 3, pp. 804–810, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.09.006.
- [12] Cong-cong, J. P. Guo De-qing Zhu, Zheng-qi, and , Xiao-ming Li, 'Pyrometallurgical recycling of stainless steel pickling sludge: a review', *J. Iron Steel Res. Int.*, no. 26, pp. 547–557, May 2019.
- [13] J.L. Ga ´lvez, J. Dufour, and F. Lo ´pez-Mateos, 'Fluoride speciation in stainless steel pickling liquor', *ISIJ Int.*, vol. 46, pp. 281–286, 2006.
- [14] Xiaoming Li, Shangje Wang, Junxue Zhao, Yaru Cui, and Subo Hou, 'A review on the treatments and minimization techniques of stainless steel pickling sludge', *Advanced materials research*, vol. 194–196, pp. 2072–2076, 2011.
- [15] Li Xiao-ming, Xie Geng, Hojamberdiev Mirabbos, Cui Ya-ru, and Zhao jun-xue, 'Characterization and recycling of nickel- and chromium-contained pickling sludge generated in production of stainless steel', *J.Cent.South Univ.*, no. 21, pp. 3241–3246, 2018.
- [16] Ma P., Bjorkman B., and Lindblom B., 'Experimental studies on solid state reduction of pickling sludge generated in the stainless steel production', *Scandinavian journal of metallurgy*, vol. 34, pp. 31–40, 2005.
- [17] Lindblom B. and Ma P., 'Characterisation and reduction studies of the waste pickling sludge of stainless steel', 1999, pp. 1493–1501.
- [18] Masahiko Ito, Katsuji Fukushima, Yoshikazu Seino, Akira Yamamoto, and Yoshikazu Kawabata, 'Characteristics and production mechanism of sulfuric acid and nitric-hydrofluoric acid pickling sludge produced in manufacture of stainless steel', *Journal of chemical engineering of Japan*, vol. 31, no. 4, pp. 589–595, 1998.
- [19] Li Xiao-ming, Mousa Elasyed, Zhao jun-xue, and Cui Ya-ru, 'Recycling of sludge generated from stainless steel', presented at the Congress on the science and technology of ironmaking.
- [20] Masahiko Ito et al., 'Development of recycling system for sludge from stainless steel nitric-hydrofluoric acid pickling process', *ISIJ Int.*, vol. 37, no. 4, pp. 391–398, 1997.
- [21] Zhao Junxue, Zhao Zhongyu, Shi Ruimeng, Li Xiaoming, and Cui Yaru, 'Issues Relevant to recycling of stainless-steel pickling sludge', *The minerals, metals & materials society*, 2018.
- [22] M. Kaya, 'Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes', *Waste management*, pp. 64–90, 2016.
- [23] Y. Kishimoto, K. Taoka, and S. Takeuchi, 'Kawasaki steel tech. rep. N°37, 51-58'. 1997.
- [24] T. Uetani and N. Bessho, 'Kawasaki steel tech. Rep. N°44, 43-51'. 2001.
- [25] Y. Hara, N. Ishiwata, H. Itaya, and T. Matsumoto, 'Smelting reduction process with a coke packed bed for steelmaking dust recycling', *ISIJ Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 231–237, 2000.
- [26] X.L. Liu, J. Zhang, Q. Xiao, and Q.J. Li, *EPD Congress*. John Wiley & Sons., 2014.
- [27] Viraj Gunarathne, Anushka Upamali Rajapaksha, Meththika Vithanage, and Daniel S. Alessi, 'Hydrometallurgical processes for heavy metals recovery from industrial sludges', *Critical reviews in environmental science and technology*, Dec. 2020.
- [28] F. Baerhold, J. Starcevic, and K. Reichert, 'Reduction of nitrates in stainless steel pickling', *Millenium Steel*, pp. 238–239, 2006.
- [29] W. Wukovits, W. Kramer, A. Lebl, M. Harasek, and A. Friedl, 'Simulation and optimization of the reactive absorption of HF/HNO<sub>3</sub> during pickling acid regeneration', presented at the European symposium on computer aided process engineering.
- [30] W.F. Kladnig, 'New development of acid regeneration in steel pickling plants', *Journal of iron and steel research, International*, vol. 15, no. 4, pp. 01–06, 2008.
- [31] F. Rogener, Yu. A. Lednova, and A.V. Lednova, 'Sustainable stainless steel- A review on acid regeneration systems for application in continuous pickling lines', *ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ.*, 2019.
- [32] C.k. Gupta, *Chemical Metallurgy: principles and practice*. John Wiley & Sons, 2006.
- [33] Michael L. Free, *Hydrometallurgy: fundamentals and applications*. John Wiley&Sons. Hoboken, New Jersey, 2013.
- [34] T. Watanabe, M. Hoshino, and K. Uchino, 'A new acid and iron recovery process in stainless steel annealing and pickling line, N° 14, 72-82'. 1986.
- [35] J. Hermoso, J. Dufour, J.L. Ga ´lvez, C. Negro, and F. Lopez-Mateos, 'Nickel hydroxide recovery from stainless steel pickling liquors by selective precipitation', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 5750–5756, 2005.

**TORNA ALL'INDICE >**