

PROTEZIONE AMBIENTALE NELLA
PRODUZIONE DI TITANIO

Giuseppe Garrasi
I.R.E.S. - TERNI

VII MEETING INTERNAZIONALE SUL TITANIO
TORINO - 15 Novembre 1991

INDICE

- 1.0. Introduzione
- 2.0. I processi di produzione del tetracloruro di titanio:
Generalità
- 2.1. I sottoprodotti di reazione
- 2.2. La purificazione del tetracloruro di titanio
- 3.0. Alcuni noti processi industriali di produzione del
TiCl₄ e della spugna di titanio
- 3.1. I processi KROLL e HUNTER
- 3.2. L'Impianto OSAKA TITANIUM Co. L.t.d.
- 3.3. L'Impianto TOHO TITANIUM Co. L.t.d.
- 3.4. L'Impianto della DEESIDE Titanium L.t.d.
- 3.5. I processi elettrolitici
- 4.0. Il futuro impianto della TITANIA S.p.A.
- 4.1. Il processo elettrolitico Ginatta per la preparazione
della spugna di titanio
- 5.0. Conclusioni
- 6.0. Bibliografia

1.0. - Introduzione

Vengono passati in rassegna i processi di produzione del titanio, con particolare riguardo a quella parte di essi connessa con la prevenzione dall'inquinamento.

Le linee di processo relativo alla produzione e purificazione del tetracloruro di titanio, prodotto intermedio per la produzione del titanio, vengono descritte con particolare riguardo alla produzione e innocuizzazione dei sottoprodotti sia derivanti dalle impurezze contenute nelle materie prime sia derivanti dalle condizioni di processo in se.

Varie iniziative industriali messe in atto da importanti produttori giapponesi ed europei sono illustrate e raffrontate.

Nel nostro paese un processo di produzione realizzato da Ginatta e Italimpianti sorgerà a Terni. Prendendo lo spunto anche da quanto è stato realizzato in altri paesi vengono suggerite iniziative di carattere impiantistico volte a minimizzare l'impatto ambientale.

2.0. - I processi di produzione del tetracloruro di titanio

Generalità

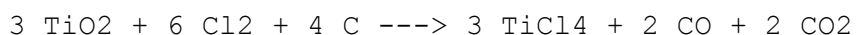
Il minerale di titanio impiegato per la produzione del tetracloruro è il rutilio.

Questo minerale contiene il 95% circa di biossido di titanio e il 5% circa di altri ossidi di metalli come lo zirconio, il niobio, l'alluminio, il ferro, il vanadio, il cromo, lo stagno, e forse altri. Il coke di petrolio, altro ingrediente del processo, contiene in genere l'1% di solfo, forse anche piccole quantità di fosforo.

Il cloro invece, ottenuto elettroliticamente, è praticamente esente da impurità.

Cercheremo di chiarire nel seguito quali tipi di sottoprodotti dipendono dalla purezza delle materie prime di partenza e quali invece dipendono dalle condizioni di reazione.

La reazione di clorurazione del biossido di titanio, (carboclorurazione) che avviene secondo l'equazione stechiometrica



è condotta a temperature fra 800 e 1000°C in appositi forni con modalità differenti che potremo definire con una certa approssimazione a carica statica o a carica dinamica.

Nel primo caso la materia prima solida è introdotta nel reattore sotto forma di bricchette, in cariche successive, mentre nel secondo caso (letto fluido) è introdotta in continuo in pezzatura fine. In uno dei primi processi descritti in letteratura (4), la carica solida, eventualmente preriscaldata, costituita da bricchette di rutilio e coke è introdotta dall'alto del forno, a intervalli regolari, attraverso un sistema di alimentazione a tenuta di gas; i prodotti gassosi costituiti da tetracloruro di titanio, ossido di carbonio, anidride carbonica, cloro in eccesso, oltre a numerosi sottoprodotti, escono di continuo dall'alto del forno e, dopo separazione delle polveri trascinate, sono

raffreddati per condensare il $TiCl_4$. Il forno di clorurazione è mantenuto alla temperatura del processo in parte dal calore svolto dalla reazione e in parte per riscaldamento elettrico. Il processo deve essere periodicamente interrotto poiché le bricchette si ricoprono di uno strato di cloruri non volatili che rallentano la reazione. Ci risulta che questo processo è stato abbandonato per il più recente processo a letto fluido. Nel processo a letto fluido la carica solida è introdotta con continuità a granulometria sufficientemente fine da poter essere tenuta sospesa nel forno per mezzo del cloro.

Data la fine granulometria dei solidi la superficie disponibile è elevata e la reazione procede velocemente senza inconvenienti e in maniera quantitativa.

Poiché una parte dei reagenti solidi sospesi trascina dall'alto del forno insieme ai gas di processo e alle polveri prodotte dalla reazione, si provvede a ricircolare parte dei solidi fermati da uno a più cicloni a valle del forno.

2.1. - I sottoprodotti di reazione

Numerosi sono i prodotti secondari che vengono generati nel corso della reazione di carboclorurazione, alcuni dei quali dipendono dalla purezza delle materie prime di partenza, altri sono impliciti nel processo di clorurazione. I sottoprodotti clorurati metallici derivano generalmente dal rutilio (in piccola misura anche dal carbone), mentre i composti solforati e fosforati derivano dal carbone.

I sottoprodotti costituiti esclusivamente da carbonio ossigeno e cloro si formano nel processo. La presenza, eventuale di composti contenenti oltre a carbonio, cloro e ossigeno, anche idrogeno è dovuta alla presenza di tracce di umidità nelle materie prime.

I cloruri e gli ossicloruri che si formano possono essere suddivisi in due categorie: quelli non volatili e quelli volatili.

I prodotti non volatili sono quelli che si accumulano nelle polveri che vengono separate a valle del forno di clorurazione, costituiti essenzialmente da cloruro ferroso, cloruro di cromo, cloruri di magnesio, calcio, sodio, potassio.

I prodotti volatili possono essere suddivisi in tre categorie:

a - cloruro ferrico, cloruri di zirconio, niobio, alluminio, cloruri e ossicloruri di vanadio, ossicloruri di cromo, escono dal forno e vengono condensati insieme al $TiCl_4$.

Fra questi, alcuni si separano come solidi, rimanendo in sospensione nel $TiCl_4$ e devono essere allontanati meccanicamente (decantazione o filtrazione o centrifugazione).

I composti di vanadio e alluminio che rimangono in soluzione nel $TiCl_4$ devono essere allontanati per via chimica, a questo proposito sono citati vari sistemi fra cui trattamenti con H_2S o con rame o più recentemente la complessazione con idrocarburi paraffinici.

b - tutti i vari altri prodotti che a ragione del loro inferiore punto di ebollizione rimangono nella corrente gassosa e quindi riescono a condensare a temperature inferiori a quella di condensazione del $TiCl_4$ (come nel caso di una condensazione frazionata).

Fra questi il tetracloruro di carbonio, il tricloruro di fosforo, il cloruro di tionile, il cloruro stannico, il tetracloruro di silicio, il monocloruro di zolfo, ecc.

c - I prodotti incondensabili come ossido di carbonio, anidride carbonica, cloro, oltre a solfuro di carbonio, solfuro di carbonile, fosgene e suoi derivati (provenienti da processi transitori di avviamento) che si riescono a condensare solo a temperature alquanto inferiori allo zero (ad es. nella condensazione frazionata), ma che in pratica tendono a rimanere nella corrente dei gas incondensabili.

I prodotti gassosi volatili sono i più pericolosi.

Tranne che per alcuni di essi come CO, COS, CS₂ (6), per tutti gli altri disponibili solo informazioni qualitative. La recente letteratura (5) riporta inoltre notizia dell'accumulo di esaclorobenzene nelle code di distillazione del TiCl₄, oltre che di sali di vanadio, che evidentemente non si riescono a bloccare completamente con i trattamenti suaccennati.

2.2. - La purificazione del TiCl₄

La corrente gassosa uscente dal forno di clorurazione a 800-1000°C è sottoposta a una serie di trattamenti e cioè:

- 1° separazione delle polveri
- 2° condensazione frazionata fino a -10/-20°C
- 3° distillazione frazionata

3.0. - Alcuni noti processi industriali del TiCl₄ e della Spugna di titanio

3.1. - I processi KROLL e HUNTER

Le due più note reazioni di riduzione del TiCl₄ a titanio metallico sono:



Ambedue le reazioni avvengono a temperature dell'ordine di 800-1000°C in atmosfera di argon o di olio. Ossigeno e azoto devono essere assolutamente assenti.

3.2. - L'Impianto OSAKA TITANIUM

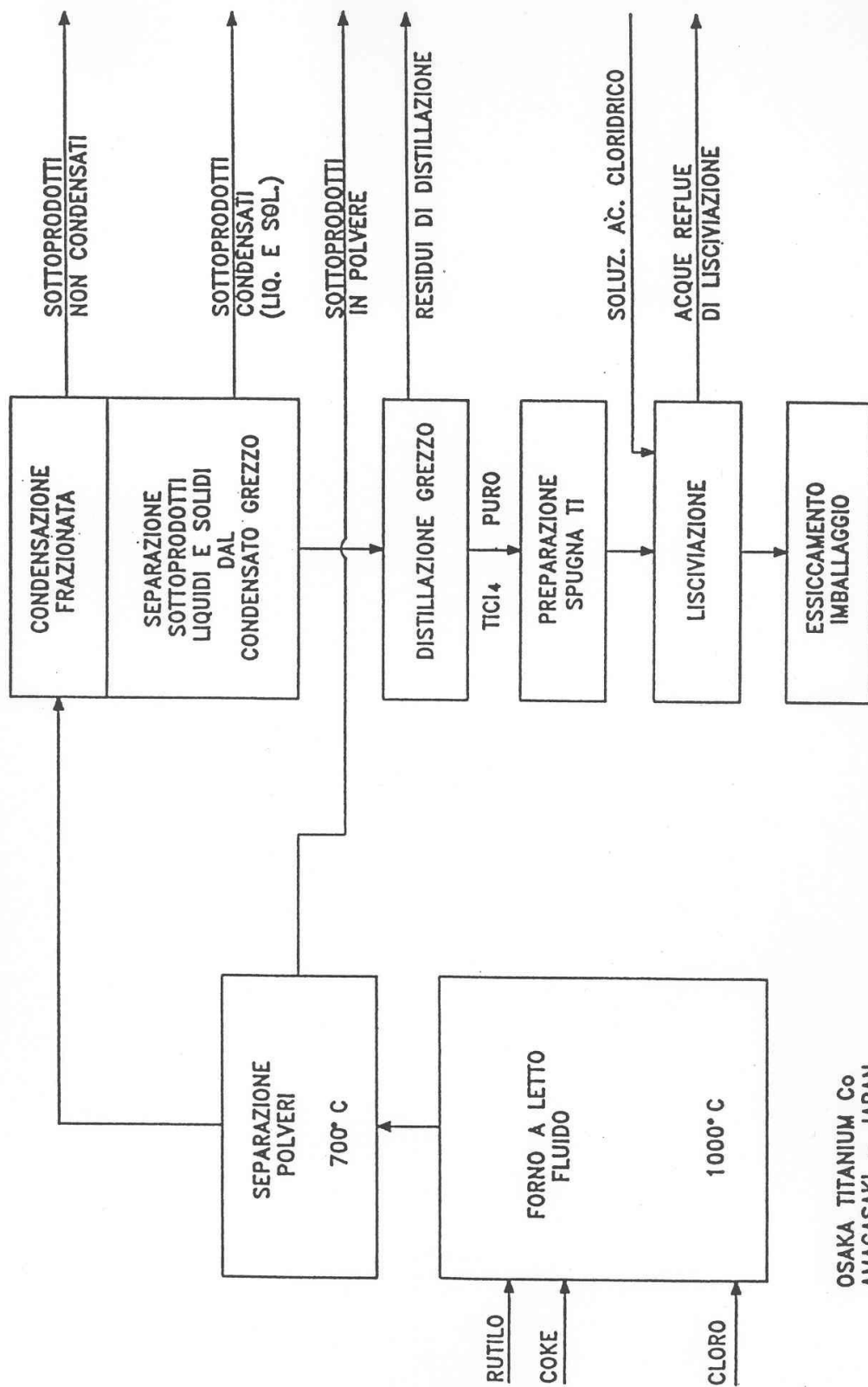
Gli schemi di fig. 1 e 2 illustrano il processo OSAKA.

3.3 - L'Impianto TOHO TITANIUM

Lo schema di fig. 3 descrive il processo TOHO.

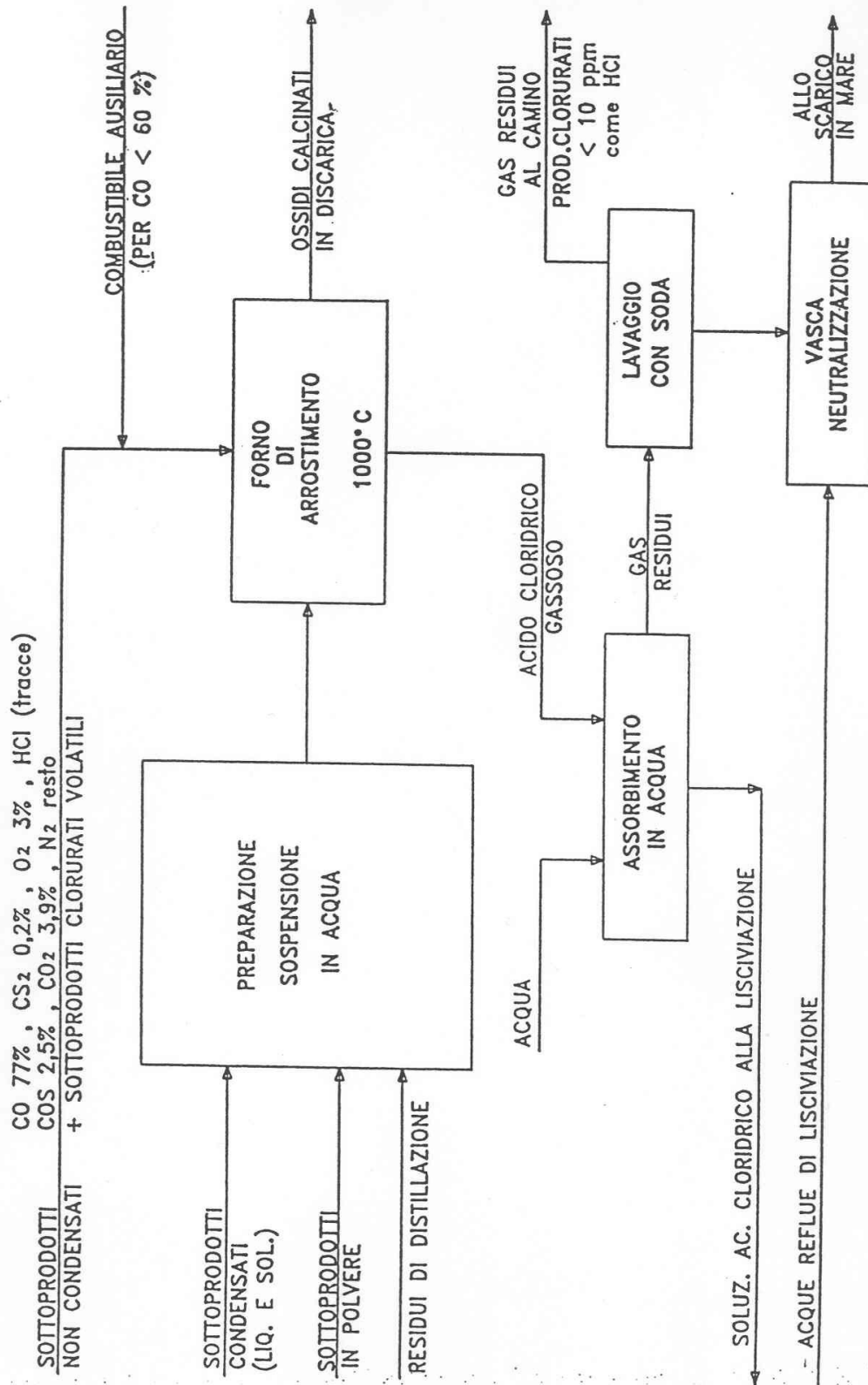
3.4. - L'Impianto della DEESIDE TITANIUM L.t.d.

La fig. 4 rappresenta lo schema dell'impianto DEESIDE.



OSAKA TITANIUM Co
AMAGASAKI - JAPAN

FIG. 1 -SINTESI E PURIFICAZIONE DEL $TiCl_4$ E PREPARAZIONE E PURIFICAZIONE DELLA SPUGNA DI TITANIO

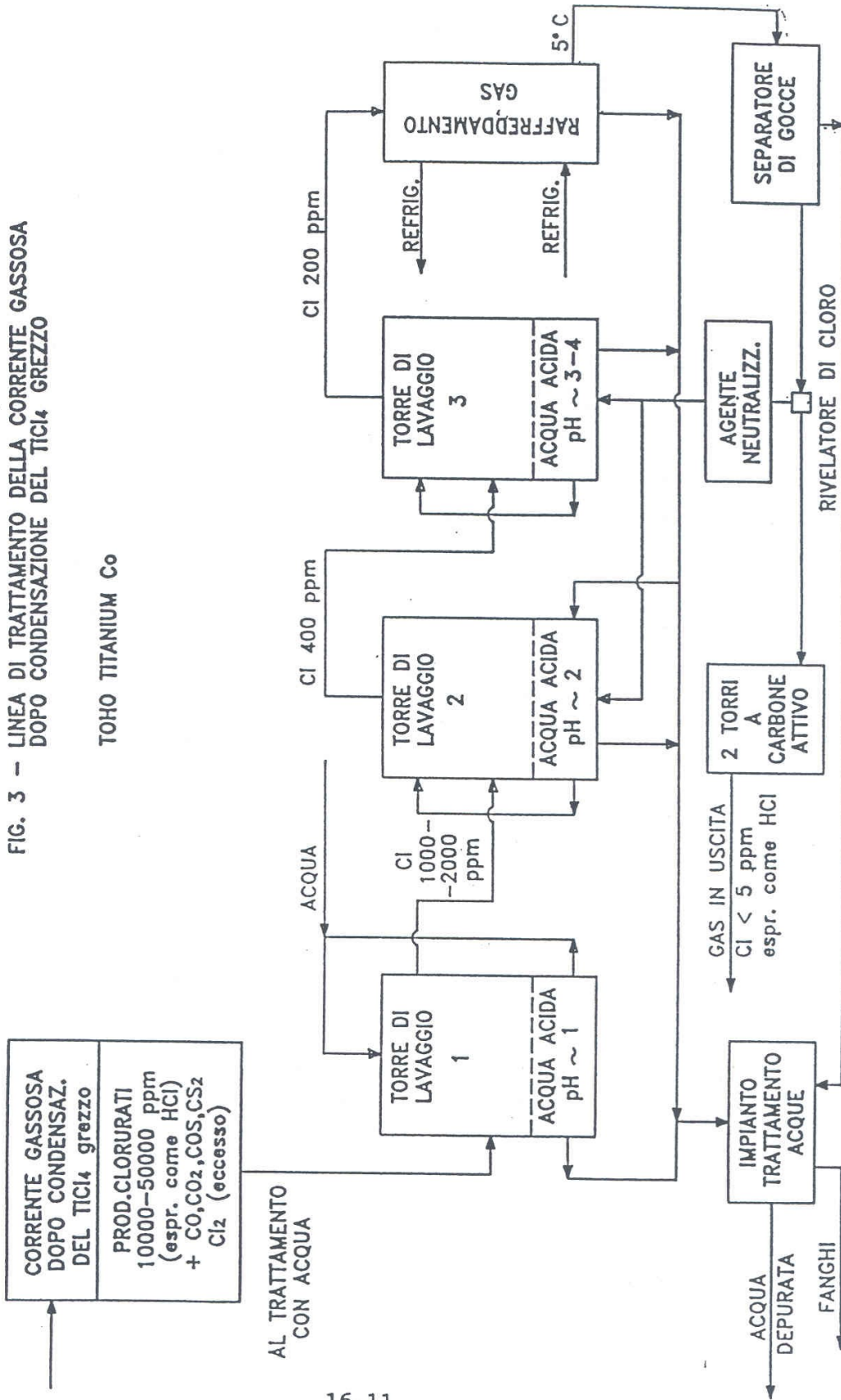


OSAKA TITANIUM Co
AMAGASAKI - JAPAN

FIG. 2 - TRATTAMENTO EFFLUENTI

FIG. 3 - LINEA DI TRATTAMENTO DELLA CORRENTE GASSOSA DOPO CONDENSANZA DEL TICl₄ GREZZO

TOHO TITANIUM Co



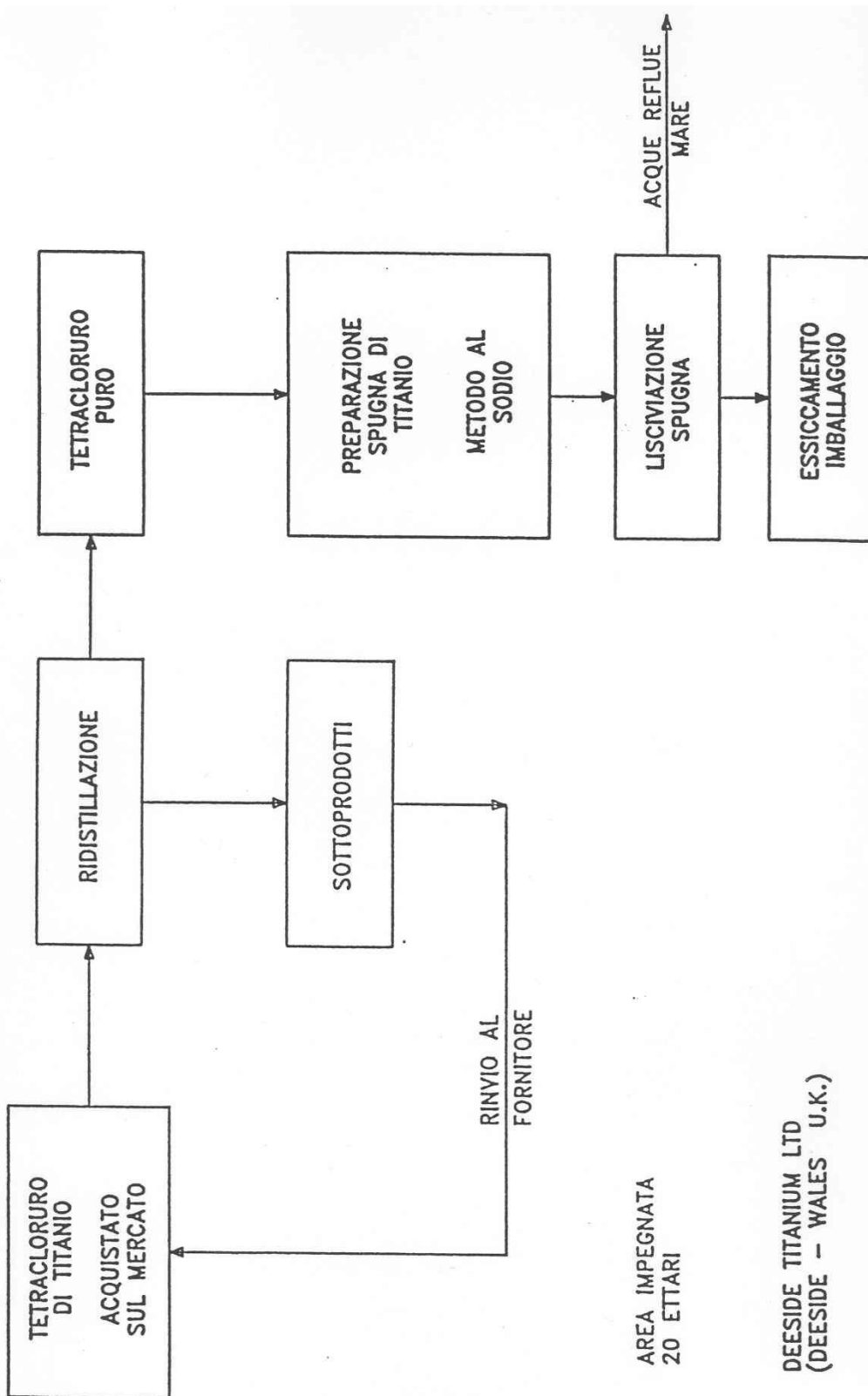


FIG. 4 - SCHEMA DELL'IMPIANTO DI PRODUZIONE DEESIDE

3.5. - I processi elettrolitici

Altra e più recente linea di produzione del titanio è rappresentata dalla elettrolisi di un composto alogenato del titanio (esafluotitanato di potassio, o tetrafluoruro o tetracloruro) disciolti in un eutettico di cloruri e fluoruri alcalini e alcanoterrosi; non vi sono eccessivi problemi di purificazione della spugna catodica, che una volta estratta può essere lisciviata con acido cloridrico diluito con modalità tali da impedire l'idrolisi dei composti alogenati del titanio presenti.

Il catodo di supporto può essere di acciaio, Hastelloy o titanio; l'anodo è di grafite. Il processo Ginatta è descritto nel seguito.

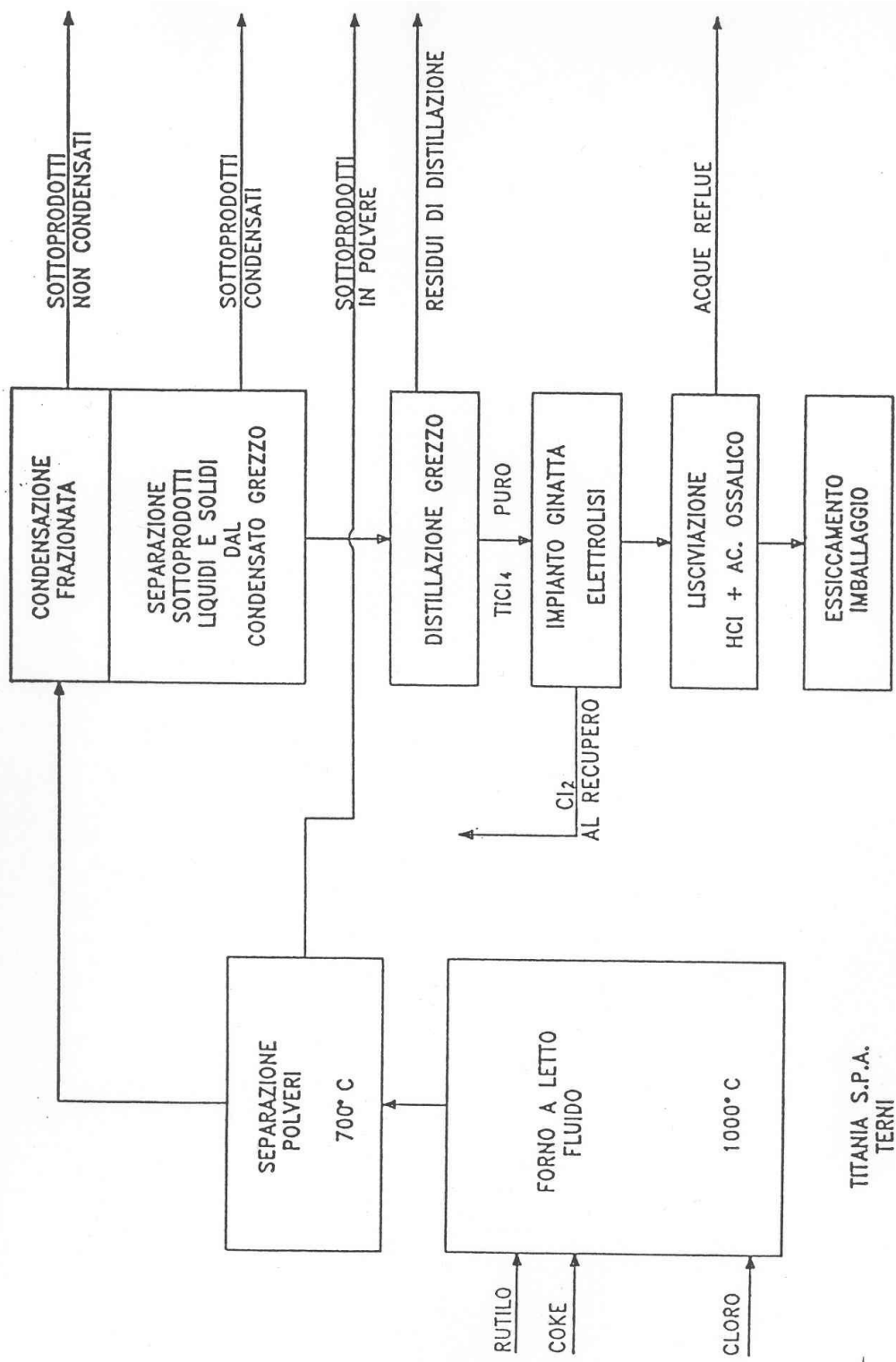
4.0. - Il futuro Impianto della TITANIA S.p.A.

La produzione e i consumi principali del futuro impianto (330 giorni/anno pari a 7920 ore lavorative) saranno i seguenti:

-	Produzione spugna titanio	4.200 t/a
-	Produzione di tetracloruro di titanio	17.000 t/a
-	Consumo di rutilio (TiO ₂ 95% circa)	8.000 t/a
-	Consumo di coke di petrolio (C 99%, 8 1% stimato)	2.200 t/a
-	Consumo di cloro (Cl ₂ 99,9%) di cui 12.900 tonn. circa saranno riciclate dall'impianto di elettrolisi. Il consumo netto di cloro dovrebbe aggirarsi sulle 600-700 tonn./anno.	13.500 t/a
-	Consumo di NaCl per elettrolisi	1.450 t/a
-	Consumo di acido ossalico per la lisciviazione (stimato)	840-(280*) t/a
-	Consumo di acido cloridrico per la lisciviazione (stimato) (soluzione commerciale al 33% di HCl) (850*mc/a)	2.500-2.700 mc/a
-	Consumo Argon	436.000 N mc/a

* utilizzando un lisciviatore a letto fluido solido-liquido.

Le fig. 5 e 6 riportano lo schema del processo previsto per l'impianto della Soc. TITANIA Terni.



TITANIA S.P.A.
TERNI

FIG. 5 - SINTESI E PURIFICAZIONE DEL TiCl₄ E PREPARAZIONE E PURIFICAZIONE DELLA SPUGNA DI TITANIO

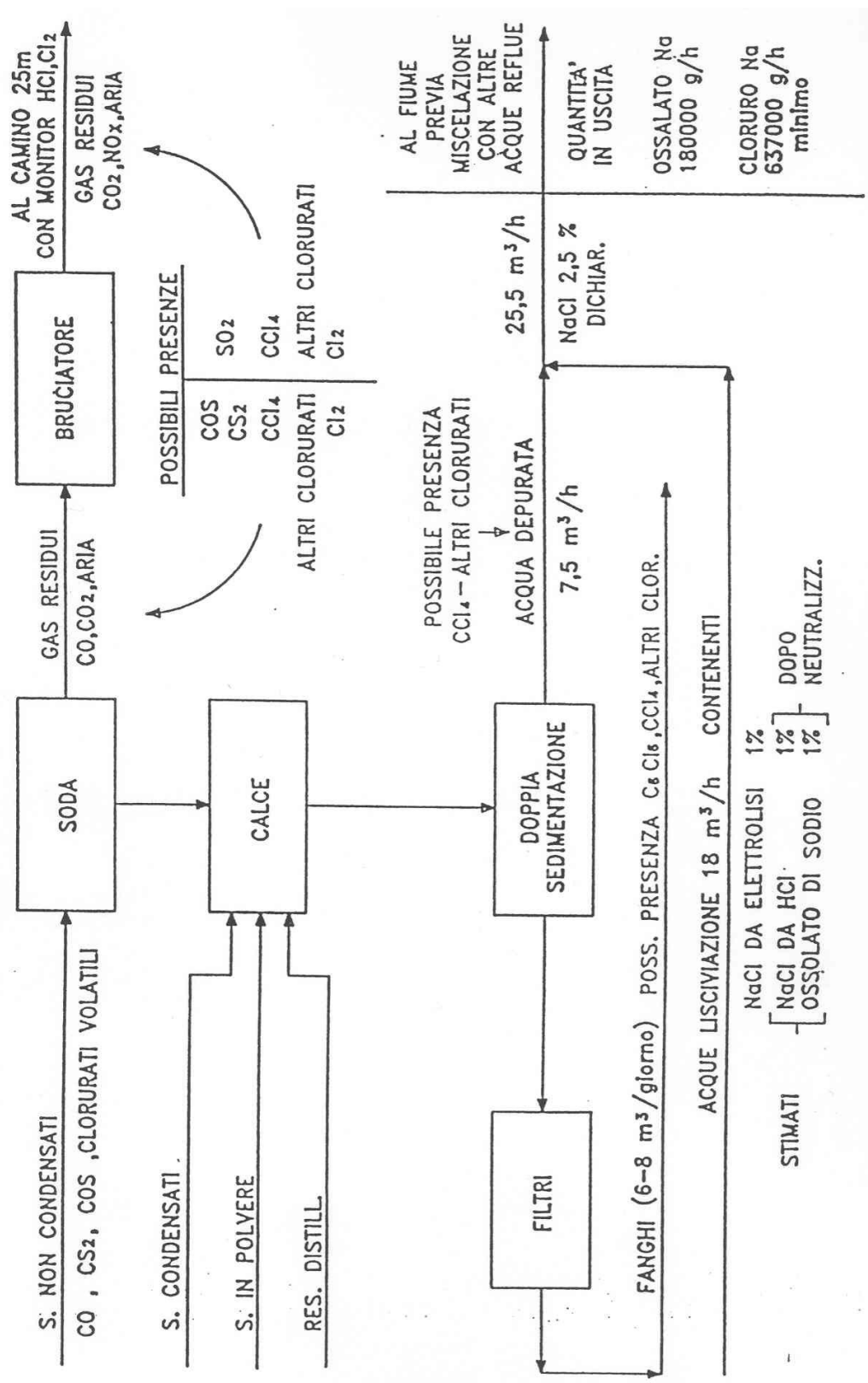


FIG. 6 - IMPIANTO TITANIA - TRATTAMENTO EFFLUENTI

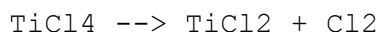
4.1. - Il processo elettrolitico Ginatta per la preparazione della spugna di titanio

Il processo elettrolitico realizzato dalla Ginatta S.p.A. impiega come elettrolita il cloruro di sodio fuso a 830°C.

L'impianto funziona come segue:

nella cella "di dissoluzione" ove viene alimentato il $TiCl_4$ avviene la pre-elettrolisi.

Agli elettrodi di questa cella, uno dei quali, il catodo, costituito dallo stesso acciaio costituente la cella e l'anodo di grafite, alimentati da un circuito separato, si realizza la reazione:



Nella successiva cella "di estrazione" avviene, ad alta densità di corrente, l'elettrolisi finale:



L'elettrolita costituito da cloruro di sodio fuso alla temperatura di 830°C, dopo il riscaldamento iniziale viene mantenuto in temperatura per effetto Joule.

Il titanio si deposita ai catodi, mentre contemporaneamente il cloro si svolge agli anodi di grafite e viene pompato all'impianto di recupero del cloro.

L'elettrolita si muove dalla cella di dissoluzione alla cella di estrazione per modo convettivo. Quando il titanio depositato ad uno qualsiasi dei catodi ha raggiunto una massa predeterminata, questo viene rimosso dal bagno e per mezzo del manipolatore trasferito nella pre-camera dopo aver aperto la porta della camera di elettrolisi e aver condizionato la precamera con gas inerte.

Un dispositivo di stripping provvede quindi ad asportare il titanio depositato. Immediatamente

dopo, l'elettrodo viene riposizionato nella cella.

Il prodotto passa in un frantumatore e quindi inviato all'impianto di lisciviazione.

I granuli di titanio, dopo essiccamento a temperatura ambiente, vengono imballati sotto argon. Riguardo all'acido ossalico e al cloruro di sodio in uscita dalla lisciviazione, una recente ed importante aggiunta alla linea di processo dell'impianto TITANIA è rappresentata da due impianti di elettrodialisi per il recupero dell'acido ossalico e del cloruro di sodio che potranno essere riciclati e non più scaricati all'esterno.

5.0. - Conclusioni

Come accennato all'inizio, lo scopo del lavoro (13)* esposto qui in forma estremamente sintetica, è stato di raccogliere una sufficiente massa di informazioni su ciò che importanti produttori di titanio hanno attuato ai fini della protezione ambientale e quindi, dal raffronto fra le iniziative con quanto era inizialmente previsto per l'impianto che sorgerà a Terni, far emergere considerazioni e suggerimenti utili a minimizzare l'impatto sull'ambiente. Vogliamo a questo punto sottolineare che questo è uno dei pochi casi, se non l'unico, in cui è stata effettuata una indagine conoscitiva di questo tipo per un'impianto ancora in fase di progettazione. ciò è certamente servito a far sì che molti miglioramenti ed integrazioni impiantistiche, ancorché già noti sia ai progettisti che al committente, abbiamo preso la forma concreta della pratica attuazione.

Le principali voci meritevoli di particolare attenzione dal punto di vista ambientale sono di seguito brevemente descritte, anche per quanto riguarda eventuali variazioni rispetto al progetto iniziale.

Cloro

In alternativa al sistema dello stoccaggio di quantità non trascurabile di cloro (25 t e oltre) l'orientamento attuale è rappresentato dalla utilizzazione di una produzione in loco mediante impianto cloro-soda.

Sarebbe così evitato sia il trasporto su strada o per ferrovia di tale prodotto che il grosso problema dello stoccaggio.

* In una indagine separate l'I.R.E.S.-C.G.I.L. ha passato in rassegna il mercato del titanio (14).

Tetracloruro di titanio

Le quantità previste come stoccaggio sono dell'ordine di 100-200 t. Anche se i serbatoi sono provvisti di vasche di contenimento sottostanti si sta facendo strada l'intenzione di includerli in appositi locali chiusi provvisti di sistemi di abbattimento.

Intendiamo sottolineare che, anche se tutti, tecnici e non, discutono della pericolosità del cloro, anche il tetracloruro di titanio, e lo affermiamo per esperienza diretta, è un prodotto che non ha niente da invidiare al cloro.

Ossalato di sodio

E' un prodotto estremamente tossico, anche in soluzione diluita, per il quale devono essere osservate opportune precauzioni e del quale devono essere evitati sversamenti all'esterno (fiume Nera). Può essere reso innocuo mediante trattamento con calce. In una recente versione del progetto è stato inserito un impianto di elettrolisi per il recupero e il riciclo di questo composto, con evidenti vantaggi sia economici, visto il suo elevato costo, che ambientali.

Sottoprodotti liquidi e solidi isolati nei vari passaggi del processo

Stante l'elevata reattività dei numerosi sottoprodotti liquidi e solidi isolati nei vari passaggi e dato che tutti o quasi, svolgono, anche vivacemente ed esotermicamente acido cloridrico quando vengono in contatto con l'acqua o con l'umidità, si prevede che saranno installati sistemi sicuri sia per il loro trasferimento che per il loro trattamento con le previste soluzioni alcaline.

Forno a letto fluido

Periodicamente si renderà necessario il rifacimento del forno.

Ciò comporta l'apertura del forno, lo scarico del

contenuto e del refrattario al fine di rifarlo.
E' di grande importanza la procedura di bonifica del forno prima della sua apertura per evitare la diffusione nell'ambiente di sostanze tossiche. I materiali di risulta dello svuotamento, a parte quelli (TiO₂ e coke) che presumibilmente verranno recuperati, dovrebbero essere analizzati (almeno in occasione di alcuni rifacimenti) per conoscere il contenuto di metalli tossici che possono contenere. La loro messa in discarica dovrebbe tener conto di queste analisi, oltre che essere preceduta dalle note prove di cessione previste dal DPR 915.

Gas residui al lavaggio alcalino dei gas di processo

Fra i gas residui al lavaggio dei gas di processo saranno presenti, oltre naturalmente al CO, anche COS, CS₂ e CCl₄ (e simili), dei quali i primi due generano SO₂, mentre il CCl₄ è incombustibile. Solo a temperature molto elevate quest'ultimo prodotto si scinde producendo derivati che possono essere abbattuti.

A tale scopo in una seconda revisione del progetto è previsto un post-bruciatore.

Non sappiamo però se a valle verrà installato un abbattimento a umido.

Corrosione cloridrica

Tra i prodotti che si generano nel processo, qualora nelle materie prime permanessero tracce di umidità, potrebbe essere presente in piccola quantità l'acido cloridrico. Dato che è previsto un trattamento di essiccamento, questo non dovrebbe essere un problema. Tutte le superfici metalliche esterne tuttavia saranno tendenzialmente acide per acido cloridrico generato dai prodotti che possono fuoriuscire per effetto di piccole inevitabili perdite. Questo fatto può causare seri guai col tempo in prossimità di giunti, valvole, raccordi. La difesa da questo inconveniente (che nemmeno l'uso di acciaio

inossidabile può ovviare) per i possibili indiretti effetti sull'ambiente (rotture, perforazioni, ecc.) è affidata all'impiego di rivestimenti protettivi (vernici antiacido) e all'adozione di materiali polimerici di vario tipo, laddove la temperatura lo consente. E' scontato che questo è un caso in cui il titanio può essere vantaggiosamente impiegato. E' soprattutto importante una attenta opera di verifica e di manutenzione.

Fanghi derivanti dal trattamento effluenti di processo

Se verrà scelta la strada dello smaltimento in discarica i fanghi dovrebbero essere analizzati (composti organici clorurati in particolare e composti inorganici) oltre che sottoposti alle prescritte prove di cessione previste dal regolamento del DPR 915. Il recupero dei metalli pregiati (Zr, Nb, V, ecc.) potrebbe essere fatto mediante torcia al plasma.

Impianto elettrolitico per preparazione della spugna di titanio

A parte la tossicità dell'acido ossalico (e ovviamente dell'acido cloridrico, peraltro inferiore) a cui abbiamo accennato sopra, ci sembra di poter dire che questo impianto non dovrebbe presentare problemi ambientali in normali condizioni operative. L'impianto lavora infatti in depressione e in atmosfera di argon.

L'Argon presente ha una funzione protettiva nei confronti del titanio prodotto ad alta temperatura (830°C).

In caso di cattiva tenuta delle celle, si avrebbero infiltrazioni d'aria all'interno, cosa assolutamente da evitare, poiché ne deriverebbe un prodotto scadente.

Problemi potrebbero invece esserci in occasione di aperture di celle per operazioni a valle

(macinazione, lisciviazione, lavaggio, essiccamento) è previsto che avvengano tutte in ambiente chiuso e in atmosfera di gas inerte fino all'essiccamento del prodotto.

In linea principale, per la sua struttura, l'impianto esclude in contatto diretto dell'operazione con il processo.

ci auguriamo che questo lavoro possa essere di stimolo e di aiuto per evitare successivi e tardivi interventi correttivi, che porterebbero costi maggiori sia in termini di progettazione che di installazione.

Alcuni importanti risultati, come abbiamo visto, sono già stati raggiunti.

6.0. - Bibliografia

- 1 - Montiglio U. - PIGMENTI
Enciclopedia della Chimica sez. 32
ISSEDI Istituto Editoriale Int. Milano (1977)
- 2 - Barksdale J.- TITANIUM The Ronald Press. Co.
New York (1966)
- 3 - Powell R. - TITANIUM DIOXIDE AND TITANIUM
TETRACHLORIDE
Neyes Dev. Cc. Park Ridge (1968)
- 4 - Mc. Quillan A.d. e Mc Quillan M.K. -
TITANIUM p. 8
Butterworths, London (1956)
- 5 - Cheprosov I.M. - Isz. Vyssh. Uchebn.
Zaved., TSVETR. METALL 3, P. 111-112
(1981); CHEM ABSTR. 95 206185J
- 6 - Masahito Setoguchi - POLLUTION PREVENTION
FOR TITANIUM TETRACHLORIDE PLANT
Osaka Titanium Co. L.t.d. Amagasaki, Japan
Titanium 80, 3, 1947-1949
3rd Int. Conf. on Titanium Kyoto (1980)
- 7 - Matsumoto Y. Aray F. -NEW PROCESS FOR THE
TREATMENT AND CONTROL OF WASTE GAS FROM
CHLORINATOR
Toho Titanium Co. L.t.d. Chigasaki Plant,
Kanagawa Pref. Japan 5th Int. Conf. on
Titanium (1985)
- 8 - Mc Quillan A.D. e Mc Quillan M.K. -
TITANIUM p. 19-Butterworths, London 1956
- 9 - Smith D. -A NEW EUROPEAN SOURCE OF RAW
TITANIUM
Deeside Titanium L.t.d. Billinton (UK)
L.t.d. - Titanium Div., London
Smith Int. Conf. on Titanium, Munich (1984)
- 10 - Orsello G. -INDUSTRIAL PLANT FOR THE
PRODUCTION OF ELECTROLYTIC TITANIUM
Ginatta Technology
Atti dell III meeting sul titanio p. 22-31
Torino, 5 novembre 1987

- 11 - Sax I - DANGEROUS PROPERTIES OF INDUSTRIAL MATERIALS
Van Nostrand Reinhold Publ. Co. N.Y.
- 12 - IMPIANTO DI PRODUZIONE TITANIO - TERNI
Titania S.p.A. - Italimpianti - Relazione FFC 6987 (pagg. 27)
- 13 - Garrasi G. -Problematiche ambientali connesse con la produzione del Titanio
Istituto di ricerche economiche e sociali (I.R.E.S.-C.G.I.L.)
Terni - Marzo 1990
- 14 - Gibellieri E. - Il mercato del Titanio e le sue prospettive di riferimento ai settori d'impiego.
Istituto di ricerche economiche e sociali (I.R.E.S.-C.G.I.L.)
Terni - Marzo 1990