

Metallurgia Estrattiva

Lo studio dell'estrazione dei metalli dai loro giacimenti presenti sulla terra costituisce la scienza detta **metallurgia estrattiva**, una disciplina che sviluppa i propri metodi basandosi sulla chimica e sulla fisica e sull'ingegneria per quanto riguarda le tecnologie. Come scienza è una disciplina relativamente nuova, ma i suoi esordi, che risalgono a circa 6000 anni fa nel Vicino Oriente, segnarono l'uscita dell'umanità dall'Età della Pietra. I primi metalli conosciuti furono senza dubbio l'oro, l'argento ed il rame, poiché potevano essere trovati allo stato nativo (elementare).

L'oro e l'argento venivano apprezzati per i loro usi ornamentali, ma sono troppi teneri perché se ne potessero ricavare attrezzi. Anche il ferro può essere ritrovato nella forma elementare nelle meteoriti (sebbene raramente) ed in alcuni particolari ambienti geologici (vedere il paragrafo "L'elemento ferro - Origine").

La maggior parte dei metalli è combinata nei minerali con altri elementi, come l'ossigeno e lo zolfo, e per liberarli sono necessari dei processi chimici. Come è evidente dalla tabella I, le energie libere di formazione della maggior parte degli ossidi metallici sono negative, il che dimostra come la reazione opposta, che produce il metallo libero e l'ossigeno, debba avere una variazione di energia libera positiva. Gli scienziati possono ottenere questa reazione inversa solo accoppiandola con una seconda reazione chimica spontanea.

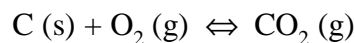
Ossido	Metallo	n°(elettroni scambiati)	$\Delta G^\circ/n$ (KJ/mole) dell'ossido	Metodo di estrazione del metallo
Au ₂ O ₃	Au	6	> 0	Libero in natura
Ag ₂ O	Ag	2	- 6	Libero in natura
HgO	Hg	2	- 29	Riscaldamento di HgO
CuO	Cu	2	- 65	Fusione reattiva di CuFeS ₂
PbO	Pb	2	- 94	Fusione reattiva di PbS
NiO	Ni	2	- 106	Fusione reattiva di NiS
Fe ₂ O ₃	Fe	6	- 124	Fusione reattiva (carbonio)
SnO ₂	Sn	4	- 130	Fusione reattiva
ZnO	Zn	2	- 159	Fusione reattiva di ZnS
Cr ₂ O ₃	Cr	6	- 176	Riduzione con Al, elettrolisi
Na ₂ O	Na	2	- 188	Elettrolisi di NaCl
TiO ₂	Ti	4	- 222	Reazione con Mg
Al ₂ O ₃	Al	6	- 264	Elettrolisi
MgO	Mg	2	- 285	Elettrolisi

Tabella I Classificazione degli ossidi metallici in base alla loro energia libera di formazione.

Nota bene. Le energie libere standard $\Delta G^\circ/n$ (KJ/mole) per gli ossidi metallici sono state ricalcolate, per rendere possibile il confronto diretto, dividendole per “n”, cioè per la diminuzione complessiva del numero di ossidazione necessaria per ridurre tutti gli atomi del metallo contenuti nell’ossido fino allo stato di ossidazione zero. Perciò, la riduzione dell’ematite, Fe_2O_3 , richiede un cambiamento dello stato di ossidazione di 2 atomi di Fe dallo stato (+3) allo stato (0), così che $n = 2 \times 3 = 6$ (sono cioè necessari 6 elettroni ogni molecola di ematite).

Maggiore è il costo in termini di energia libera, maggiori difficoltà presenterà la produzione del metallo libero. Perciò l’oro e l’argento (in cima alla tabella I) esistono in natura come elementi ed il mercurio può essere separato dal suo ossido o dal minerale grezzo solfuro (cinabro) semplicemente con un modesto riscaldamento.

L’estrazione del rame, dello zinco e del ferro richiede condizioni molto più impegnative; i minerali grezzi di questi metalli sono ridotti nelle reazioni chimiche ad alta temperatura, chiamate generalmente **pirometallurgia**. Queste reazioni vengono ottenute in enormi fornaci, in cui un combustibile come il coke (carbone da cui sono state eliminate le componenti volatili) serve sia come agente riducente che come fonte di calore per mantenere le alte temperature richieste. Il processo, chiamato **fusione reattiva**, comprende sia variazioni chimiche che la fusione. La combustione del carbonio



produce la forza trainante per l’intera reazione.

Nemmeno la fusione reattiva è sufficiente per i metalli che si trovano in fondo alla tabella I e che hanno le energie libere di formazione dei loro ossidi (ed anche dei loro solfuri) più negative degli altri. Per produrli sono necessari i metodi elettrometallurgici che verranno esaminati alla fine di questa sezione.

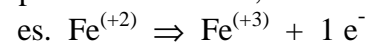
Per richiamare alcuni concetti di chimica “generale”, possiamo ricordare alcune definizioni.

Il “**numero di ossidazione**” (N.O.) corrisponde alla *valenza* dell’elemento in quella particolare condizione, cioè al numero di elettroni che l’elemento ha perso o acquisito rispetto alla propria condizione di atomo, cui corrisponde lo stato di ossidazione (valenza) “zero”.

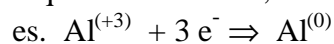
Le reazioni in cui gli elementi cambiano numero di ossidazione (valenza) sono dette **reazioni di ossidoriduzione**, sinonimo di reazioni che avvengono con uno scambio di elettroni.

Per riassumere: in una reazione di ossidoriduzione una specie chimica può subire un’ossidazione oppure una riduzione. Tuttavia, nel complesso della reazione, il numero degli elettroni perduti (dall’elemento ossidato) e il numero degli elettroni acquisiti (dall’elemento ridotto) devono essere uguali (bilancio di carica).

Ossidazione = perdita di elettroni, aumento del numero di ossidazione



Riduzione = acquisto di elettroni, diminuzione del numero di ossidazione



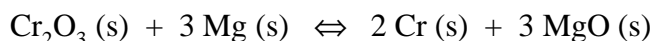
Quando un ossido di metallo viene ridotto alla forma elementare (N.O. = 0), le energie libere molarie di formazione (come fatto nella tabella I) devono essere divise per la variazione complessiva del numero di ossidazione. Questo permette un chiaro confronto fra l’ossidazione e la riduzione di due composti che abbiano i metalli in diversi stati di ossidazione.

Per esempio: la riduzione di una mole di Fe_2O_3 ($\text{Fe}^{(+3)}$) a ferro elementare ($\text{Fe}^{(0)}$) richiede l’acquisto di $2 \times 3 = 6$ moli di elettroni che sono forniti dall’ossidazione di 3 moli di atomi di carbonio,

ciascuna delle quali fornisce 2 moli di elettroni ($3 \times 2 = 6$) nel passaggio da C (N.O. = 0) a CO (N.O. = +2). Questa del ferro è una quantità di carbonio tre volte maggiore di quella richiesta per la riduzione di una mole di ZnO; perciò la sua energia libera di formazione in tabella I è stata divisa per 6, mentre l' energia libera di formazione dello ZnO è stata divisa solo per 2, cioè per il numero di "moli di elettroni" (la carica di una mole di elettroni è detta *costante di Faraday* ed è pari a 96485 C) coinvolte nella reazione.

La posizione nella tabella I indica quali metalli allo stato elementare possono ridurre gli ossidi di altri metalli.

Per esempio: la variazione di energia libera standard per la riduzione



è data dalla seguente equazione: $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ (\text{prodotti}) - \Delta G^\circ (\text{reagenti})$, avendo preso nota che le ΔG° (energie libere standard) degli elementi sono convenzionalmente poste tutte uguali a "zero".

$$\Delta G^\circ = 3 \Delta G^\circ (\text{MgO}) - \Delta G^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_3) = 6 \times \left[\frac{1}{2} \Delta G^\circ (\text{MgO}) - \frac{1}{6} \Delta G^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_3) \right]$$

Poiché MgO si trova sotto il Cr_2O_3 nella tabella I, la differenza in parentesi quadra è negativa, e questa reazione è spontanea. Un calcolo simile può essere fatto per ogni coppia di composti della tabella a conferma che un metallo ridurrà spontaneamente l' ossido di ogni altro elemento che si trovi sopra a quel metallo nella tabella. Quindi, ad esempio, il magnesio viene utilizzato commercialmente per produrre il titanio dal suo minerale, il rutilo (TiO_2). Anche l' alluminio reagisce in modo spettacolare con l' ossido di ferro (III) nella reazione detta della "termite" che produce Fe e Al_2O_3 .

I metalli che si trovano in fondo alla tabella sono i più difficili da produrre in termini di energia termodinamica e, una volta prodotti, sono i più reattivi. Non è accidentale che esista una correlazione tra la reattività di un metallo ed il periodo storico in cui è stato per la prima volta isolato in forma elementare.

La parte restante di questo paragrafo è dedicata alla produzione ed all' uso di due dei più importanti metalli prodotti con una riduzione chimica, il rame ed il ferro. Alla fine vengono dati, per confronto, alcune informazioni relative ad altri due importanti metalli, l' alluminio ed il magnesio, la cui produzione richiede processi elettrochimici.

Metallurgia del rame

Il rame si trova in numerosi minerali in forma di venature che sono frequentemente esposte in affioramenti sulla superficie terrestre. La calcopirite (CuFeS_2), la calcocite (Cu_2S) e la bornite (Cu_5FeS_4) sono i più importanti tra i minerali contenenti rame. Se esposti agli agenti atmosferici, questi vengono ossidati in splendidi carbonati blu o verdi a base di rame come la malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e l' azzurrite $\text{C}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, pietre che sono semipreziose.

Si può ritenere che la metallurgia del rame possa essere iniziata quando un vasaio introdusse un minerale grezzo come la malachite nel proprio forno, forse come smalto colorato, e trovò un globulo di metallo rosso dopo aver trattato il minerale ad alta temperatura in un' atmosfera riducente generata dalla combustione del carbonio (carbone):



Certamente questo non è ancora rame puro.

Il rame non è sufficientemente duro per poter essere utilizzato come strumento da taglio, sebbene in alcuni casi possa venir indurito con una lavorazione al maglio. Sono stati ritrovati attrezzi come pugnali e lance risalenti al terzo millennio a.C. contenenti piccole percentuali di arsenico che conferisce al rame una certa durezza.

Non possiamo essere sicuri se lo stagno sia stato utilizzato coscientemente o se la sua presenza derivi da un uso accidentale di minerali contenenti, oltre allo stagno, come impurità minore una certa concentrazione di arsenico. Comunque la sua comparsa, inizialmente in piccole tracce, è andata aumentando fino al 10 % con il passare dei secoli, il che certamente segna l' inizio di un' industria notevolmente sofisticata. **Ibronzo** è una lega che contiene circa il 10 % di stagno ed il 90 % di rame. Esso è duro senza essere fragile, può essere colato in uno stampo e fonde ad una temperatura (950 °C) ben al di sotto del punto di fusione del rame puro (1084 °C).

L'**ottone** è la seconda importante lega del rame, contenente fino al 42 % di zinco. L' ottone è stato scoperto dai Romani e oggi viene apprezzato come materiale per strumenti di precisione poiché è duro, facile da lavorare e resistente alla corrosione.

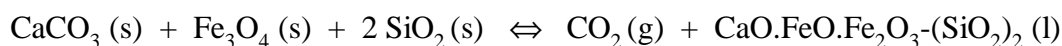
L' attuale grande richiesta di rame deriva principalmente dal suo uso nei fili metallici per il trasporto dell' elettricità; questo ha determinato la ricerca in tutto il mondo di minerali del rame, tra i quali il più abbondante è la calcopirite (CuFeS_2).

Operazioni in miniere aperte di dimensioni molto estese rimuovono e frantumano tonnellate di rocce che possono contenere anche meno dell'1 % di rame. Per concentrare i minerali del rame si usa una **flottazione schiumosa**. In questo processo, frammenti di minerale di piccole dimensioni vengono mescolati con l' acqua, con un olio speciale e con un detergente. Un flusso di aria compressa produce una miscela soffice e schiumosa in cui le particelle di minerale bagnate con l' olio vengono sollevate, perché aderiscono alle bolle d' aria, mentre la terra e le rocce bagnate di acqua precipitano sul fondo. La schiuma ricca di rame, viene scremata, l' olio viene separato dal resto in modo che dopo l' asciugatura rimanga soltanto una massa solida, arricchita di CuFeS_2 (generalmente fino al 25-30 % di rame).

Il passo successivo è la **cottura** di questo minerale arricchito. In essa si verifica la reazione con l' aria ad alta temperatura per trasformare il ferro nel suo ossido mentre il rame passa a solfuro:

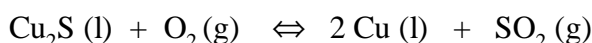


Nella fase successiva, la miscela di Cu_2S e Fe_3O_4 viene messa in una fornace nella quale la fiamma viene riflessa dalla volta del forno per ritornare sul materiale riscaldato. La temperatura viene portata fino ai 1100 °C; vengono aggiunti il calcare (CaCO_3) e la silice (SiO_2) come materiale fondente per rimuovere il ferro:



La scoria Ca-Fe-Silicato (*loppa*) ha una composizione variabile.

Poiché Cu_2S (l) non è solubile nella scoria ed ha densità maggiore, si deposita sul fondo mentre gli strati di loppa formati possono essere fatti fluire all' esterno. Il Cu_2S (l) passa in un' altra fornace (il *convertitore*) attraverso la quale viene insufflata dell' aria addizionale così da causare una reazione di ossido-riduzione:



Il rame liquido viene quindi raffreddato e colato in lingotti di rame grezzo per successive applicazioni. Generalmente la finitura finale utilizza un metodo elettrochimico (vedere un paragrafo successivo) che permette anche di recuperare piccole quantità di oro e di argento che hanno accompagnato il rame fino a questa fase del processo.

Tre gravi problemi affliggono la fusione del rame: l' inquinamento che può essere arrecato all' ambiente dal sottoprodotto SO_2 l' eliminazione delle scorie di calcio-ferro-silicio che contengono come impurità metalli pesanti tossici (ad esempio il cadmio) ed il costo dell' energia associato alle alte temperatura di lavoro della fornace. Le regolamentazioni sul controllo dell' emissione hanno richiesto nuovi processi con i quali quasi tutta la SO_2 (anidride solforosa) viene catturata e convertita in acido solforico che è commercialmente importante. Una particolare attenzione al riciclaggio dell' acqua nelle fonderie moderne ha diminuito di molto la quantità di metalli pesanti estratti dalla loppa. Infine, i costi dell' energia sono stati ridotti attraverso i *nuovimetodi idrometallurgici* di separazione del rame e del ferro dal minerale.

Metallurgia del ferro – Siderurgia

(*Siderurgia*: dal greco “sideros = ferro” e “ergos = lavoro”)

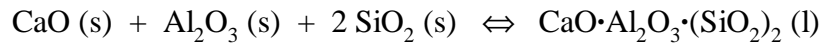
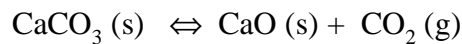
Le fonti principali del ferro sono i minerali quali l' ematite (Fe_2O_3), la magnetite (Fe_3O_4), la goethite ($FeO(OH)$), la limonite ($FeO(OH) \cdot nH_2O$) e la siderite ($FeCO_3$). La metallurgia del ferro richiede temperature considerevolmente più elevate di quella del rame, infatti, anche se veniva utilizzata una ventilazione forzata della combustione, il ferro prodotto nei primi tempi era costituito solamente da globuli di materiale fuso dispersi in una loppa semi liquida.

Attraverso il riscaldamento e la lavorazione meccanica ripetuta sulla massa incandescente, la maggior parte della scoria liquida poteva essere eliminata così da ottenere un prodotto noto come “ferro fucinato”. Questo ferro era piuttosto tenero e generalmente di prestazioni inferiori al bronzo, finché gli artigiani non impararono che un prolungato riscaldamento del ferro in presenza di carbone di legna provocava l' assorbimento del carbonio nel ferro stesso. Quando il ferro, che conteneva una certa quantità di carbonio, veniva raffreddato nell' acqua (*emprato*), esso dava luogo ad un metallo estremamente duro, una forma di acciaio. Questa tecnologia, sviluppata nel Medio Oriente attorno al 1200 a.C., venne ulteriormente raffinata nell' era dei Greci e dei Romani ed in seguito venne parzialmente modificata fino all' invenzione dell'**altoforno**, tra la fine del XV e l' inizio del XVI secolo.

La figura 1b della sezione “Cenni storici sull'evoluzione tecnologica del metallo Ferro” illustra la struttura di un altoforno per la fusione dei minerali del ferro. Esso consiste di una costruzione cilindrica di acciaio di circa 10 m di diametro, nella sua sezione più larga, ed alta circa 30 m, rivestita con mattoni di materiale refrattario. Progettato per operazioni continue, viene fatto funzionare per circa cinque anni, dopo i quali il suo rivestimento deve essere sostituito. Una carica di minerale di ferro, coke e calcare ($CaCO_3$) o dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), alimentata ad intervalli regolari dalla sommità del forno attraverso una tramoggia, si fa strada verso il fondo al procedere della reazione. Aria preriscaldata viene fatta entrare all' interno del forno attraverso dei condotti chiamati *ugelli* posti sopra il *letto di fusione*, dove si raccoglie il ferro fuso.

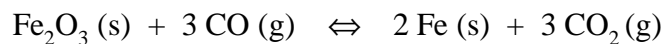
Minerali ad alto contenuto di ferro non contengono solo Fe_2O_3 puro (70 % di Fe) ma anche silice, allumina ed argilla fino al 27 % ed impurità minori che devono essere trasformate in scorie fluide affinché il processo continui. Questo è il motivo per cui vengono aggiunti alla carica il calcare o la dolomite; entrambi trasformano la silice e l' allumina (i cui punti di fusione sono rispettivamente

1700° e 2050 °C) in silicati di alluminio e calcio con punto di fusione più basso (approssimativamente 1550 °C):

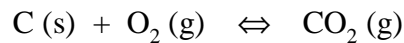


La loppa liquida ha una composizione variabile.

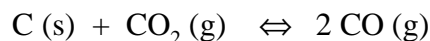
L'ematite non viene ridotta da una reazione diretta con il carbonio ma dal gas caldo contenente monossido di carbonio, al cui passaggio attraverso la carica in flusso forzato ha luogo la reazione:



Il monossido di carbonio viene prodotto dalle reazioni tra il coke incandescente e l'aria preriscaldata che proviene dagli ugelli. A questo punto la temperatura all'interno dell'altoforno è massima (di circa 1875°C) a causa della reazione fortemente esotermica:



A questa temperatura così elevata, il biossido di carbonio è in equilibrio con il monossido di carbonio secondo la reazione:



La costante d'equilibrio di questa reazione a 1875 °C è facilmente calcolabile, se consideriamo l'entalpia e l'entropia indipendenti dalla temperatura: essa vale circa 15,0

La riduzione dell'ematite in ferro avviene come reazione eterogenea gas - solido in una zona posta abbastanza in alto nel forno, dove la temperatura è ancora abbastanza al di sotto del punto di fusione del ferro puro (1535 °C). Ne risulta una forma spugnosa di ferro in cui sono dispersi gli altri componenti della carica.

Nella lenta discesa della massa attraverso l'altoforno, essa va incontro a temperature sempre più elevate fino a che, appena sopra gli ugelli, sia il ferro che i componenti delle scorie liquefano e colano nel cuore della fornace. I silicati di alluminio e calcio liquefatti (loppa) sono meno densi del ferro fuso e vi galleggiano sopra. Periodicamente, i due liquidi vengono estratti separatamente e versati nei rispettivi carrelli: il ferro per essere ulteriormente purificato e le scorie per essere solidificate in un "clinker" (cenere fusa) che viene riutilizzato nei cementi Portland o frantumato per essere usato come materiale per le massicciate stradali.

Il ferro prodotto nell'altoforno, chiamato **ghisa**, contiene un complesso di impurezze che va dal 5 al 10 %, costituito da carbonio, silicio, fosforo ed altre impurità che verranno rimosse nei processi successivi. Un moderno altoforno produce circa 1500 tonnellate di ghisa e 750 di scorie al giorno, con un consumo di 1200 tonnellate di coke.

L'**acciaio** è costituito da ferro mescolato con piccole quantità di carbonio (fino a circa l'1,7 % in massa). Le proprietà dell'acciaio dipendono dall'esatta percentuale di carbonio e dai tipi e quantità degli altri elementi di lega. L'acciaio viene prodotto a partire dalla ghisa rimuovendo il silicio, il fosforo, il manganese, lo zolfo ed altre impurità ed abbassando il contenuto di carbonio ad un preciso valore che dipende dall'utilizzo finale.

I metodi moderni di conversione si basano sull' ossidazione degli elementi non desiderati ma comunque presenti nella ghisa fusa. Gli ossidi delle impurezze o se ne vanno sotto forma di gas o reagiscono con una scoria fondente, che viene aggiunta proprio per questo motivo, cioè per formare una fase separabile dal metallo fuso. Le maggiori quantità di acciaio vengono prodotte nei **convertitori ad ossigeno** (fornaci a forma di botte aperte ad un' estremità e rivestite di mattoni di materiale refrattario). Un convertitore (figura 1) si erige per 10 m in altezza, ha un diametro di 5,5 m, e può essere inclinato per permettere ai materiali di partenza di essere caricati ed ai prodotti di venir estratti. Questo tipo di convertitore viene caricato con 150-250 tonnellate di ghisa fusa, che viene fin qui trasferita con carrelli speciali provenienti dall' altoforno (carri siluro).

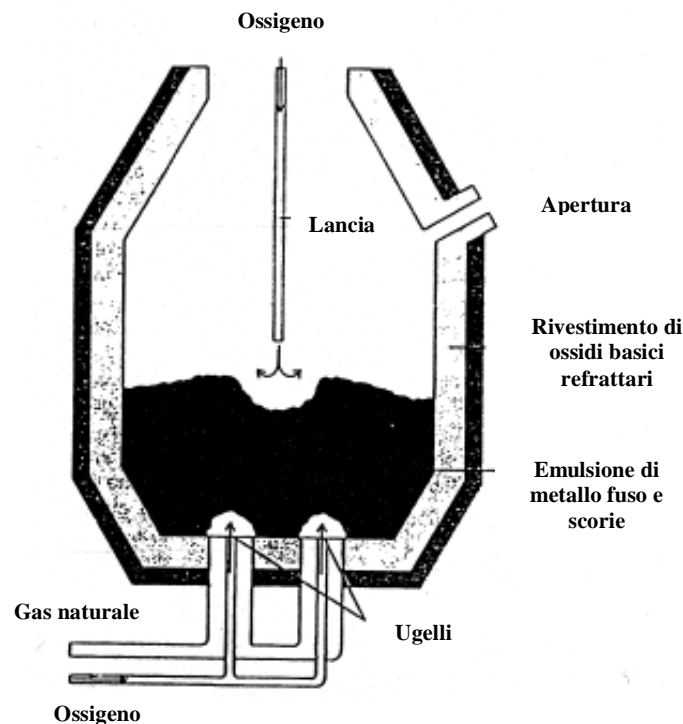
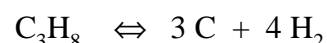


Fig. 1 Schema di un convertitore basico ad ossigeno.

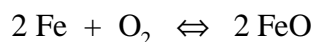
Spesso vengono aggiunti anche rottami freddi di acciaio. Il convertitore viene quindi raddrizzato sotto un coperchio (collettore dei gas) mentre un getto di ossigeno puro viene soffiato ad alta velocità sopra la carica attraverso degli ugelli presenti su una lancia retrattile, raffreddata ad acqua e posizionata sopra la superficie della ghisa fusa. Altro ossigeno viene soffiato attraverso degli ugelli posti sul fondo. Ogni ugello è protetto dalle alte temperature della massa fusa grazie all' iniezione di una piccola quantità di gas propano (C_3H_8) che esce dallo spazio anulare che si trova alla sua estremità. Il propano forma una bolla protettiva attorno all'ugello. La sua decomposizione endotermica, infatti,



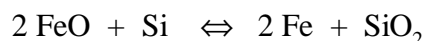
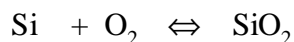
raffredda e protegge gli ugelli.

Pochi secondi dopo che è incominciata l' insufflazione nella ghisa, ha inizio una forte ossidazione. Il fondente è costituito da calce (CaO) o da dolomite trattata ad alta temperatura ($CaO \cdot MgO$),

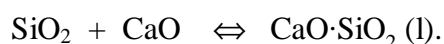
entrambe polverizzate. Esso viene iniettato con l'ossigeno all'interno della miscela metallica. Parte del ferro viene ossidato a FeO e viene rapidamente distribuito attraverso la carica:



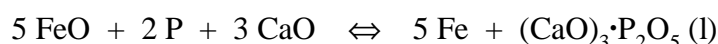
Il silicio viene ossidato direttamente in biossido di silicio (SiO₂) o reagisce con FeO per dare lo stesso prodotto:



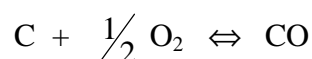
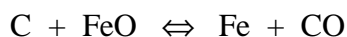
La componente silicea (SiO₂) ha carattere acido e reagisce con il fondente basico (calcare o dolomite) per formare un prodotto che si separa dal metallo fuso come una scoria liquida (loppa):



L'ossidazione del fosforo e la sua rimozione con la scoria procede in modo simile. La reazione complessiva è la seguente:



La scoria estrae il MnO che si forma dall'ossidazione del manganese già presente nella ghisa ed anche parte del Fe sotto forma di FeO, essendo entrambi questi ossidi di tipo acido. Il carbonio, che può essere considerato il contaminante maggioritario della ghisa, viene ossidato a monossido di carbonio gassoso:



In queste condizioni operative, nel convertitore non si forma il biossido di carbonio, CO₂ (g). L'evoluzione del CO (g) dalla massa fusa ne determina l'ebollizione che favorisce il passaggio degli ossidi nella scoria, con il rimescolamento della scoria e della fase metallica.

Tutte le reazioni di ossidazione sono esotermiche. L'incremento della temperatura nel convertitore favorisce la fusione dei rottami di ferro (introdotti insieme alla ghisa) e mantiene la scoria fusa.

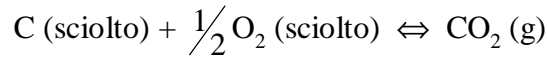
Attraverso la bocca del forno, in modo intermittente, viene introdotta una sonda nella massa fusa per misurare la temperatura ed il contenuto di ossigeno dell'acciaio. I dati sono inviati ad un computer che esegue un controllo automatico del flusso di ossigeno, della distanza della lancia dalla superficie della massa fusa, della velocità con cui viene aggiunto il fondente e tutte le altre condizioni operative necessarie per giungere simultaneamente al tenore di carbonio ed alla temperatura programmata. Il processo viene completato in 25 - 30 minuti.

L'ossigeno, l'idrogeno e l'azoto sono solubili nell'acciaio fuso e devono essere rimossi prima che l'acciaio sia colato. In caso contrario, la liberazione dei gas disciolti provocherebbe ampi vuoti (*soffiature*) nella massa del getto. L'ossigeno disciolto può reagire con gli elementi di lega per formare particelle di ossido che rimangono nell'acciaio finale come difetti interni e superficiali. Il passo successivo della raffinazione dell'acciaio consiste, dunque, nella *degassazione sotto vuoto*.

Grandi pompe aspiranti riducono la pressione sopra l'acciaio mentre del gas argon, che non è solubile nell'acciaio stesso, viene insufflato dal basso nella massa fusa. Questo processo mette in

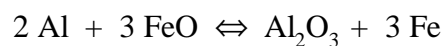
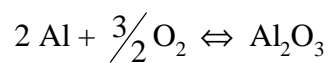
circolazione l' acciaio e allontana i gas disciolti. Inoltre, altri elementi di lega possono essere aggiunti durante il processo di degassazione. Ulteriore ossigeno può essere insufflato nell' acciaio per ossidare il carbonio residuo.

Durante la degassazione, a causa della bassa pressione che sovrasta la massa fusa, l' equilibrio



si sposta verso destra e favorisce un contenuto basso sia di carbonio che di ossigeno nell' acciaio prodotto (*effervescenza dell'acciaio*).

Verso la fine del processo viene aggiunto dell' alluminio. Questo accorgimento riduce ulteriormente il tenore di ossigeno nell' acciaio (che viene a questo punto denominato *acciaio calmato*) a causa delle reazioni:



L' ossido di alluminio è insolubile e può essere facilmente separato nella scoria.

Il tenore di carbonio di un acciaio completamente raffinato è molto inferiore a quello della ghisa iniziale. Per esempio, nell' acciaio delle lamiere per la costruzione delle scocche delle automobili, il carbonio viene portato a livelli molto bassi (0.002 % in peso). L' acciaio con un tenore di carbonio così basso presenta caratteristiche di deformabilità (stampaggio) migliori di quelle dell' acciaio dolce, contenente da 0.1 a 0.4 % in peso di carbonio.

Il processo di *produzione intermittente dell' acciaio con scoria basica* permette la produzione di colate di grandi dimensioni, controllate chimicamente ed in modo molto rapido. Esso presenta maggiori vantaggi rispetto ad altri metodi di produzione, specialmente quando l' acciaio viene avviato alla colata continua. In tempi recenti, il processo intermittente con scoria basica ha completamente sostituito il precedente metodo del forno a cielo aperto nel quale la ghisa veniva "cucinata" per molte ore in un flusso di aria arricchita di ossigeno insieme alla massa basica fondente per estrarre la scoria.

ELETTROMETALLURGIA

I metodi della pirometallurgia e dell'idrometallurgia non sono adatti per l'estrazione di metalli quali l' alluminio, gli alcalini e gli alcalino-terrosi dai rispettivi minerali. Questi metalli si trovano a livelli di energia libera relativamente molto elevati rispetto ai minerali facilmente disponibili. L'**elettrometallurgia**, ovvero la produzione elettrolitica, fornisce il miglior modo per estrarre questi elementi dai loro minerali. Le celle elettrochimiche sono utilizzate anche per la purificazione dei metalli prodotti con tecniche pirometallurgiche.

Alluminio

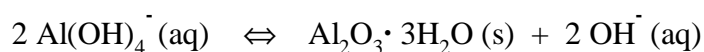
L' alluminio è il terzo elemento per abbondanza sulla crosta terrestre (dopo l' ossigeno ed il silicio) e costituisce l' 8.2 % della sua massa totale. Esso si trova in associazione con il silicio negli alluminosilicati, nei feldspati, nelle miche e nelle argille. Il minerale più importante per la

produzione dell' alluminio è la *bauxite*, un ossido idrato dell' alluminio che contiene dal 50 al 60 % di Al_2O_3 (allumina), dall' 1 al 20 % di Fe_2O_3 (ematite), dall' 1 al 10 % di SiO_2 (silice), minori quantità di titanio, zirconio, vanadio ed altri minerali contenenti gli ossidi dei metalli di transizione, con un contenuto di acqua che varia dal 20 al 30 %. La bauxite è purificata con il **processo Bayer** che sfrutta il carattere anfotero dell' ossido di alluminio (allumina). Quest'ultimo è solubile nelle basi forti, mentre l' ossido di ferro (III) non lo è.

La bauxite grezza viene disciolta nell' idrossido di sodio (NaOH):

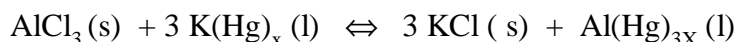


e separata dall' ossido di ferro (III) idrato e dalle altre impurezze insolubili mediante una filtrazione. L' ossido di alluminio puro precipita quando la soluzione viene raffreddata fino a sovrassaturazione e seminata con germi dell' idrato di alluminio da cristallizzare.



L' acqua di idratazione viene allontanata con una calcinazione a 1200 °C.

Se paragonato al rame, al ferro, all' oro ed al piombo, che erano noti fin dall' antichità, il metallo alluminio è relativamente recente. Sir Humphry Davy lo aveva ottenuto come una lega del ferro e dimostrò la sua natura metallica nel 1809. Fu isolato da H.C. Oersted nel 1825, in una forma relativamente pura, per mezzo della riduzione del cloruro di alluminio con un' amalgama di potassio sciolto nel mercurio, secondo la reazione:



dai cui prodotti era stato rimosso il mercurio per distillazione.

L' alluminio è rimasto una curiosità di laboratorio fino al 1886 quando Charles Hall negli Stati Uniti (allora appena laureato a 21 anni presso il College Oberlin) e Paul Héroult (un francese della stessa età), in modo indipendente, inventarono un processo efficiente per la sua produzione. Nel 1991 la produzione mondiale di alluminio con il metodo Hall-Héroult era stata di circa $1.5 \cdot 10^7$ tonnellate.

Il *processo Hall-Héroult* consiste nella deposizione catodica dell' alluminio dalla criolite fusa (Na_3AlF_6) che contiene l' ossido Al_2O_3 in soluzione (figura 2). Ogni cella consiste di una vasca rettangolare d' acciaio, lunga 6 m, larga 2 m ed alta 1 m che funge da catodo, mentre gli anodi di grafite massiccia si estendono dal tetto della cella fin dentro il bagno di criolite fusa. Enormi correnti elettriche (50.000 fino a 100.000 A) sono fatte passare attraverso la cella e fino a 100 di queste celle possono essere collegate in serie.

La criolite fusa che è completamente dissociata negli ioni Na^+ e AlF_6^{3-} è un solvente eccellente dell' ossido di alluminio che produce un equilibrio ripartito tra gli ioni Al^{+3} , AlF^{2+} , AlF_2^+ , ..., AlF_6^{3-} e O^{2-} nell' elettrolita. La criolite fonde a 1000 °C ma il suo punto di fusione è abbassato dall' ossido di alluminio in soluzione in modo che la temperatura di esercizio è di circa 950 °C. A confronto con la temperatura di fusione dell' ossido puro Al_2O_3 (2050 °C), quella della criolite è una temperatura bassa e questa è la ragione per cui il metodo Hall-Héroult ha avuto successo. L' alluminio fuso è un po' più denso della massa fusa a 950 °C e perciò si raccoglie sul fondo della cella, da dove può essere estratto periodicamente.

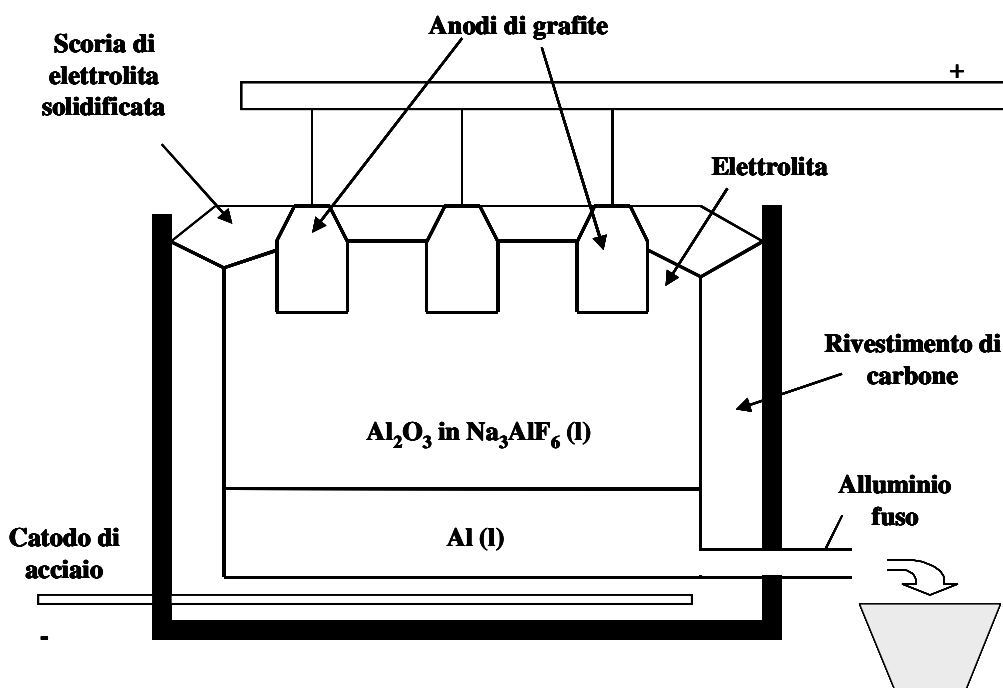
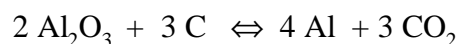


Fig. 2 Una cella elettrolitica usata nel processo Hall-Héroult per la produzione dell'alluminio.

L'ossigeno è il prodotto primario all'anodo ma reagisce con l'elettrodo di grafite per produrre biossido di carbonio. La reazione complessiva è la seguente:



L'alluminio e le sue leghe hanno una grande varietà di applicazioni. Molte di queste sfruttano la bassa densità dell'alluminio che è vantaggiosa rispetto al ferro ed all'acciaio quando sia utile risparmiare sul peso (com'è il caso dell'industria dei trasporti che utilizza l'alluminio nei veicoli, dall'automobile al satellite). L'elevata conducibilità elettrica dell'alluminio e la sua bassa densità lo rendono utile nel trasporto dell'energia elettrica. Per applicazioni strutturali e nell'edilizia, la sua resistenza alla corrosione è una caratteristica importante come pure lo è quella per cui esso migliora la propria resistenza meccanica a temperature inferiori allo zero Celsius. In queste condizioni, viceversa, l'acciaio ed il ferro talvolta diventano fragili. Prodotti in alluminio per la casa comprendono fogli per imballaggio, barattoli per bibite e utensili da cucina.

Magnesio

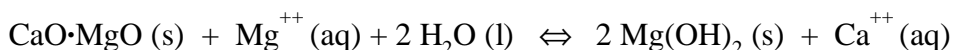
Come l'alluminio, il magnesio è un elemento molto abbondante sulla superficie terrestre, ma non è facile separarlo in forma elementare. Benché esistano minerali come la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e la carnallite ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), la maggiore fonte commerciale del magnesio e dei suoi composti è l'acqua del mare. Il magnesio è il secondo ione positivo per abbondanza nell'acqua marina e gli scienziati separano il Mg^{++} dagli altri cationi (Na^+ , Ca^{++} e K^+ , in particolare) sfruttando il fatto che l'idrossido di magnesio è il meno solubile tra gli idrossidi del gruppo.

L'estrazione economica del magnesio esige un reagente basico, di basso costo, per trattare grandi volumi di acqua di mare ed un efficiente sistema di separazione del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (s) che precipita dalla soluzione. Un reagente basico che viene impiegato in questo processo è ottenuto dalla dolomite

calcinata che si ottiene dall' arrostitimento della roccia dolomia a temperatura elevata per eliminare il biossido di carbonio:



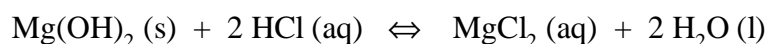
La grande solubilità dell' idrossido di calcio ($K_{\text{ps}} = 5.5 \cdot 10^{-6}$) relativamente all' idrossido di magnesio ($K_{\text{ps}} = 1.2 \cdot 10^{-11}$) sposta la seguente reazione a destra



L' idrossido di magnesio che viene prodotto con questo processo comprende non solo il magnesio che proviene dall' acqua di mare ma anche quello della dolomite.

Un' alternativa interessante alla dolomite calcinata come base per la precipitazione dell' idrossido di magnesio è un processo utilizzato al largo della costa del Texas. Gusci di conchiglie, ostriche, (costituite per lo più da CaCO_3) sono calcinate per fornire la calce (CaO) che viene aggiunta all' acqua di mare per produrre l' idrossido di magnesio. Il $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in sospensione viene lavato e separato con grandi filtri di nylon.

Dopo la purificazione, il $\text{Mg}(\text{OH})_2$ può essere usato come "latte di magnesia". Alternativamente, la reazione con il biossido di carbonio produce il carbonato di magnesio che è utilizzato come rimedio antiacido o nel trattamento del cloruro di sodio, sale da cucina, per impedirgli di aggregarsi a causa dell' umidità. La reazione con l' acido solforico produce il solfato di magnesio epta-idrato ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) che è noto come "sale di epsomite" che viene impiegato nell' appretto delle stoffe. Infine, c' è l' alternativa di aggiungere acido cloridrico all' idrossido di magnesio per neutralizzarlo e produrre un cloruro di magnesio idrato:



Dopo che l' acqua è evaporata, il cloruro di magnesio solido viene portato a fusione (p.f. 708 °C) in grandi celle di elettrolisi che contengono fino a 10 tonnellate di sale fuso. L' acciaio della cella agisce come catodo durante l' elettrolisi, mentre gli anodi di grafite sono sospesi sopra la massa fusa. La reazione nella cella è la seguente:



Il magnesio liquido si forma al catodo e galleggia sulla superficie da cui viene separato periodicamente, mentre il cloro gassoso si sviluppa all' anodo da cui viene raccolto e fatto reagire con il vapor d' acqua ad alta temperatura per produrre acido cloridrico. Quest' ultimo viene riciclato per rifare la reazione con altro idrossido di magnesio.

Fino al 1918, il magnesio elementare era usato per lo più nei fuochi d' artificio e nei bulbi delle lampadine per lampi fotografici (*flash*) che sfruttavano la sua grande reattività con l' ossigeno dell' aria e la forte luminosità prodotta dalla reazione. Da quel tempo, si sono sviluppati molti altri usi del metallo e delle leghe che sono state realizzate. Il magnesio è più leggero dell' alluminio e viene impiegato nelle leghe con l' alluminio stesso per alleggerirne la densità e migliorarne la resistenza alla corrosione in ambiente basico. Esso è anche impiegato come agente riducente per produrre altri metalli come il titanio, l' uranio ed il berillio dai loro composti.

Raffinazione e galvanostegia

Quando i metalli come il rame, l' argento, il nickel e lo stagno che sono stati prodotti con metodi pirometallurgici, sono troppo impuri per molte applicazioni, si utilizza la **raffinazione elettrochimica** per purificarli.

Il rame metallico grezzo, per esempio, viene colato in pani o lingotti che sono usati come anodo nelle celle elettrolitiche che contengono una soluzione acquosa di solfato di rame, CuSO_4 , e di acido solforico, H_2SO_4 . Sottili fogli di rame funzionano da catodo ed il rame che si scioglie all' anodo si deposita più puro sui catodi (figura 3). Le impurezze che sono ossidate più facilmente del rame, come il nichel, si sciolgono con il rame ma rimangono in soluzione; mentre elementi come l' argento e l' oro, che sono meno facilmente ossidabili del rame, non si sciolgono ma precipitano dall' anodo e si concentrano nel fango di fondo. Questi fanghi metallici sono raccolti periodicamente e sottoposti ad ulteriori trattamenti per recuperare gli elementi che vi sono contenuti.

Un procedimento collegato è quello della **galvanostegia**, nella quale si usa un' elettrolisi per depositare uno strato sottile di metallo su di un materiale, spesso un altro metallo. Nella cromatura, l' oggetto di metallo che deve essere ricoperto è posto in un bagno di acido solforico caldo contenente acido cromico (H_2CrO_4) e reso catodico nella cella elettrolitica. Al fluire della corrente elettrica attraverso la cella, il cromo viene ridotto dallo stato di ossidazione (+6) dell' acido cromico, allo stato di cromo elementare che si deposita sul catodo.

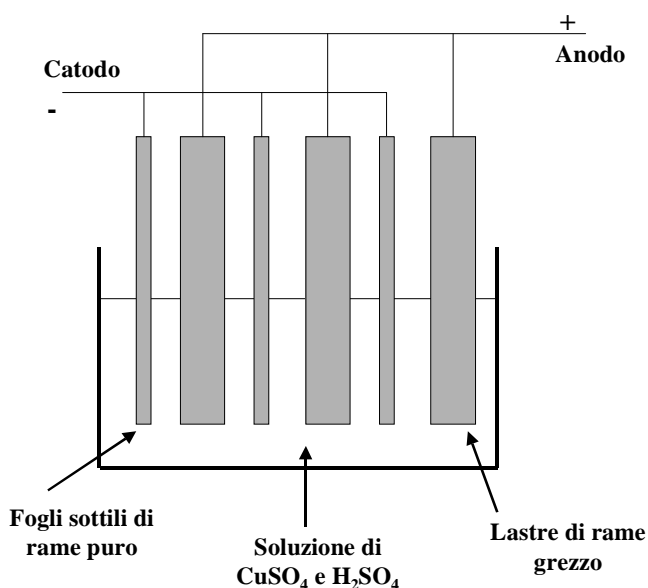


Fig. 3 Nella raffinazione elettrolitica del rame, alcune lastre di rame impuro (anodi) si alternano con sottili fogli di rame già purificato (catodi). Entrambi sono immersi in una soluzione acida diluita di un sale di rame.

Uno strato decorativo di cromo può essere sottile fino a $2.5 \cdot 10^{-5}$ cm (che corrispondono a 2 g di Cr distribuiti su di un metro quadro). Spessori maggiori che variano fino a 0.01 cm si possono trovare nelle cromature pesanti, apprezzate per la loro resistenza all'usura e utilizzate nelle finiture delle automobili. L' acciaio può essere ricoperto con il cadmio per migliorare la sua resistenza alla corrosione in ambiente marino. Oro ed argento sono entrambi usati per ricoperture decorative e, siccome sono dei buoni conduttori dell' elettricità, in alcuni elementi dei circuiti elettronici.