

# POR CAMPANIA FESR 2014/2020

Asse 3 – Competitività del sistema Produttivo  
Obiettivo Specifico 3.1 “Rilancio della propensione agli investimenti del sistema produttivo”

AZIONE “3.1.1 Aiuti per gli investimenti in macchinari, impianti e beni intangibili e accompagnamento dei processi di riorganizzazione e ristrutturazione aziendale”

## AVVISO PUBBLICO PER IL SOSTEGNO ALLE MPMI CAMPANE NELLA REALIZZAZIONE DI PROGETTI DI SVILUPPO SPERIMENTALE, TRASFERIMENTO TECNOLOGICO E INDUSTRIALIZZAZIONE

Delibera di Giunta Regionale n.108 del 08/03/2022

<b>Titolo progetto</b>	<b>Recupero di materie prime dai fanghi prodotti durante la rigenerazione di acidi di decapaggio esausti - Innovazione tecnologica delle fasi di scarico e finitura dei materiali zincati di Irpinia Zinco Srl</b>		
<b>Cup e n. decreto</b>	<b>CUP: B97H22002350007 - DECRETO N. 492 DEL 22/06/2022</b>		
<b>Proponente</b>	<b>IRPINIA ZINCO SRL Zona Industriale Calaggio – 83046 Lacedonia (AV)</b>		
<b>Data di avvio:</b>	<b>04.07.2023</b>	<b>Data di chiusura effettiva:</b>	<b>23.07.2023</b>

## RELAZIONE TECNICA SINTETICA

### Obiettivi.

La realizzazione del presente progetto ha avuto i seguenti obiettivi:

1. Automatizzazione della fase di scarico finitura (Industrializzazione) dopo la zincatura;
2. Riciclo del mix acido innovativo denominato GIPHOX (miscela di acido fosforico, cloridrico e solforico in determinate percentuali, diluita in acqua al 50%), con l'ausilio di acidi organici (acido ossalico, acido fumarico, etc) per ottenere ossalato di ferro (Attività di Sviluppo);
3. Recupero di acido ossalico dall'ossalato di ferro per via chimica (utilizzo di acido solforico o di acido cloridrico), o decomposizione termica dell'ossalato di ferro e recupero di ossidi di ferro da utilizzare in svariati settori industriali (Attività di Ricerca).

### Attività Svolte.

L'automazione della fase di raffreddamento dopo la zincatura è un processo che mira a migliorare l'efficienza e la coerenza delle operazioni di raffreddamento del metallo zincato.



L'automazione in questa fase è stata realizzata mediante l'utilizzo di algoritmi di ottimizzazione per calcolare la velocità ideale di raffreddamento in base alle dimensioni e al tipo di oggetti zincati. Questo aiuta a evitare il raffreddamento eccessivamente rapido o lento e migliora la qualità del rivestimento.

Il sistema di raffreddamento e il successivo carrello di trasferimento e polmone accatastatore del materiale zincato è collegato al sistema di gestione della produzione dell'intera fabbrica per coordinare e sincronizzare le operazioni di zincatura e raffreddamento con altre fasi del processo produttivo e soprattutto alla "ricetta" che segue la traversa di manufatti dal suo allestimento nella fase di carico, fino alla fase di scarico/finitura con la restituzione del peso zincato.

L'introduzione di un robot collaborativo "MOVER", progettato per lavorare in collaborazione con l'operatore che lo manovra, permette di annullare il peso del manufatto da movimentare per la sua collifica, nonché di ricevere istruzioni in tempo reale per ottimizzare le attività di produzione. Tenuto conto, inoltre, che è collegato al sistema di gestione aziendale oltre a ricevere informazioni, restituisce dati relativi al peso dei manufatti, numero di pezzi e tempi di lavorazione, per una corretta analisi della produttività aziendale.

L'automazione della fase di raffreddamento e del polmone accatastare dopo la zincatura, con l'introduzione di un robot collaboratore porta a numerosi vantaggi, tra cui miglioramento dell'efficienza e della produttività, riduzione degli errori umani, riduzione dei costi operativi, miglioramento della qualità del prodotto finito e una maggiore sicurezza operativa.

L'Irpinia Zinco ha già realizzato un progetto di ricerca che ha portato alla definizione di una miscela di acidi di decapaggio innovativa, costituita principalmente da acido fosforico con una piccola quantità di acido cloridrico e acido solforico, diluita al 50% in volume in acqua. Questa nuova soluzione decapante migliora molto il microclima aziendale, soprattutto negli impianti non dotati di tunnel di convogliamento e abbattimento dei fumi acidi, in quanto l'acido fosforico, seppure usato ad una temperatura di circa 50°C, non fuma a differenza dell'acido cloridrico che ha una temperatura di ebollizione molto bassa e pertanto evapora nell'ambiente di lavoro, corrodendo le strutture e creando un microclima aziendale non dei migliori.

Il nuovo Mix Acido denominato GIPHOX, ha un costo molto maggiore rispetto all'usuale prezzo dell'HCl, è sorta pertanto la necessità, per cercare di contenere i maggiori costi della fase del processo produttivo (si è passati da pochi euro circa 12,00 € per tonnellata di materiale del costo della fase di decapaggio con acido cloridrico a circa 16,00 – 18,00 € /tons di quella con il Mix Giphox), di recuperare direttamente in fabbrica l'acido per essere riutilizzato nel processo.

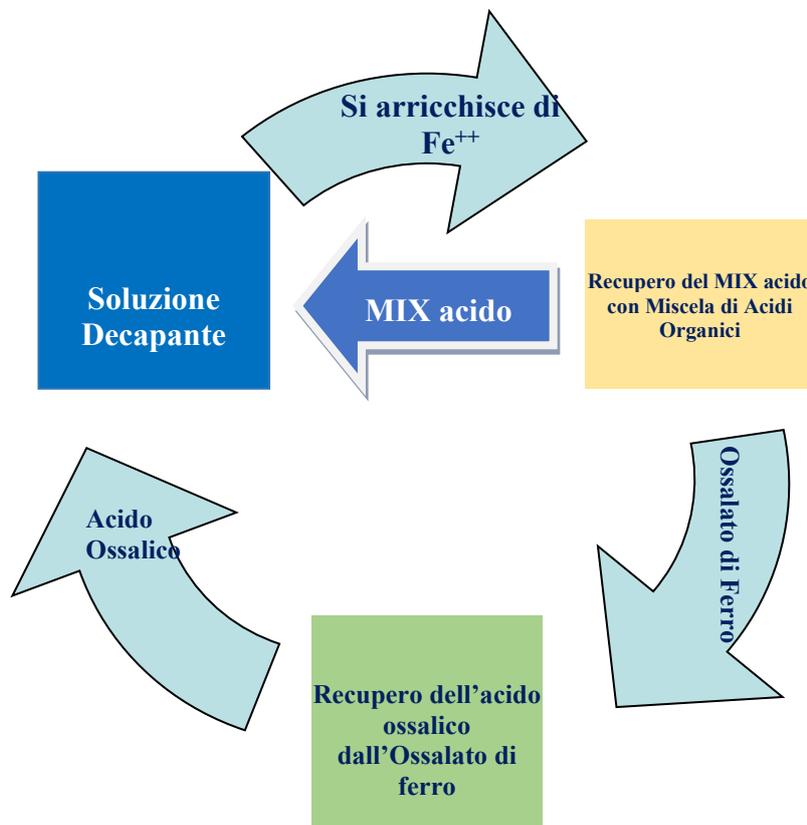
Delle varie tecnologie indagate per il recupero dell'acido quella più promettente e più semplice da poter implementare di un impianto di zincatura a caldo è risultata quella che comporta l'utilizzo di acidi organici tipo acido ossalico, acido fumarico, acido tartarico etc. Pertanto, sempre in un precedente progetto è stata indagata la composizione della miscela di acidi organici da utilizzare per il recupero del GIPHOX e i parametri ottimali per la conduzione del processo.

Durante la rigenerazione dell'acido, la miscela di acidi organici formano con il ferro disciolto nella soluzione di decapaggio un composto solido costituito da particelle molto piccole con caratteristiche tissotropiche la cui composizione chimica è principalmente "Ossalato di Ferro".

La rimozione dell'ossalato di ferro dall'acido rigenerato non è affatto semplice, proprio per le caratteristiche chimico-fisiche di questo composto. È stato pertanto, necessario mettere a punto un impianto prototipo per la separazione del solido dalla soluzione.

Il presente progetto ha permesso di verificare che un impianto costituito da un reattore per la reazione di complessazione del ferro con l'acido ossalico e uno speciale filtropressa in grado di separare in modo efficiente e semplice l'acido rigenerato che può essere riutilizzato nella fase di decapaggio. Il filtropressa, realizzato da **Diemme Filtration** ed è del tipo KE500, si tratta di un filtro a membrana con soffiaggio (spremitura) delle tele al fine di ottenere un prodotto finale compatto e palabile. Le tele in polipropilene sono del tipo ECO2+ con permeabilità non superiore ai  $100 - 150 \text{ l min}^{-1} \text{ dm}^{-2}$ .

La messa punto dell'impianto per la rigenerazione della miscela GIPHOX non è certo l'unico problema che questo nuovo decapaggio presenta. Durante il processo di rigenerazione, infatti, si produce ossalato di ferro, che va a costituire un rifiuto solido da smaltire. L'ossalato di ferro è formato da acido ossalico che non ha un costo irrisorio, e in un'ottica di economia circolare della fase di decapaggio, si è pensato di rigenerare l'acido ossalico dall'ossalato ferroso o studiare comunque un processo per recuperare materie prime seconde dal solido giallo che si forma durante la rigenerazione della soluzione decapante.



A tale proposito sono state condotte attività di ricerca con l'obiettivo di:

- a. Recuperare acido ossalico dall'ossalato di ferro;
- b. Distruzione termica dell'ossalato di ferro per la produzione di ossidi di ferro.

Dalle prove di rigenerazione dell'acido ossalico mediante attacco chimico dell'ossalato di ferro si è dedotto che:

- ✓ Sia un attacco con acido solforico che con acido cloridrico, permette di recuperare acido ossalico;
- ✓ I parametri di conduzione del processo sono diversi:
  - Acido Solforico concentrato: la reazione è esotermica, il sottoprodotto ottenuto è costituito da solfato di ferro monoidrato utilizzabile nel settore della produzione di fertilizzanti se la concentrazione di inquinanti non supera determinate concentrazioni;
  - Acido Cloridrico concentrato: la reazione è endotermica e bisogna mantenerla > 60°C, il sottoprodotto è costituito da cloruro ferroso che necessita di ulteriori trattamenti per recuperare HCl e ossidi di ferro.

Il recupero dell'acido ossalico dall'ossalato di ferro a sua volta non è un processo semplice in quanto implica l'utilizzo di acidi forti concentrati (acido solforico oppure acido cloridrico) e implicherebbe la realizzazione di impianti non di facile gestione sia per la pericolosità in quanto si lavora con acidi concentrati, sia per i materiali da impiegati in quanto si tratta di acidi fortemente corrosivi.

La via del recupero chimico, per quanto possibile, è difficile da realizzare in un impianto di zincatura a caldo che ha già le sue problematiche.

Il recupero di ossidi di ferro con la decomposizione termica dell'ossalato sembra una strada molto più percorribile in quanto, dall'analisi di mercato condotta, è stato verificato che l'ossalato di ferro viene utilizzato da diverse aziende per produrre ossidi di ferro, quindi si potrebbe pensare di conferire a loro il fango prodotto durante la rigenerazione della soluzione GIPHOX per ottenere ossidi di ferro. Quest'ultima sembra una strada maggiormente percorribile anche se bisogna capire in che modo i possibili inquinanti dell'ossalato di ferro vanno ad incidere sugli ossidi di ferro finali e che tipo di autorizzazione dovrebbero possedere questi impianti per poter ritirare il fango giallo. Aziende italiane che utilizzano ossalato ferroso sono state individuate e contattate allo scopo di valutare possibili azioni sinergiche anche in future attività di ricerca.

### **Risultati.**

Le prove effettuate hanno permesso di mettere a punto un impianto pilota per la separazione dell'ossalato di ferro dal mix acido rigenerato.

Gli studi e i test di laboratorio hanno permesso di verificare la possibilità di recuperare acido ossalico mediante attacco chimico con acido solforico concentrato oppure con acido cloridrico concentrato.

Mediante l'ausilio del CRdC Scarl e del Prof. Bellucci sono stati concotti studi e test al fine di trasformare l'ossalato di ferro in ossidi di ferro mediante arrostitimento termico.

Pertanto prima di pensare ad una fase di industrializzazione vera e propria, bisogna mettere a punto e sperimentare su scala pilota il recupero dell'acido ossalico dall'ossalato di ferro, in modo da abbattere i costi delle materie prime riducendo le quantità di materie prime da acquistare, riducendo ai minimi termini le quantità di rifiuti da smaltire, oppure verificare se qualche azienda che produce ossidi di ferro da ossalato di ferro è interessata al recupero del fango che proviene dalla rigenerazione della soluzione GIPHOX.

In merito alle ricadute economiche in senso stesso, l'industrializzazione dei risultati del progetto a breve termine non porta ad una riduzione dei costi di processo, bensì ad un incremento degli stessi. Bisogna ancora lavorare per rendere il nuovo processo, soprattutto con riferimento al decapaggio, a ciclo chiuso come precedentemente illustrato.

In merito ai miglioramenti ambientali è da sottolineare che l'industrializzazione dei risultati ottenuti porta a:

- ✓ **Minore utilizzo di materie prime** grazie alla maggiore efficienza delle soluzioni di pretrattamento chimico potrà essere ridotto il numero di vasche di decapaggio e aumentare la produttività tenuto conto che i tempi di decapaggio si dimezzano.
- ✓ **Minore produzione di rifiuti** grazie alla maggiore efficacia delle soluzioni di pretrattamento e al minor consumo di materie prime e soprattutto al recupero delle soluzioni decapanti.
- ✓ **Minore produzione di fumi** nella fase di decapaggio essendo il nuovo mix acido costituito per la maggior parte da acido fosforico che ha una temperatura di ebollizione molto superiore alla temperatura atmosferica (158°C) e una tensione di vapore a 20 °C molto bassa (0,03 hPa), non si producono vapori acidi nell'ambiente di lavoro a beneficio del microclima aziendale e delle strutture che vengono preservate da attacchi corrosivi dovuti invece all'acido cloridrico.

L'industrializzazione dei risultati del progetto può avere conseguenze positive sullo sviluppo di altri settori come ad esempio quello della formulazione di prodotti chimici per le zincherie, e quello della produzione di ossidi di ferro partendo da ossalato di ferro.

Il Responsabile Scientifico del Progetto

Ing. Rosa Francesca

