



Idrometallurgia delle polveri provenienti dalle acciaierie elettriche

Una proposta per il recupero del ferro e dello zinco in modo efficiente

Le polveri provenienti dall'industria che produce acciai al carbonio ed utilizza il forno elettrico ad arco (polveri FEA) contengono quantità variabili ma elevate di metalli riciclabili come ferro e zinco; tuttavia queste polveri non possono essere processate direttamente in impianti tradizionali di tipo termico (es. forni Waelz) o chimico (es. Ezinex[®]) per la loro particolare composizione e per la presenza della zinco-ferrite. In questo lavoro, a valle di uno studio condotto sui principali processi idrometallurgici disponibili, è stato proposto uno schema per il recupero dello zinco e del ferro per via chimica mediante metodologia SRE (Selective Reactive Extraction) e la decomposizione della zinco-ferrite utilizzando reattivi riciclabili ed a basso impatto ambientale. Lo schema è teoricamente compatibile con il processo Ezinex[®] e permette il recupero della maggior parte del ferro riciclabile (Fe_2O_3) e dello zinco la riduzione al minimo del quantitativo di residui prodotti

■ *Francesco Baldassarre, con il contributo di Giuseppe Devincenzis e Pietro Garzone e la collaborazione di Giuseppe Chita per lo studio cristallografico delle polveri*

Powders produced by iron metallurgy industry and using the electric arc furnace (EAF), contain variable but large quantities of recyclable metals such as iron and zinc. Nevertheless these powders cannot be processed directly in traditional pyro metallurgical plant (ex. Waelz) or hydrometallurgical plant (ex. Ezinex[®]) for their particular composition and for the presence of zinc ferrite. In this work, downstream of a study made on the main hydrometallurgical processes has been proposed a scheme for the recovery of zinc and iron by chemical methods using SRE (Selective Reactive Extraction) and the decomposition of zinc ferrite using reusable reagents and with low environmental impact. The scheme is theoretically compatible with the Ezinex[®] process and allows the recovery of most of the recycled iron (Fe_2O_3) and zinc, minimizing the amount of residue products

■ **Francesco Baldassarre, Giuseppe Devincenzis, Pietro Garzone**
ENEA, Unità Tecnica Tecnologie

■ **Giuseppe Chita**
CNR, Istituto di Cristallografia (Bari)

Introduzione

Nell'industria metallurgica si producono notevoli quantità di effluenti solidi (polveri e scorie) contenenti alte percentuali di metalli. Nelle "acciaierie elettriche" che si basano sull'impiego del "forno elettrico ad arco" (FEA), il materiale di partenza per la produzione dell'acciaio non è il minerale ma il rottame che viene fuso in specia-

li forni a temperature superiori a 1.600 °C ed i metalli nel processo non vengono distrutti ma si trasferiscono nelle varie correnti, trasportati nei sistemi di filtrazione dei fumi di combustione e ridistribuiti nei residui. La possibilità di recupero e riutilizzo di questi metalli può consentire di abbattere i costi impiantistici di gestione ed una riduzione del loro impatto nell'ambiente (emissioni, discariche). Inoltre la conoscenza approfondita della composizione della matrice consente di sviluppare dei processi mirati ed ottimizzare il quantitativo di reagenti utilizzati, condizione questa necessaria affinché un processo possa essere sviluppato con il minimo impatto ambientale ed il minimo esborso economico. I maggiori ostacoli che hanno impedito lo sviluppo di processi industriali capaci di risolvere in maniera definitiva questo tipo di problematica sono la particolare composizione chimica, la disomogeneità di queste matrici e la presenza di alte percentuali di zinco ferrite: la disomogeneità nella composizione diventa un importante fattore di cui tener conto nello sviluppo di una nuova metodologia. In questo studio è stato analizzato lo stato tecnologico relativo al recupero idrometallurgico dei metalli riciclabili dalle polveri trattenute dal sistema di abbattimento fumi derivanti dalla produzione dell'acciaio al carbonio e proposto uno schema per il recupero di zinco e del ferro con metodologia *Selective Reactive Extraction* (SRE) e decomposizione della zinco-ferrite utilizzando reattivi riciclabili, facilmente disponibili ed a basso impatto ambientale, evitando processi di lisciviazioni con acidi minerali concentrati. Nello specifico considerando le caratteristiche chimiche delle polveri, lo schema ipotizzato si propone come una integrazione o una modifica di un processo industriale già esistente per il recupero per via chimica dello zinco (processo Ezinex[®]), con una serie di procedure finalizzate alla decomposizione della zinco-ferrite, permettendo il recupero della maggior parte del ferro, riciclabile nelle acciaierie stesse (Ematite, Fe₂O₃), un ulteriore recupero dello zinco e la riduzione al minimo del quantitativo di residui prodotti.

Tecnologie di trattamento e composizione delle polveri negli impianti siderurgici

Le tecnologie di trattamento delle polveri negli impianti siderurgici sono differenti; attualmente si adottano quattro diversi criteri di classificazione basati su:

1. scopo del trattamento (recupero dei metalli contenuti);

Composti	Polveri da acciaio al carbonio (% in peso)	Polveri da acciaio inossidabile (% in peso)
Fe	25-50	25-40
CaO	4-15	5-17
MgO	1-5	1-5
Al ₂ O ₃	0,3-0,7	1-4
SiO ₂	1,5-5	7-10
P ₂ O ₅	0,2-0,6	0,01-0,1
MnO	2,5-5,5	3-6
Cr ₂ O ₃	0,2-1	10-20
Na ₂ O	1,5-1,9	-
K ₂ O	1,2-1,5	-
Zn	10-35	2-20
Pb	0,8-6	0,5-2
Cd	0,02-0,1	0,01-0,08
Cu	0,15-0,4	0,01-0,3
Ni	0,02-0,04	2-4
V	0,02-0,05	0,1-0,3
Hg	0,0001	-
Cl	1,5-4	-
F	0,02-0,09	0,01-0,05
S	0,5-1	0,1-0,3

TABELLA 1 Composizione media delle polveri ottenute dalla produzione di diversi acciai
Source: C. Raggio^[2]

2. scala di impianto e localizzazione (taglia e dimensioni del bacino di utenza);
3. prodotti recuperati (ferrosi, zinciferi, ossidi, zinco e sali di zinco);
4. tipo di processo (pirometallurgico, idrometallurgico, piro-idrometallurgico).

Consideriamo i punti 1) e 3) e facciamo riferimento al processo idrometallurgico del punto 4). Tipologia di prodotti recuperati: allo stato attuale i processi di tipo termico sono più adatti al recupero di prodotti ferrosi, mentre i processi idrometallurgici valorizzano meglio i prodotti zinciferi o altri metalli presenti in piccole quantità, ma di elevato valore economico (es. Ni, Cr). Per quanto riguarda la composizione media di queste polveri è necessario distinguere la tipologia di processo dalle quali esse derivano in quanto differiscono in alcuni elementi come indicato nella tabella 1.

In Italia circa il 50% di queste polveri viene trattata, in idonei forni, mediante il processo termico Waelz per il

recupero dello zinco, mentre il resto va in discarica per rifiuti tossico-nocivi con notevoli costi di smaltimento.

Processi idrometallurgici

Negli impianti “primari” di produzione dello zinco elettrolitico è prevista la dissoluzione dei minerali di zinco in acido solforico (lisciviazione), purificazione della soluzione mediante cementazione con polvere di zinco ed elettrolisi finale delle soluzioni solforiche. Questa procedura è adatta a minerali dello zinco di qualsiasi origine, in quanto trattasi di materiale omogeneo, e la tecnologia è adattabile alla naturale ma piccola variazione in composizione del minerale stesso. Se al posto del minerale utilizziamo materiali secondari (sottoprodotti, rifiuti o altro) poco omogenei e con impurezze indeterminate, allora questa metodologia di produzione dello zinco non è direttamente e facilmente applicabile. Infatti, come si può vedere dalla tabella 2, la polvere FEA (proveniente da acciaieria) e il calcinato (proveniente dal minerale) differiscono nella composizione.

Elemento	Polvere FEA	Calcinato (dopo arrostitimento)	Blende (solforati)
Zn _{tot} %	23,2	61,6	52,5
Fe _{tot} %	28,9	7,91	6,7
Pb %	4,2	2,24	1,9
CaO %	5	0,81	0,7
S _{tot} %	0,4	-	31
C %	1,1	-	-
SiO ₂ %	3,6	2,37	2
Mn %	4,2	0,44	0,4
Cu %	0,3	0,72	0,6
Sn %	0,1	0,05	0,04
Cd %	0,1	0,72	0,6
MgO %	3,9	0,33	0,3
As g/tonn	135	17.805	15.000
Sb g/tonn	23	712	600
Co g/tonn	41	18	15
Ni g/tonn	467	36	30
Cl g/tonn	40.000	50	300
F g/tonn	4.000	10	150

TABELLA 2 Composizione chimica delle polveri di diversa origine
Source: APAT¹¹

L'estrazione dello zinco dalle polveri FEA passa attraverso un ciclo simile (estrazione con agente lisciviante o solvente, purificazione ed elettrolisi per la produzione di zinco e fusione in lingotti). In questo caso, però, la metodologia di estrazione per le differenze in composizione può essere differente e complessa; inoltre la bassa percentuale di zinco e la presenza di quantità superiori di alcuni elementi (alcalino-terrosi, Si, Mn, Pb) comporta in generale maggiori costi di esercizio. In tutti i casi il ferro, durante l'arrostitimento del minerale (blende) e per le alte temperature di processo (nei forni FEA), si lega allo zinco formando ferriti di zinco o “spinelli” resistenti all'attacco con acido solforico diluito. Uno dei problemi maggiori relativi alle polveri FEA è proprio l'alto contenuto di zinco-ferrite (stabile) e questo rende assai difficoltosa la rimozione e il recupero dello zinco dalle polveri.

La dissoluzione della zinco-ferrite avviene mediante l'utilizzo di acido solforico concentrato (200 g/L), ma ciò comporta anche la dissoluzione di altri elementi come il piombo ed il ferro; il ferro solubile diventa difficilmente eliminabile dalla soluzione. I metodi tradizionali di rimozione del ferro in soluzione si basano sui classici meccanismi di precipitazione nella forma di Jarosite ($K_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$), Goethite ($FeO(OH)$), Ematite (Fe_2O_3). Tutti questi processi avvengono attraverso reazioni di ossido-riduzione e generano residui solidi di basso valore commerciale ed inoltre la precipitazione del ferro nelle due forme Jarosite e Goethite sottrae zinco a causa della coprecipitazione, e questo può rappresentare un inconveniente. Una lisciviazione blanda con acido solforico diluito minimizza il problema del ferro, ma non quello del piombo, che permane nel residuo. In conclusione, l'applicazione diretta di tecnologie idrometallurgiche convenzionali sulle polveri FEA rimane impraticabile, se non opportunamente implementata da specifiche soluzioni.

Processo Ezinex

Il processo EZINEX[®] (figura 1) si basa sulla lisciviazione diretta delle polveri con cloruro d'ammonio come agente lisciviante selettivo, in maniera tale da non portare ferro in soluzione. Gli altri metalli eventualmente presenti (Cu, Cd, Ni, Ag) reagiscono con lo stesso meccanismo, solo la ferrite e la silice non si dissolvono in questo stadio; la dissoluzione del piombo (azione complessante del cloruro) è funzione della solubilità

a seconda della temperatura di processo. La soluzione destinata alla elettrolisi nel processo Ezinex® ha una temperatura di circa 65-70 °C e la concentrazione dello Zn^{2+} è circa 10-15g/L. Il pH è compreso tra 5,8-6,5 all'inizio dell'elettrolisi; nonostante l'abbassamento del pH nel corso dell'elettrolisi, l' H^+ non si scarica a causa della sovratensione sugli elettrodi. Il processo è a basso impatto ambientale. Per purificare la soluzione viene aggiunta polvere di zinco ed il precipitato viene inviato ad un impianto raffinatore per il recupero del piombo. L'elettrolita circolante in impianto è quindi una soluzione acquosa del complesso $Zn(NH_3)_2Cl_2$. Nel processo Ezinex® un evaporatore separa i sali in eccesso che si concentrano nell'elettrolita mediante cristallizzazione. Il processo presenta vantaggi (selettività e basso impatto ambientale) ma anche svantaggi, maggiormente evidenziati quando vengono processate polveri FEA: presenza nel residuo di alte percentuali di zinco nella forma non lisciviabile (zinco ferrite), grandi quantità di residui prodotti ed un sistema di purificazione finalizzato solo al recupero del piombo. Le reazioni chimiche in soluzione ed agli elettrodi sono illustrate nel Box n.1.

Processo Ezinex modificato

Uno degli inconvenienti del processo Ezinex® è la elevata produzione di residui (circa 750 kg/tonnellata) a causa della limitata resa estrattiva dello zinco (~80%) dopo la lisciviazione, dovuta alla presenza di zinco ferrite nel residuo il cui abito cristallino è assai resistente. Nel processo Ezinex® tradizionale il recupero del ferro non è previsto. Uno dei sistemi chimici più efficaci e studiati per la decomposizione della zinco ferrite fa uso di un eccesso di $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Tutte le reazioni sono illustrate nel Box n. 2.

Tutto questo ci consente non soltanto di recuperare ulteriormente zinco (reagisce anche ZnO non reagito con cloruro d'ammonio) e ferro riciclabile (Ematite), ma anche di generare un ambiente di reazione sufficientemente acido (per la presenza di HCl), necessario alla successiva precipitazione a caldo del ferro in eccesso stechiometrico.

La separazione del ferro inoltre, viene eseguita prima della cementazione per minimizzare il consumo di polvere di zinco e la produzione di cementi. L'eccesso stechiometrico del ferro può essere anch'esso precipitato come Ematite successivamente in opportuna caldaia; in

alternativa è possibile predisporre un sistema per recuperare il reattivo, precipitando l'eccesso di ferro come cloruro ferrico recuperandolo. Il calore della caldaia può essere opportunamente recuperato per scaldare la soluzione lisciviante. È possibile minimizzare l'impiego del sale di ferro ottimizzando l'estrazione dell'ossido di zinco nello stadio precedente, prevedendo due stadi di lisciviazione con il cloruro d'ammonio (reattivo riciclabile). Per la produzione di un residuo riutilizzabile (privo metalli tossici specie il Pb) a volte è necessario purificare ulteriormente il residuo rimuovendo il piombo non estratto nelle fasi precedenti o tracce di zinco.

Come specificato nel Box n. 2 uno specifico reagente è il Mononitritotriacetato ($HNTA^{2-}$). È evidente dalle reazioni e dalla stechiometria che quanto meno ossido di zinco è presente tanto meno complessante viene consumato; inoltre è sufficiente un piccolo aggiustamento di pH per ripristinare il complessante come si evince dall'ambiente di reazione. I solfuri prodotti (ZnS , PbS , S) sono in qualche modo riutilizzabili ed ammontano a pochi kg per tonnellata di polvere trattata. L'Ematite residua contiene insolubili come Zn_2SiO_4 , $CaSiO_3$, alluminosilicati in quantità variabili a seconda della composizione iniziale della polvere. È importante sottolineare che il processo proposto è applicabile alle polveri FEA provenienti dalla produzione di acciai normali, mentre per le polveri derivanti dalla produzione di acciaio inox è necessario prendere in considerazione anche uno schema per il recupero e la commercializzazione

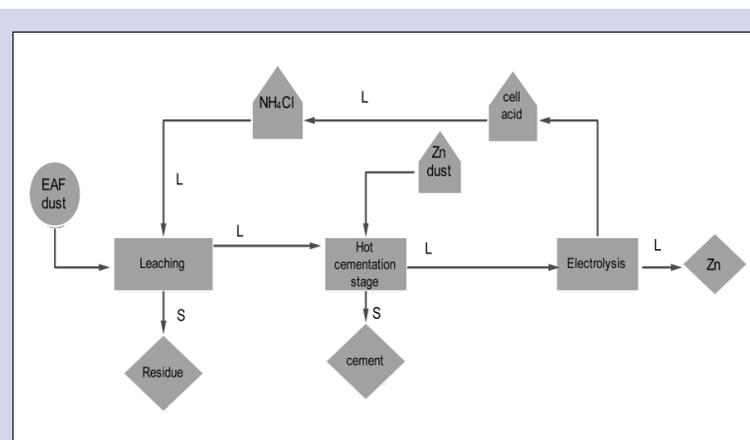


FIGURA 1 Schema a blocchi del processo Ezinex® tradizionale
Fonte: Dr. Marco Olper (Engitec Technologies SpA)⁽⁹⁾

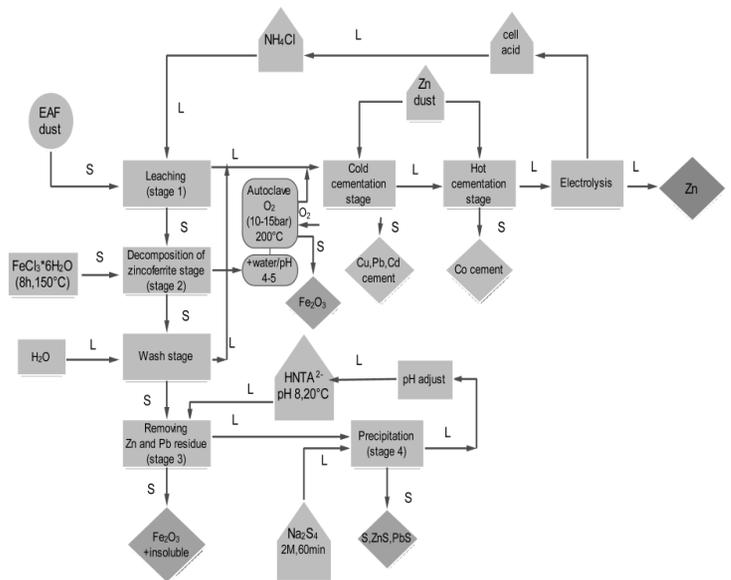


FIGURA 2 Schema a blocchi del processo Ezinex® proposto
Fonte: ENEA

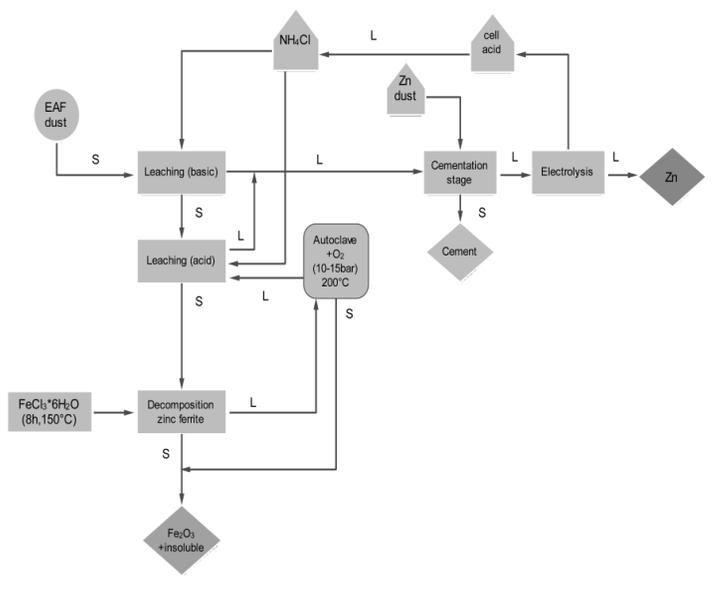


FIGURA 3 Schema Ezinex® modificato in due stadi
Fonte: ENEA

di Cr e Ni. La purificazione mediante cementazione è una fase importante e necessaria, in quanto le impurezze possono generare una serie di inconvenienti sia durante l'elettrolisi (abbassamento della efficienza in corrente, alterazione della morfologia dello zinco depositato al catodo), che nella fase successiva (formazione di schiume, incrostazioni, depositi).

La fase di purificazione con polvere di zinco in questo schema viene proposta in un doppio stadio per eliminare in maniera differenziata le impurezze metalliche, producendo cementi di composizione meno complessa e più interessanti commercialmente. In questo modo è possibile ottenere anche altri vantaggi:

- non è necessario aggiungere il rame per rimuovere il cobalto se presente;
- le piccole quantità di arsenico spesso presenti nelle soluzioni impure sono sufficienti alla attivazione della reazione;
- il processo è automatizzabile: è possibile dosare la quantità di zinco in base alla misura del potenziale di un elettrodo che è funzione della concentrazione delle impurezze in soluzione.

È stato effettuato un calcolo su 1.000 kg di polveri FEA, simulando una composizione delle polveri vicina a quella reale. I risultati (teorici) indicati in tabella 3 tengono conto dello schema proposto (figura 2), della stechiometria e delle rese delle reazioni indicate in ciascuno stage nel Box n. 2.

Uno schema alternativo a quello proposto potrebbe essere quello indicato in figura 3: teoricamente è possibile eseguire una lisciviazione in due stadi a pH leggermente acidi in cui è possibile riciclare la soluzione contenente l'HCl prodotto nello stage di decomposizione della zinco-ferrite con $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, nel secondo stadio di lisciviazione con cloruro d'ammonio. In questo modo si estraggono quantitativamente l'ossido di zinco ed il piombo, semplificando le operazioni successive di trattamento del residuo. In questo caso è possibile eliminare gli stage 3 e 4 e la fase relativa al lavaggio con acqua. Rispetto allo schema precedente, presenta il vantaggio di una maggiore economicità e semplicità operativa. Gli svantaggi sono: utilizzo di un quantitativo superiore di lisciviante, produzione di un residuo la cui composizione è più sensibile alla composizione della polvere in ingresso. La purificazione della soluzione è di tipo tradizionale (cementazione in singolo stadio a caldo).

Composto	% peso	Massa (kg)	Composizione (kg) residuo dopo stage 1 (Ezinex)	Composizione (kg) residuo dopo stage 2 (FeCl ₃)	Composizione (kg) residuo dopo stage 3+4
ZnO	20	200	40	4 (0,95%)	0,4 (0,096%)
ZnO·Fe ₂ O ₃ (zincoferrite)	22	220	220	22 (5,2%)	22 (5,3%)
PbO	4	40	4	4 (0,95%)	0,4 (0,096%)
PbSO ₄	1	10	0	0	0
CaSO ₄ ·2H ₂ O	2,5	25	0	0	0
CaO	5	50	0	0	0
MgO	2	20	0	0	0
Na ₂ O	2	20	0	0	0
K ₂ O	2	20	0	0	0
Fe ₂ O ₃	5	50	47,5	47,5	47,5
SiO ₂	10	100	100	100	100
Al ₂ O ₃	0,5	5	5	5	5
Silicati, alluminosilicati, inerti	24	240	240	240	240
Totale residuo (kg)	100	1.000	656,5	422,5	415,3

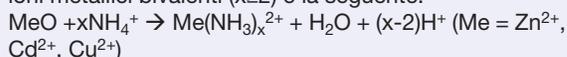
TABELLA 3 Composizione teorica delle polveri processate secondo lo schema proposto in figura 2

Fonte: ENEA

box 1

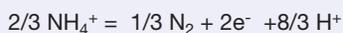
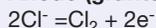
Reazioni nel processo Ezinex® tradizionale

La reazione generica in forma ionica semplificata, per ioni metallici bivalenti ($x \geq 2$) è la seguente:

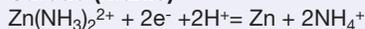


Questo processo è assai interessante in quanto permette una estrazione selettiva dello zinco in celle senza sviluppo di cloro: si ossida il cloruro d'ammonio, ma la formazione di azoto passa attraverso la formazione di cloro gassoso, il quale reagisce con l'ammonio in soluzione producendo cloruro d'ammonio; in questo modo è possibile lavorare ad un potenziale più basso rispetto all'equivalente elettrolisi di una soluzione di solfato di zinco in cui è coinvolto l'ossigeno (depolarizza l'anodo). Agli elettrodi:

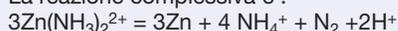
Anodo (grafite)



Catodo (titanio)



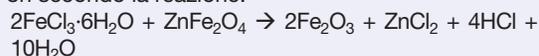
La reazione complessiva è:



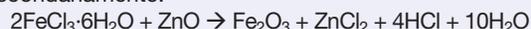
box 2

Processo Ezinex® modificato

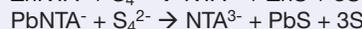
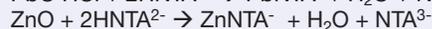
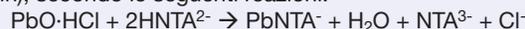
Per la decomposizione della zinco-ferrite si fa uso di un eccesso stechiometrico di FeCl₃·6H₂O a 150°C per 6-8h secondo la reazione:



Secondariamente:



Un reagente complessante efficace e riciclabile (mediante acidificazione) è l'HNTA²⁻/NTA³⁻ (mononitritotriacetato, pH 8, 20°C) in combinazione con Na₂S₄ 2M (60 min), secondo le seguenti reazioni:



Le reazioni in ciascuno stage sono:

stage 1: $\text{ZnO} + 4\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ (resa media dell'80%, processo Ezinex®)

stage 2: $4\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{ZnO} \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{ZnCl}_2 + 8\text{HCl} + 20\text{H}_2\text{O}$ (resa media 90%)

stage 3: $\text{PbO} + \text{ZnO} + 4\text{HNTA}^{2-} \rightarrow \text{PbNTA}^- + \text{ZnNTA}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NTA}^{2-}$ (resa media 90%)

stage 4: $\text{PbNTA}^- + \text{ZnNTA}^- + 2\text{S}_4^{2-} \rightarrow 2\text{NTA}^{3-} + 6\text{S} + \text{ZnS} + \text{PbS}$ (resa media 90%)

Conclusioni

La tecnologia di stabilizzazione/vetrificazione non contempla recuperi o riciclo delle polveri e richiede inoltre elevati consumi elettrici. Il processo termico Waelz non recupera ferro o altri elementi, inoltre non è idoneo per polveri FEA.

Gli impianti di tipo idrometallurgico sinora realizzati presentano tutti degli svantaggi e sono di piccola taglia; risulta inoltre critico il riciclo dei reattivi ed il recupero di ogni elemento di valore. Secondo lo schema proposto in figura 2 è possibile processare polveri contenenti percentuali variabili di zinco-ferriti e piombo e ridurre il quantitativo di residui: in base alle reazioni ed alle rese è ipotizzabile in teoria un abbattimento del 36%

in peso dei residui, la rimozione del 99,5% del ZnO e la decomposizione del 90% della zinco-ferrite, eliminando una parte degli svantaggi del processo Ezinex®. In alternativa è possibile effettuare una lisciviazione in doppio stadio con cloruro d'ammonio in ambiente blandamente acido anch'esso facilmente integrabile nel processo Ezinex® tradizionale; in questo caso però è più difficile prevedere un bilancio, in quanto strettamente legato al grado di riciclo dei reagenti.

Il recupero totale dello zinco ed il riutilizzo dei residui, se concretamente realizzati, possono rappresentare un importante passo in avanti verso il raggiungimento dell'obiettivo zero waste. ●

bibliografia

- [1] Rapporto APAT 38 (2003), *Il ciclo industriale dell'acciaio da forno elettrico in Italia*. ISBN 88-448-0112-4.
- [2] C. Raggio (2004), *La tecnologia del recupero polveri degli impianti metallurgici: una panoramica sui processi, memoria presentata alla giornata di studio Emissioni di Polveri e Fumi*, Brescia.
- [3] Tomas Havlik, Martina Turzakova, Srecko Stopic, Bernd Friedrich (2005), *Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid*. Hydrometallurgy 77, pp 41-50, Elsevier.
- [4] Tomas Havlik, Bernd Friedrich, Srecko Stopic (2004), *Pressure Leaching of EAF Dust with Sulphuric Acid*. World of Metallurgy – ERZMETALL 57, No. 2.
- [5] M. Cruells, A. Roca and C. Nunez (1992), *Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid*. Hydrometallurgy 31, pp 213-231, Elsevier.
- [6] Ulmann's (2007), *Encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley.
- [7] Fillippou D. (2004), *Innovative hydrometallurgical processes for the primary processing of zinc*. Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 25, pp.205-252, Maney Publishing.
- [8] Dr. Marco Olper (1998), *The ezinex process - five years of development from bench scale to a commercial plant*. Zinc and Lead processing CIM, Calgary, Alberta Canada.
- [9] Dr. Oliviero Lanzani, Dr. Marco Olper, Dr. Massimo Maccagni - Engitec Group (1999), *The Ezinex® process - an innovative approach for the crude zinc oxide/EAF dust treatment*. Cleaner production workshop in Taiwan - Recycling of wastes in EAF Steel Mill/Stainless Steel Mills, Kaoshiung, Taiwan ROC.
- [10] K. Jha, V. Kumar, R.J. Singh (2001), *Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes*. Resources Conservation & Recycling 33, pp 1-22, Elsevier.
- [11] Dr M. Olper, Dr M. Maccagni (2001), *Electrolytic Zinc Production from Crude Zinc Oxides with the EZINEX® Process*. Electrometallurgy - CIM Conference; August 18th-21st, 2001; Toronto, Canada.
- [12] Loris Bianco (2008), *Zero waste esperienza di un'acciaieria elettrica*, (parte I e II).
- [13] Sarka Langová, Juraj Lesko, Dalibor Matysek (2009), *Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid*. Hydrometallurgy 95, pp 179-182, Elsevier.
- [14] N. Leclerc, E. Meux, Jean-Marie Lecuire (2003), *Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites*. Hydrometallurgy 70, pp 175-183, Elsevier.
- [15] Nathalie Leclerc, Eric Meux, Jean-Marie Lecuire (2002), *Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritriacetate anion and hexahydrated ferric chloride*. Journal of Hazardous Materials B91, pp 257-270, Elsevier.
- [16] Hydrometallurgical principles (2001), *Encyclopedia of materials: Science and Technology*, ISBN: 0-08-0431526, pp 3976-3982, ELSEVIER SCIENCE Ltd.
- [17] S. Schlumberger, M. Schuster, S. Ringmann, R. Koralewska (2007), *Recovery of high purity zinc from filter ash produced during the thermal treatment of waste and inerting of residual materials*. Waste Management&Research 25 (6), pp 547-555. Elsevier.
- [18] Haldun Kurama, F. Goktepe (2003), *Recovery of zinc from waste material using hydrometallurgical processes*. Environmental Progress 22 (3), pp 161-166. Wiley.
- [19] Teresa Pecina, Telhma Franco, Pedro Castillo, Erasmo Orrantia (2008), *Leaching of a zinc concentrate in H₂SO₄ solutions containing H₂O₂ and complexing agents*. Minerals Engineering, 21, pp 23-30. Elsevier.
- [20] F. Baldassarre, P. Bruno, M. Caselli, P. Ielpo, G. Cornacchia, A. Canonico, G. Chita (2008), *Recovery of zinc from ashes of automobile tire wastes by pH controller solutions of ammonium chloride*. Environmental Science, An Indian Journal. ESAIJ,3(2), pp 206-211. Trade Science Inc.