

Manuel Boscato (R&S IKOI Srl), Giovanni Faoro (CEO IKOI Srl)

IKOI S.r.l. unipersonale, Cassola (VI), ITALY

L'Ing. Boscato ha conseguito la laurea in Ingegneria dell'innovazione del prodotto nel 2012, nel Dipartimento di Tecnica e Gestione industriale dell'università degli Studi di Padova, con una tesi di laurea, relatore Prof. Franco Bonollo, riguardante l' "Ottimizzazione dell'impiego di ghise speciali nelle pompe centrifughe".

Dopo alcune esperienze professionali in vari ambiti della metallurgia, dal 2013 l'Ing. Boscato è entrato a far parte dell'area Ricerca & Sviluppo di IKOI S.r.l, azienda specializzata nella costruzione di macchine, impianti e tecnologie per la fusione, la raffinazione e il trattamento termico, chimico e fisico dei metalli preziosi.

L'innovativa tecnologia di affinazione, denominata ACIDLESS SEPARATION® (ALS®) nasce da una stretta collaborazione tra IKOI e Ekaterinburg Non Ferrous Metals Processing Plant (EZ-OCM)[1].

Detta tecnologia permette di realizzare la pre-raffinazione di leghe d'oro e di leghe da gioielleria, con la prerogativa che il processo è estremamente efficiente anche in presenza di elevato tenore di argento, cosa che invece risulta problematico con gli esistenti processi chimici di pre-raffinazione.

ALS® non richiedendo l'utilizzo di acidi o sostanze tossiche, caratteristica pressoché unica considerando gli attuali sistemi di raffinazione, va considerata a tutti gli effetti, una green technology.

Prendendo in rassegna il panorama dei metodi di raffinazione tradizionali, si osserva che la tecnologia presentata assicura un'elevata flessibilità, poiché risulta svincolata dalla composizione chimica della lega da trattare.

Dopo un'intensa attività di ricerca e sviluppo, il processo, basato sul principio della distillazione sottovuoto, ha permesso di raggiungere ottime prestazioni in termini di selettività e di produttività, assicurando nello stesso tempo un calo di massa dei metalli preziosi in pratica nullo.

Il processo, contraddistinto da un'ottima scalabilità, si rivela flessibile nel soddisfare diverse capacità produttive che possono andare dalle raffinerie inserite in una media industria orafa, fino alle grandi raffinerie di metalli preziosi che trattano leghe d'oro a valle delle miniere o scarti industriali di metallo prezioso.

“Presentazione di un nuovo processo di affinazione di oro e argento senza acidi”

Manuel Boscato (R&S IKOI Srl)
Giovanni Faoro (CEO IKOI Srl)

INTRODUCTION

Sempre più spesso si sente parlare di green technology anche nel settore della metallurgia, basti pensare alle continue innovazioni nella metallurgia delle polveri, al bioleaching nella metallurgia estrattiva ed alla recente iniziativa “ecoMetals” presentata durante l’ultima edizione della “The bright world of metals”, rassegna mondiale delle tecnologie fusorie.

Prendendo in considerazione il settore della raffinazione dei metalli preziosi, si trovano pochissime innovazioni soprattutto in termini di green-technology; molto spesso i processi tradizionali sono contraddistinti dall’utilizzo di gas, acidi o soluzioni molto nocive oppure dall’emissione in atmosfera di sostanze inquinanti.

In questi termini la tecnologia ALS® rappresenta un punto di rottura rispetto alle tecniche di raffinazione convenzionali, in quanto, basandosi sul principio fisico della distillazione sottovuoto, non prevede l’utilizzo di sostanze nocive.

Nonostante la distillazione sottovuoto sia un processo ben noto in altri ambiti della metallurgia, questa nuova tecnologia è stata brevettata a livello internazionale specificatamente per il trattamento di metalli preziosi.

PANORAMA DEI METODI DI RAFFINAZIONE TRADIZIONALI

Prendendo in rassegna brevemente la raffinazione secondaria, possiamo individuare le seguenti materie grezze di entrata: lingotti di metallo “grezzo” da miniera, dette anche barre dorè, leghe da gioielleria, da industria orafa e argentiera, leghe provenienti da scarti di coniazione (Zecche e Mint), leghe provenienti da scarti di produzione elettronica ed industriale.

Il processo di raffinazione secondaria si può suddividere in due fasi. Tendenzialmente la prima fase, detta pre-raffinazione, prevede di ridurre il tenore dei metalli di base e dell’argento in modo da rendere la lega idonea ad essere trattata nella successiva fase di raffinazione finale. Quest’ultima conferisce all’oro un titolo pari al 99,9% ed oltre.

I processi di raffinazione tradizionali sono[2,3]:

METODI DI PRE-RAFFINAZIONE:

- Clorurazione pirometallurgica (Processo Miller)
- Ossidazione pirometallurgica
- Separazione chimica a umido (Acid parting)

METODI DI RAFFINAZIONE FINALE:

- Clorurazione a umido (Aqua Regia, Cloro in acido cloridrico)
- Metodi elettrolitici (Wohlwill process, Fizzer cell)
- Estrazione con solventi.

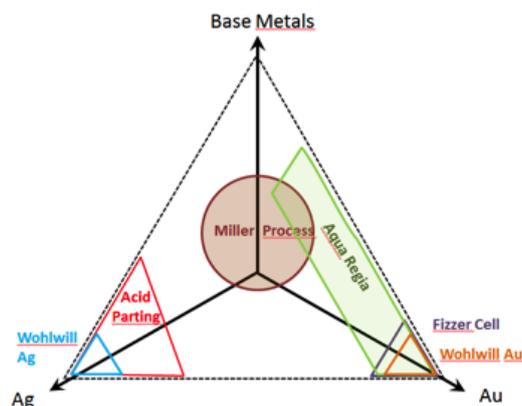


Grafico 1. Diagramma dei processi di raffinazione tradizionali

Il processo di pre-raffinazione più rapido, ma anche il più critico in termini di salute e sicurezza per gli operatori e il più costoso in termini di calo di metallo prezioso, è sicuramente la clorurazione pirometallurgica, che prevede di insufflare cloro gassoso nel metallo fuso, in tal modo i metalli base e l'argento vengono progressivamente trasformati in cloruri, i quali vengono volatilizzati o separati meccanicamente sotto forma di scoria.

La separazione tramite acido nitrico, detta anche "acid parting", necessita che la lega da raffinare abbia un contenuto d'oro inferiore al 25%[4], a tal proposito solitamente si rende necessario aggiungere argento o rame in lega (inquantazione) in modo da correggere la composizione chimica.

D'altro canto, i metodi di raffinazione finale sono spesso caratterizzati da forti limitazioni nella composizione chimica della lega da trattare.

Basti pensare ai sistemi elettrolitici dove il titolo d'oro dovrebbe essere superiore al 98,5%[2], diversamente vi sarebbe un elevato inquinamento del bagno ed un rallentamento del processo.

L'acqua regia stessa presenta un limite nel tenore d'argento contenuto nella lega da raffinare, convenzionalmente si pone tale limite pari al 10%[3], diversamente il processo di dissoluzione viene arrestato a causa dell'intensa formazione di cloruri d'argento.

Al fine di evitare l'utilizzo di metodi di pre-raffinazione, come nel caso dell'inquantazione come trattamento preliminare all' "acid parting", vengono effettuate correzioni della composizione chimica della lega che prevedono l'aggiunta di argento fino oppure di oro fino in lega. Tali sistemi risultano molto onerosi, in quanto aumentano i volumi del metallo da raffinare richiedendo processi a valle con capacità produttive superiori. Oltre a ciò si deve considerare l'elevato costo d'immobilizzo dei metalli preziosi da alligare.

3. TECNOLOGIA ACIDLESS SEPARATION®

3.1 DESCRIZIONE

L'impianto è sostanzialmente composto da:

- Camera da vuoto in acciaio inossidabile raffreddata ad acqua;
- Gruppo di pompaggio da vuoto;
- Sistema di movimentazione dei carichi;
- Testa fusoria per il riscaldamento ad induzione;
- Condensatori raffreddati;
- Quadro elettrico di controllo e di comando;
- Generatore di frequenza;
- Sistema di pesatura in continuo del metallo.

L'immagine sottostante mostra uno degli impianti costruiti, equipaggiato con un crogiolo di capacità 30Kg.



Fig.1 Impianto ACIDLESS SEPARATION®

Il metallo da raffinare viene posto all'interno di un crogiolo, il quale tramite riscaldamento ad induzione, assicura la fusione ed il successivo surriscaldamento del metallo liquido.

Al fine di rendere il processo più performante in termini di velocità di evaporazione e più conveniente dal punto di vista energetico, esso viene realizzato in un'atmosfera di vuoto spinto.

Durante il processo la massa della lega viene rilevata in continuo per comprendere il grado di avanzamento dell'evaporazione e per regolare automaticamente i parametri del processo. L'impianto è gestito da un software che, in funzione della composizione chimica e della massa della lega da raffinare, definisce i parametri di processo al fine di ottimizzare il processo in termini di velocità di evaporazione e selettività.

Gli elementi più volatili come zinco, piombo, ecc., vengono evaporati nello stadio iniziale e vengono depositati su un condensatore specifico, gli elementi meno volatili come l'argento vengono fatti depositare su un secondo condensatore. Al termine del processo di separazione, nel crogiolo rimarrà una lega composta essenzialmente da oro e da altri elementi poco volatili, mentre dai condensatori si raccolgono gli elementi volatili evaporati dalla lega di partenza.

I principali vantaggi della tecnologia ALS® sono:

- Assenza di utilizzo di acidi, gas o soluzioni tossiche o nocive;
- Riduzione dei costi operativi di raffinazione;
- Annullamento dei costi d'immobilizzo ("lock-up") del metallo prezioso per inquantazione o aggiunta;
- Processo facile da utilizzare essendo altamente automatizzato;
- Perdita di metallo prezioso trascurabile;
- Tempi di processo molto più rapidi.

3.2 POSIZIONAMENTO DEL PROCESSO

La tecnologia ACIDLESS SEPARATION® deve essere posizionata nelle tecnologie di pre-raffinazione in quanto permette di ottenere una lega con un titolo d'oro massimo pari al 98%. Posizionando la tecnologia nel diagramma mostrato in precedenza si ottiene il grafico seguente:

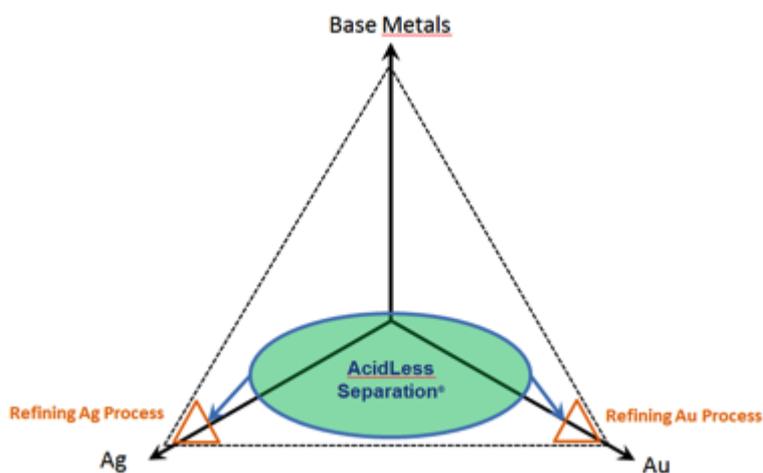


Grafico 2. Posizionamento della tecnologia ACIDLESS SEPARATION®

Come si può notare, il processo ALS® è particolarmente adatto alla raffinazione primaria di:

- leghe d'oro contenenti elevati tenori d'argento e di metalli base volatili;
- leghe provenienti da gioielleria e da industria orafa e argentiera, leghe provenienti da scarti di produzione elettronica ed industriale.

3.3 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

Come accennato in precedenza, la tecnologia ACIDLESS SEPARATION® sfrutta un principio fisico storicamente ben noto, denominato distillazione sottovuoto, il quale viene attualmente utilizzato in diversi settori come quello oil & gas e nel settore chimico-farmaceutico.

Il processo sfrutta la proprietà di ciascun elemento chimico di possedere una specifica tensione di vapore saturo ad una determinata temperatura, la quale è espressa dalla relazione di Clausius-Clapeyron. (1)

$$p=A^{((-ΔH_{vap})/RT)} \quad (1)$$

Nella relazione: A è una costante specifica per ogni elemento, $-ΔH_{vap}$ è l'entalpia di vaporizzazione, R la costante universale dei gas e T la temperatura dell'elemento.

Il grafico sottostante mostra la tensione di vapore saturo in funzione della temperatura, per gli elementi chimici di maggiore interesse nel settore della raffinazione dei metalli preziosi.

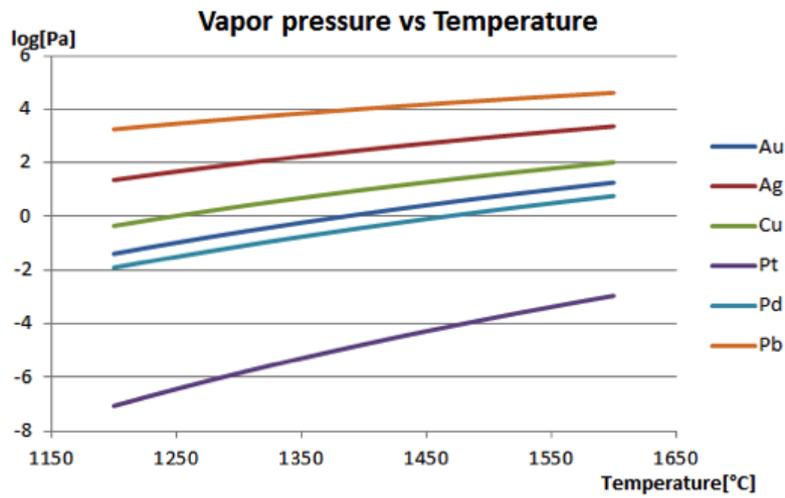


Grafico 3. Tensione di vapore degli elementi in funzione della temperatura

Secondo la teoria dell'equilibrio termodinamico [5] il coefficiente di separazione β , può essere utilizzato al fine di determinare se due componenti possono essere separati attraverso la distillazione sottovuoto e quantifica la selettività di separazione dei diversi elementi in leghe binarie o multicomponenti.

Il coefficiente di separazione è rappresentato dall'equazione sottostante (2)

$$\beta = (\gamma_i / \gamma_j) (p_i / p_j) \quad (2)$$

Dove γ_i, γ_j sono i coefficiente di attività, mentre p_i e p_j sono le tensioni di vapore saturo, rispettivamente dell'elemento i e j . La separazione è realizzabile se β è maggiore o minore di 1, mentre non è realizzabile se è uguale ad 1.

Il coefficiente di attività γ tiene conto dell'insieme delle relazioni chimico-fisiche che si creano tra l'elemento considerato ed diversi elementi in lega.

Per quanto riguarda il processo di distillazione sottovuoto, la tensione di vapore degli elementi da separare deve essere sufficientemente diversa al fine di garantire una buona selettività del processo.

Una regola empirica suggerisce che il coefficiente β sia almeno 100 per assicurare una buona selettività.

Il grafico ternario [6] sottostante illustra il coefficiente d'attività dell'argento γ_{Ag} data una lega ternaria Au-Ag-Cu

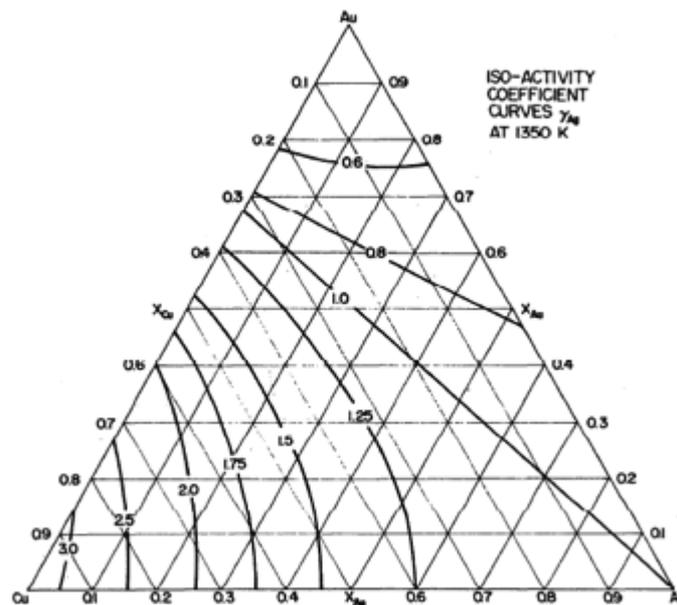


Grafico 4. Coefficiente di attività dell'argento in una lega ternaria Au-Cu-Ag

La velocità di evaporazione di un elemento in funzione della tensione di vapore è invece espressa dall'equazione di Langmuir(3):

$$dM/dt = \gamma(p_v - p_p) \sqrt{m/2\pi RT} \quad (3)$$

Nella relazione, γ è il coefficiente di attività, p_v rappresenta la tensione di vapore dell'elemento, p_p la pressione nella zona di condensazione, m la massa atomica, K la costante universale dei gas e T la temperatura dell'elemento.

Nello specifico essendo la pressione in camera nettamente inferiore rispetto alla tensione di vapore si può considerare trascurabile l'apporto di p_p .

Nel grafico sottostante sono riportate le velocità di evaporazione teoriche (considerando per ragioni semplicistiche $\alpha=1$) per gli elementi di maggiore interesse nel settore della raffinazione dei metalli preziosi.

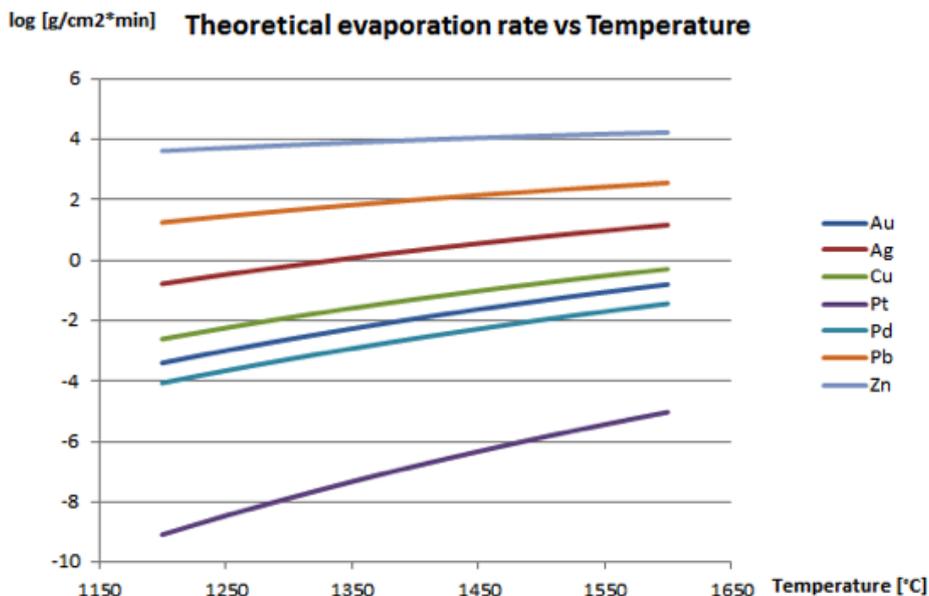


Grafico 5. Velocità di evaporazione specifica per diversi elementi

3.4 PRESTAZIONI DELLA TECNOLOGIA ACIDLESS SEPARATION®

Prendiamo ora in rassegna le prestazioni dell'impianto ACIDLESS SEPARATION® nella raffinazione di 2 leghe dorè reali, testate in raffineria durante un normale ciclo produttivo. L'impianto preso in considerazione ha capacità produttiva pari a 30Kg/lotto ed è equipaggiato con 2 condensatori: uno destinato alla condensazione dei metalli base più volatili, l'altro alla condensazione dell'argento.

3.4.1 LEGA DORE' #1

La lega da raffinare è una lega dorè contenente sostanzialmente oro ed argento in proporzioni simili, il processo ha previsto un singolo stadio di evaporazione dell'argento, essendo il tenore di impurità in lega praticamente nullo.



LEGA DORE' #1

DATI PROCESSO

T max= 1480°C
 Pressione=0,01mbar
 t evaporazione=70 min
 velocità evaporazione media= 118g/min
 Nel grafico sottostante è riportato l'andamento della temperatura del metallo e della massa in funzione del tempo.

Composizione chimica

%Au	%Ag	%Cu
49	50,8	0,2

Massa iniziale = 16749g

Figura 2. Immagine e dati tecnici della lega dorè #1 prima della raffinazione

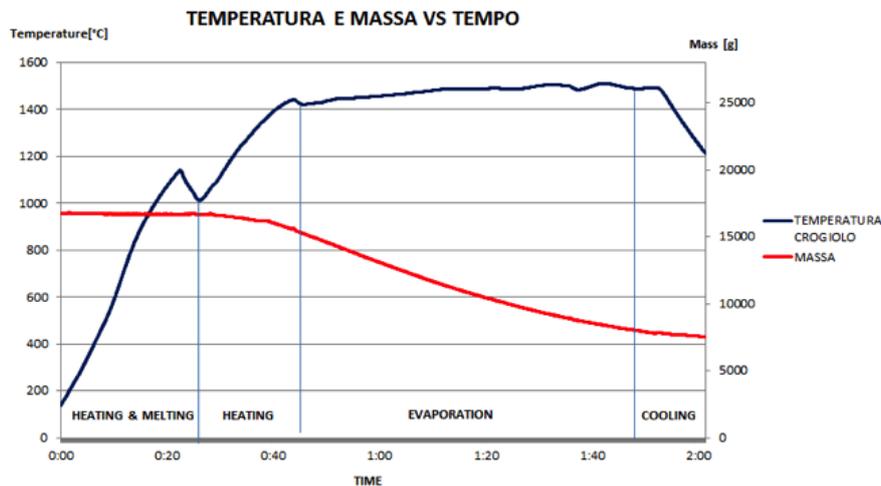


Grafico 6. Temperatura e massa del metallo durante il processo di raffinazione della lega dorè #1

RISULTATI

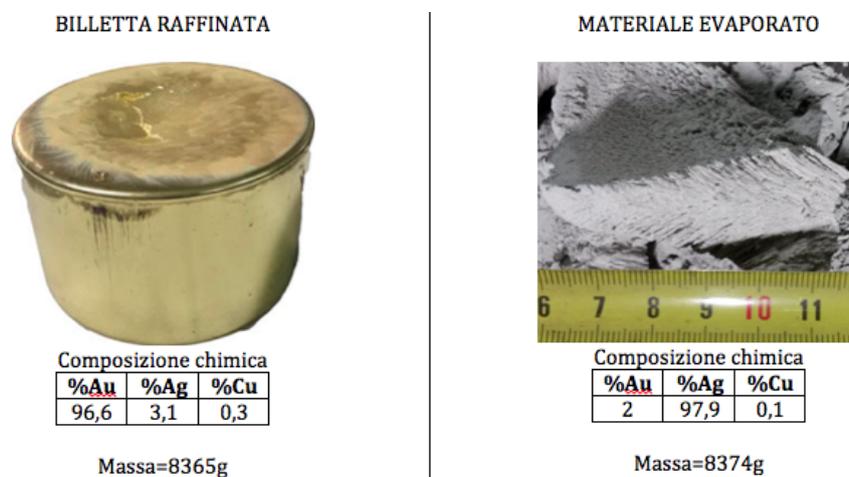


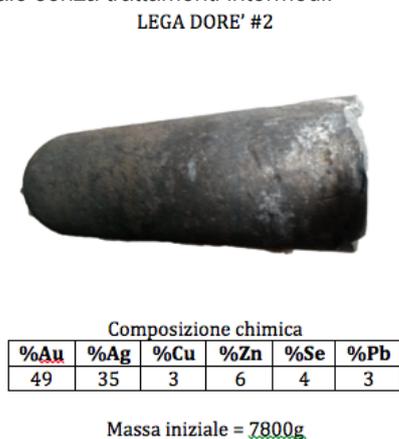
Figura 3a. 3b. Rispettivamente la lega raffinata ed il materiale condensato al termine del processo

Il materiale evaporato recuperato dal condensatore, ha forma e sostanza di un fango secco, molto friabile, il quale può essere immesso direttamente in crogiolo fusorio per la produzione di anodi destinati al processo di affinazione elettrolitica.

La selettività di separazione dell'argento è pari al 96,3% mentre per l'oro è pari al 98,4%.

3.4.2 LEGA DORE' #2

La lega dorè da raffinare contiene un tenore elevato di metalli base come zinco, piombo, rame e selenio. In questo caso il processo di distillazione avviene su due stadi al fine di separare l'argento dai metalli base volatili e di garantirne il successivo stadio di raffinazione finale senza trattamenti intermedi.



DATI PROCESSO

1° STADIO DI EVAPORAZIONE

T max= 1200 °C
 Pressione=10 mbar
 t evaporazione=20 min
 velocità evaporazione media= 58 g/min

2° STADIO DI EVAPORAZIONE

T max=1500 °C
 Pressione=0,01mbar
 t evaporazione=35 min
 velocità evaporazione media= 70 g/min

Figura 4. Immagine e dati tecnici della lega dorè #2 prima della raffinazione

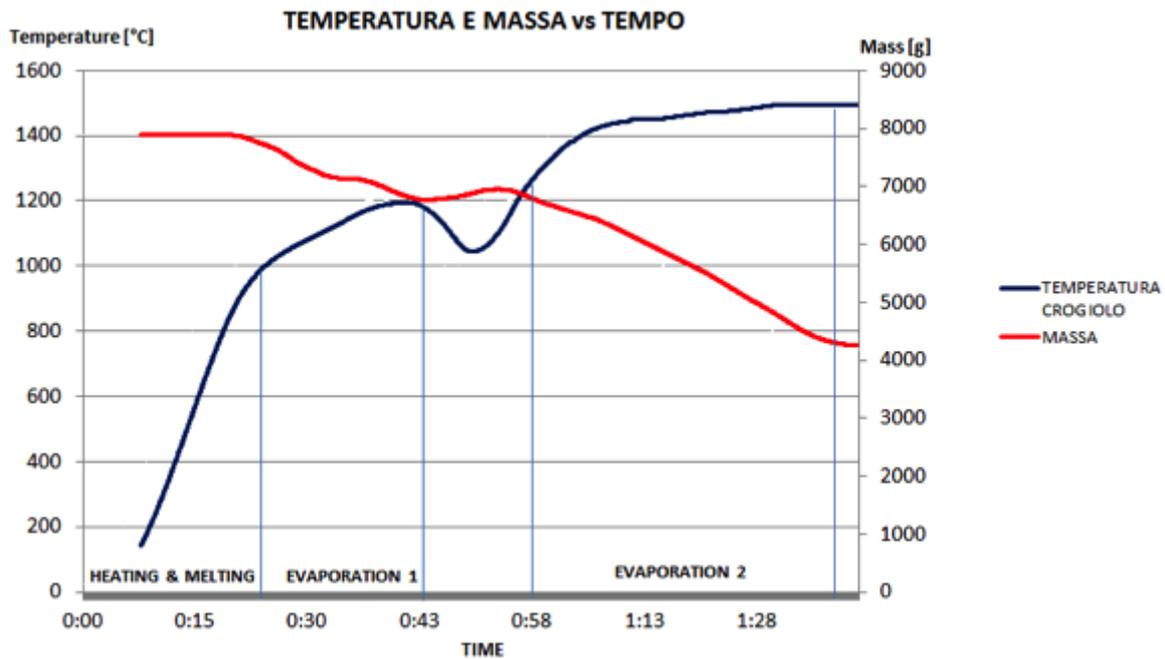


Grafico 7. Temperatura e massa del metallo durante il processo di raffinazione della lega dorè #2

RISULTATI

Dopo il processo si estraggono dall'impianto la billetta di metallo raffinato ed il materiale evaporato nei due condensatori.

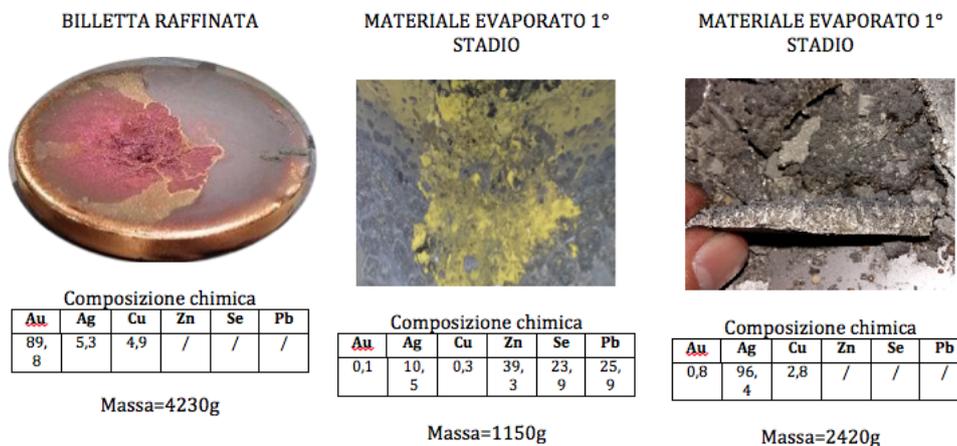


Figura 3a. 3b. 3c Rispettivamente la lega raffinata, il materiale condensato nel primo stadio e quello condensato nel secondo.

La selettività del processo è prossima al 100% per gli elementi più volatili come zinco, piombo e selenio. Per quanto riguarda l'argento e l'oro il valore è rispettivamente pari all'85% e 99,3%.

4. OBIETTIVI FUTURI E CONCLUSIONI

La tecnologia ALS®, grazie ai suoi punti di forza, si sta rivelando molto interessante nel panorama dei metodi di raffinazione.

Dal 1883 non sono state introdotte innovazioni tecnologiche di raffinazione secondaria dei metalli preziosi per via non chimica [7], e per questo motivo possiamo affermare che il nuovo processo presentato, essendo una separazione di tipo fisico e non chimico, è dal 1883 la prima vera innovazione totalmente GREEN a disposizione delle raffinerie secondarie.

Le ottime prestazioni conseguite con gli impianti finora costruiti ed installati danno la spinta per approfondire ulteriori obiettivi quali:

- Aumentare dell'efficienza e della produttività dell'impianto;
- Rendere l'impianto completamente automatizzato;
- Ottimizzare l'integrazione del processo con i processi di raffinazione posti a valle.

Data la flessibilità delle tecnologia, svincolata dalle limitazioni imposte dalla composizione chimica della lega da raffinare, si è convinti che essa abbia il potenziale di diventare un denominatore comune nelle raffinerie di metalli nei prossimi anni.

5. BIBLIOGRAFIA

- 1 A.I. Khlebnikov, Modern industrial experience of application of vacuum silver distillation for separation of gold-silver alloy, Non Ferrous Metals, Nr.2 2014
- 2 Dr. W.S. Rapson, Raffinazione dell'oro per il produttore di gioielleria, Gold technology nr.14;
- 3 John Marsden, Iain House, The chemistry of gold extraction 2nd edition, SME;
- 4 John C. Yannopoulos, The Extractive Metallurgy of Gold.
- 5 Dai Y N and Yang B, Vacuum metallurgy for non ferrous metals and materials. Metallurgical Industry Press, Beijing, 2000
- 6 P. Bolsaitis and L.Skolnick. Transaction Metallurgical Society A.I.M.E. p. 225, 1968
- 7 Wikipedia "Gold Parting", Encyclopedia Britannica "Gold processing", Chris Corti from World Gold Council web site

