

91. Oscar D'AGOSTINO. — Minerali di manganese nel Lazio.

Riassunto. — In un breve esame della situazione italiana dei minerali di manganese l'Autore riconosce la necessità di una migliore prospezione quantitativa dei giacimenti noti e di una coordinazione delle ricerche di altri giacimenti e dei metodi di coltivazione in rapporto alla dimostrata possibilità della applicazione, a tutti i minerali italiani, di processi idrometallurgici per l'ottenimento di manganese metallico, ossidi a titolo elevato e sali di largo consumo.

Successivamente descrive un nuovo giacimento di manganese recentemente trovato nella zona di Civitavecchia (Lazio) e riporta dati analitici del minerale, la cui massa principale può contenere in media dal 25 al 35% di Mn.

Il minerale si differenzia da tutti i minerali italiani di manganese finora noti, non tanto per un contenuto di silice relativamente basso, quanto per un tenore in arsenico talmente elevato — fino al 4/5% di As — da poterlo prendere in considerazione per l'estrazione dell'As.

Dopo breve riferimento alle possibilità di applicazione del minerale, molto adatto per trattamenti idrometallurgici, e sulle quali riferirà in dettaglio in un lavoro successivo, espone i risultati di prove di laboratorio per l'eliminazione dell'arsenico.

Con un trattamento riducente in corrente di gas illuminante, seguito da un trattamento ossidante in corrente di anidride carbonica, da un prodotto di partenza contenente il 3,84% di As sono stati ottenuti a 900° prodotti di arrostitimento con solo il 0,35% in media di As, corrispondente ad una eliminazione di circa il 90/92%; il contenuto in calce del minerale ostacola una eliminazione totale.

I buoni risultati delle prove di laboratorio sono confermati da prove industriali, fatte da altri, nella fabbricazione di ghisa al forno elettrico con l'impiego dello stesso minerale.

Résumé. — L'A. envisage la nécessité d'une meilleure évaluation des gisements italiens de minerais de manganèse, en considération des avantages que présentent les modernes traitements hydrométallurgiques des minerais de ce genre.

Il décrit ensuite un nouveau gisement de manganèse récemment découvert dans la région de la Tolfa (Civitavecchia-Rome).

Ce minerai, pouvant atteindre en moyenne 25-35% de Mn, diffère de tous les autres connus jusqu'à présent en Italie en ce que sa teneur en Si est très basse, et que particulièrement sa teneur en As est très élevée, pouvant atteindre 4-5%.

Ce minerai se prête avantageusement aux traitements hydrométallurgiques et peut être pris en considération pour l'extraction de l'arsenic.

L'arsenic peut être extrait du minerai jusqu'à 90-92% au moyen d'un traitement réducteur à 900° dans un courant de gaz d'éclairage suivi d'un traitement oxydant dans un courant de CO₂ ; la teneur du mineral en chaux est d'empêchement à l'élimination totale de l'As.

Des essais faits par d'autres investigateurs sur une échelle industrielle confirment ce résultat de laboratoire obtenu par l'A.

Summary. — The A. points out the necessity of a better valuation of the Italian deposits of manganese ores, having especially in view the advantages offered by the modern hydrometallurgical treatments of ores of this kind.

He then describes a new deposit of manganese ore, recently discovered in the region of La Tolfa (Civitavecchia-Rome).

This ore, whose Mn content attains an average of 25-35%, differs from all others hitherto known in Italy in that its Si content is very low and, more especially, its As content is very high, attaining 4-5%.

This ore is well suited for hydrometallurgical treatment and can be taken into consideration for the extraction of arsenic.

The arsenic can be extracted from the ore to the extent of 90-92% by a reducing treatment at 900° in a blast of illuminating gas followed by an oxidation treatment in a current of CO₂; the lime content of the ore prevents a total elimination of As.

Various tests carried out on an industrial scale by other research workers have confirmed the results of this laboratory research by the A.

Zusammenfassung. — Der Verfasser weist auf die Notwendigkeit einer besseren Verwertung der italienischen Manganerzlager hin, mit Berücksichtigung der Vorteile, die bei der modernen hydrometallurgischen Verarbeitung solcher Mineralien erzielt werden.

Er beschreibt ein neues Manganerzlager welches erst kürzlich in der Tolfa-Gegend (Civitavecchia - Roma) aufgefunden wurde.

Das Mineral, welches bis zu 25/35% Mangan enthalten kann, unterscheidet sich durch einen hohen Arsengehalt (bis ca. 4/5%) von allen jenen Mineralien, die bisher in Italien bekannt waren.

Das Mineral ist für hydrometallurgische Zwecke geeignet und kann zur Arsenabscheidung in Erwägung gezogen werden.

Das Arsen kann dem Mineral bis zu 90/92% entnommen werden und zwar durch ein Reduktionsverfahren bei 900° im Lichtgasstrom und nachfolgende Oxydation im CO₂-Strom. Der Kalkgehalt des Minerals behindert die gänzliche Beseitigung des Arsens.

Von anderen angestellte Versuche in der Industrie bestätigen das vom Verfasser im Laboratorium erhaltene Ergebnis.

INTRODUZIONE

Negli ultimi quindici anni le difficoltà di approvvigionamento di minerali di manganese ad alto tenore in metallo e poveri di silice, necessari per l'industria metallurgica, hanno dato impulso, in alcuni paesi, ma specialmente negli S. U. di America, a numerose ricerche per un impiego razionale dei minerali poveri di manganese che non possono essere lavorati con profitto mediante i normali processi pirometallurgici.

Si è così sviluppata una idrometallurgia del manganese, che superate le iniziali difficoltà, promette, tra non molto tempo, di sostituire in molti casi i vecchi procedimenti di lavorazione dei minerali e modificare anche, con vantaggio, alcuni dei tradizionali trattamenti siderurgici ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Le ricerche negli S. U. di America sono state compiute principalmente dai tecnici dell'U. S. Bureau of Mines e da DE KAY THOMPSON, W. E. BRANDT, COLIN G. FINK, L. R. TAYLOR e loro scolari. I lavori tecnici sono raccolti, per lo più, nelle pubblicazioni periodiche dell'U. S. Bureau of Mines (Reports of Investigation, Bulletin, Information Circulars), Washington; i lavori scientifici nelle Transactions of Electrochemical Society ».

Per le indagini precedenti al 1934 (insieme ad estesi dati sui giacimenti di manganese negli U. S.) è fondamentale: R. S. DEAN ed altri: Manganese; its occurrence, milling, and metallurgy. U. S. Bur. Mines. Inf. Circ. n. 6768, 6769, 6770, 6771, Washington (1934).

In realtà il bilancio economico di alcuni di questi nuovi processi, ed in particolare di quelli che portano all'ottenimento di manganese metallico per via elettrolitica, appare oggi così migliorato che si è potuto proporre la sostituzione delle leghe ferro-manganese e silico-manganese, ottenute per via termica, con manganese elettrolitico, in molti casi della comune siderurgia e specialmente nella fabbricazione dell'acciaio; l'impiego del manganese elettrolitico per la fabbricazione di leghe speciali presenta, d'altra parte, vantaggi evidenti ⁽²⁾.

Fino al 1940 vedi: R. PIONTELLI, G. BOERI e E. BERINI, *Gior. chim. ind. applicata*, 22, 321 (1940).

Oltre il 1940 le più notevoli pubblicazioni sull'argomento sono: S. A. ZARETSKII, *Gosudarst Inst. Prikladnoi Khim.*, 39, 183 (1939); *C. A.*, 35, 1322 (1941); R. S. DEAN, *Met. Ind.*, 58, 146 (1941); G. THAUHEISER e R. UBOLD, *Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforschung*, 23, 1 (1941); K. NISHIHARA, *Suiyokai-Si*, 10, 352 (1940); *C. A.*, 36, 5709 (1942); D. SCHLAIN, *U. S. Bur. Mines, Repts. Inv.* n. 3651 (1942); C. WOOD ed altri, *Ibidem*, n. 3609 (1942); R. S. DEAN ed altri, *Ibidem*, n. 3626 (1942); *C. A.*, 36, 6465 (1942); R. J. AGLADZE, *Tekhnika*, 1939 (russ.); *C. A.*, 36, 6087 (1942); K. NISHIHARA, *Suiyokai-Si*, 10, 363 (1940); *C. A.*, 36, 6557 (1943); R. J. AGLADZE, *Trudy Moskow. Khim. Tekh. Inst. Mendeleeva* (1944); *C. A.*, 38, 675 (1944); I. I. TEREKHOV ed altri, *Trudy Vtoroi Konf. Korrozii Metallov*, 2, 237 (1943); *C. A.*, 38, 4518 (1944); I. A. MENDELEV ed altri, *Tsvetuye Metal*, 16, 53 (1941); *C. A.*, 38, 3909 (1944); R. I. AGLADZE, *Bull. acad. sc. URSS, Classe sci. tech.*, 45, 63 (1942); *C. A.*, 38, 4197 (1944); D. R. HOWAT, *Mine Quarry Eng.*, 9, 187 (1944); *C. A.*, 38, 5732 (1944); J. H. JACOB, *Trans. Electrochem. Soc.*, 86 (reprint) (1944); R. J. AGLADZE, *J. Applied Chem. (URSS)*, 16, 337 (1943); *C. A.*, 38, 6205 (1944); J. W. HUNTER ed altri, *Eng. Mining J.*, 145, 88 (1944); F. W. WOODMAN e J. H. JACOB, *U. S. Bur. Mines Repts. Inv.*, n. 3681 (1943); E. V. POTTER ed altri, *Am. Inst. Mining Met. Engrs. Tech. Pub.*, n. 1717 (1944); *C. A.*, 39, 3735 (1945); S. F. RAWITZ ed altri, *Ibidem*, n. 2064 (1946); *C. A.*, 40, 7108 (1946); GLEEN L. ALLEN ed altri, *Chem. Met. Eng.*, 53, 106 (1946); BURKE CARTWRIGHT e S. F. RAWITZ, *Trans. Electrochem. Soc.* 89, (preprint) (1946); J. H. JACOB e J. W. HUNTER, *U. S. Bur. Mines Repts. Inv.*, n. 3862 (1946); J. H. JACOB ed altri, *U. S. Bur. Mines, Bull.*, 463, 1 (1946); il lavoro contiene dati importanti per l'analisi dei minerali, del manganese elettrolitico e dei prodotti metallurgici. J. H. JACOB, *U. S. Bur. Mines Repts. Inv.* n. 4163 (1948); G. L. ALLEN ed altri, *Ibidem*, n. 3815 (1945).

⁽²⁾ R. S. DEAN, *Am. Inst. Mining. Met. Engrs. Metal Div. Tech. Pub.*, n. 1721 (1944); R. T. C. RASMUSSEN, F. SILLER, *U. S. Bur. Mines Repts. Inv.* n. 3827; *C. A.* 39, 5185 (1945); R. T. C. RASMUSSEN, *Ibidem*, n. 3830 (1945); lo stesso, *Ibidem*, n. 3829 (1945); lo stesso e F. SILLER, *Iron Age*, 156, 80, 142 (1945); gli stessi, *U. S.*

Anche in Italia, dove la situazione del manganese è, per qualche aspetto qualitativo, simile a quella degli S. U. d'America, non sono mancate ricerche per l'applicazione di tali procedimenti ai minerali italiani dopo che precedenti indagini ne avevano mostrato alcune pratiche possibilità ⁽³⁾.

Le ricerche eseguite in Italia, unite a qualche tentativo di realizzazione su scala semindustriale ed industriale, hanno per più punti confermato i buoni risultati conseguiti all'Estero ⁽⁴⁾.

Si potrebbe da questo essere tentati di esprimere l'opinione che una industria idrometallurgica del manganese possa avere, in un futuro non lontano, anche in Italia, uno sviluppo analogo a quello avuto, qualche tempo addietro, dalla similare industria dello zinco ⁽⁵⁾.

In verità questa ipotesi non trova tuttora una base sicura in una conoscenza, non diremo esatta, ma almeno più approssimata, della reale consistenza dei giacimenti italiani.

Tra il 1940-1943, le necessità interne hanno dato vita a vecchie e nuove imprese minerarie, le quali hanno ricavato non trascurabili quantitativi di minerali di manganese o di ferro-manganese, sia in località ove già si aveva cognizione di giacimenti del genere, sia in località differenti (Sicilia, Sardegna, Calabria, Basilicata, Matese, Lazio, Toscana, Liguria, Piemonte).

I quantitativi scavati, tuttavia, se possono essere ritenuti apprezzabili per un momento di estremo bisogno, quale quello trascorso, appaiono

Bur. Mines Repts. Inv., n. 3911 (1946); gli stessi e J. H. JACOB, Ibidem, n. 4157 (1947); F. SILLER Jr. e R. T. C. RASMUSSEN, Ibid., n. 4078 (1947).

⁽³⁾ N. PARRAVANO e O. D'AGOSTINO, Ricerca Sci. [2], 8, 379 (1937); gli stessi, Atti X Congr. Int. Chimica, Roma 1938, vol. 4°, pag. 391; O. D'AGOSTINO, Ibidem, vol. 3°, pag. 566.

⁽⁴⁾ R. PIONTELLI, G. BOERI e E. BERINI, loc. cit.; P. GUARESCHI, Met. Ital., 33, 113 (1941); realizzazioni su scala semindustriale ed industriale sono state principalmente attuate da: Soc. An. Montevecchio, Soc. An. Metallurgica Italiana, per il manganese metallico; dalla Soc. An. Solvay, Soc. Chimica Aniene, Soc. Chim. ed Elettrochimica del Caffaro ed altri per il biossido di manganese ed ossidi vari; dalla Soc. An. Superpila per il biossido di manganese elettrolitico; Cfr. pure i brevetti italiani, n. 346562 (1936); 372876 (1939); 379472 (1939) 383168 (1940); 384836 (1940); 387851 (1940); 385172 (1940); 385470 (1940) 388636 (1940); 395806 (1941).

⁽⁵⁾ P. GUARESCHI, Giorn. Chim. ind. applicata, 25, 256 (1943).

sempre inferiori anche al fabbisogno normale di manganese della industria italiana ⁽⁶⁾.

E' d'altra parte esatto che tali quantitativi si riferiscono, per lo più, a minerali selezionati per il loro impiego in processi pirometallurgici e che in vista delle assai minori esigenze dei processi idrometallurgici è lecito supporre di potere ottenere dalle stesse miniere quantitativi di minerale di molto maggior rilievo, sia utilizzando i tagli delle precedenti lavorazioni sia con una coltivazione più adattata alle nuove necessità.

Anche questa ipotesi, però, non è suffragabile con cifre attendibili.

Il manganese è molto diffuso in Italia: l'esame delle questioni fondamentali — potenzialità dei giacimenti noti, possibilità di trovarne dei nuovi e loro adatta coltivazione — merita pertanto indagini più approfondite, con un indirizzo più preciso e differente da quello seguito fino ad ora e cioè tenendo presenti i progressi raggiunti dai trattamenti idrometallurgici che consentono l'utilizzazione di minerali a basso tenore in metallo e spesso fortemente siliciosi come la massima parte dei minerali italiani.

E' possibile, da queste indagini, che lo sviluppo in Italia di un'idrometallurgia del manganese, basata su minerali italiani, possa risultare economicamente ed industrialmente proficua, sia per la produzione di manganese metallico, sia per la produzione di biossido per pile elettriche e di sali di manganese di largo consumo (permanganato, fosfati ecc.) la cui richiesta, sul mercato interno, è sensibilmente cresciuta.

Nel quadro di queste nuove ricerche possono essere introdotte le seguenti, compiute sopra un nuovo giacimento di manganese trovato da pochi anni nella regione della Tolfa (Lazio), sul cui ritrovamento e preliminare esame geologico è stata data già notizia dal prof. G. de Angelis d'Ossat ⁽⁷⁾.

II DEPOSITO MANGANESIFERO DI S. SEVERA

Nel Lazio, fino al 1940, non erano noti altri giacimenti di manganese, oltre quelli, di scarsa importanza, del Viterbese e della zona di Frosinone (Atina, Ferelle).

⁽⁶⁾ F. MAGRI, *Ibidem*, 27, 37 (1945).

⁽⁷⁾ G. DE ANGELIS D'OSSAT, *Boll. Soc. Geol. It.*, 64, 6 (1945).

A seguito di un rinvenimento casuale, che per qualche tempo non ebbe alcun esito, indagini accurate, fatte tra il 1940-1943, misero in rilievo la presenza di un notevole deposito nella località di Pian Sultano, Fontanile di Ponte Lungo, a circa 4-5 km a S.E. di S. Severa, presso Civita-vecchia (Lazio) ⁽⁸⁾.

Il deposito presenta caratteristiche interessanti di giacitura e di composizione e un suo completo studio geofisico e geominerario potrebbe forse risolvere un importante quesito di carattere più generale circa la minero-genesi dei giacimenti metalliferi della regione e portare anche a nuovi e più interessanti risultati: al riguardo un accenno alla questione è stato già fatto da G. de Angelis d'Ossat (l. c.).

Alla fine del periodo sopra indicato la miniera era in gran parte allo scoperto, con un fronte di cava di circa un centinaio di metri ad una quota tra 12 e 16 m.; numerosi pozzi scavati entro una zona abbastanza ampia della concessione avevano in più punti dato segni di una abbondante mineralizzazione.

La coltivazione della miniera, sospesa nel 1943, è stata recentemente ripresa e sembra con qualche ulteriore successo.

La parte mineralizzata, di uno spessore variabile da $\frac{1}{2}$ a 3-4 m si trova al di sotto di un cappello di travertino, di spessore anch'esso variabile, travertino che forma pure il letto del deposito.

Il minerale di manganese si trova strettamente associato a minerale di ferro, il che porta a qualche difficoltà nella sua escavazione e selezione.

Accanto ad un materiale giallastro, quasi esclusivamente limonitico, con 40/45% di Fe e 5/10% di Mn, si trova pure una terra manganesifera rossastra, molto abbondante, il cui tenore può giungere fino a 15/20% di Mn e 15/30% di Fe.

Il minerale vero e proprio, di colore nero bruno, si ricava da una massa rocciosa eterogenea, abbastanza friabile, e può contenere dal 25 al 35% di Mn e 15/20% di Fe.

Questa parte, dagli scavi effettuati fino al 1943, sembrava costituire al massa principale del deposito; accanto ad essa si trovano pure notevoli

⁽⁸⁾ A cura della Soc. « Sarcem » (Roma), concessionaria della miniera, che qui ringrazio sentitamente per la cortese assistenza.

quantità di un minerale più ricco che può arrivare ad un tenore anche superiore al 40% di Mn con meno del 10% di Fe.

COMPOSIZIONE DEL MINERALE

Caratteristiche assai notevoli del minerale, che lo differenziano sostanzialmente da quasi tutti i minerali italiani di manganese finora noti, sono un relativamente scarso tenore in silice — che d'altra parte è palesemente legata allo sterile — ed un contenuto in arsenico talmente elevato che il minerale potrebbe addirittura essere preso in considerazione come minerale di arsenico.

Sono presenti, in abbondanza, il calcio e l'alluminio, poco il bario, scarso (talvolta assente) il magnesio, e, in quantità apprezzabili lo zolfo e il fosforo: raramente presenti (in tracce) il rame, il piombo, lo zinco. Particolare interessante è la presenza di tracce sensibili di nichelio e tracce meno sensibili, ma costanti, di cobalto.

Il tenore medio globale in calce ed allumina si aggira intorno al 4/6%; il tenore in zolfo oscilla tra 0,15 e 0,30%; quello in fosforo in limiti di poco inferiori, per quanto nelle parti ricche in manganese possa talvolta scendere anche a meno del 0,05%.

Il tenore in silice dipende molto dalla cura posta nella escavazione del minerale: in media esso può essere contenuto intorno al 5/6% per quanto nelle parti ricche in manganese possa scendere anche fino al 2/3%.

L'arsenico, nei materiali prevalentemente ferriferi, può giungere in media fino al 4/5%; nei materiali prevalentemente mangesiferi può scendere anche al disotto del 2%; in media intorno all'1%.

L'esame chimico e roentgenografico ha mostrato che il manganese è presente, prevalentemente, come pirolusite e sue forme varie di degradazione (vads).

La struttura cristallina della pirolusite è molto incompleta e simile a quella trovata per la pirolusite di altri minerali italiani (Monte Argentario, Toscana) con i quali il minerale di S. Severa, eccezione fatta per l'arsenico, presenta caratteri simili (⁹).

(⁹) O. D'AGOSTINO, Ricerca Sci. [2], 9, 195 (1938).

Nella Tabella I sono riportati alcuni dati analitici di 28 campioni, tra minerale di 1^a e 2^a scelta; terra manganesifera; materiale limonitico sterile.

I dati, in gran parte, si riferiscono a campioni raccolti isolatamente o dei quali non sono note le condizioni di campionatura e quindi debbono considerarsi come indicativi di composizioni locali: quelli dei n. 4, 8, 9, 13, 19, 20, 23, 24 si riferiscono invece a campioni medi prelevati da più o meno grandi quantità (da 2/3 fino a 40/50 t.) esistenti in miniera intorno al 1941/1943.

TABELLA I.

ANALISI DI CAMPIONI VARI DEL MINERALE DI S. SEVERA

Campione N.	Perdita al rosso	SiO ₂	Mn	Fe	CaO	Al ₂ O ₃	S	P	As
1	9,3	1,4	46,7	2,4	tracce	1,3	0,3	0,04	0,8
2	8,1	1,9	42,4	3,1	0,5	3,9	0,26	0,04	0,5
3	9,4	2,6	42,1	10,0	—	—	—	—	1,0
4 (*)	10,2	1,7	39,7	4,9	2,2	2,3	0,22	0,08	0,5
5	13,1	12,2	39,0	4,7	—	—	—	—	0,3
6 (1)	14,6	6,4	39,7	4,3	—	—	—	—	0,3
7	14,1	6,4	38,3	9,1	1,8	0,9	—	0,1	1,1
8 (*)	12,4	9,4	35,1	15,7	4,1	1,4	—	0,23	1,1
9 (*)	14,1	7,6	34,7	9,1	2,3	2,1	—	0,11	1,2
10	—	6,6	31,5	17,1	—	—	—	—	1,7
11	—	10,8	30,9	13,1	—	—	—	—	1,1
12	—	8,9	30,6	14,4	—	—	—	—	1,4
13 (*)	14,3	14,2	28,8	11,4	3,9	1,7	—	0,21	1,0
14 (2)	—	14,8	26,2	14,2	—	—	—	—	1,3
15	—	17,2	22,5	13,9	—	—	—	—	1,2
16	—	12,4	20,8	19,3	—	—	—	—	1,7
17	—	23,1	19,0	17,6	—	—	—	—	1,7
18	—	6,7	16,6	29,6	—	—	—	—	2,8
19 (*)	14,6	5,2	16,1	38,7	2,5	0,9	—	0,14	3,0
20 (*)	15,8	5,1	15,6	30,0	3,1	0,6	—	0,18	3,7
21 (3)	—	28,1	12,6	18,2	—	—	—	—	1,8
22	—	5,9	9,7	43,2	—	—	—	—	3,6
23 (*)	16,1	5,5	6,9	43,0	3,2	—	0,14	0,28	4,2
24 (*)	14,6	5,1	7,0	40,2	3,1	—	0,15	0,19	5,0
25 (4)	—	6,3	7,0	40,2	—	—	—	0,27	5,8
26	—	45,3	5,5	13,4	—	—	—	—	0,7
27	—	50,1	4,8	12,1	—	—	—	—	0,7
28 (5)	—	44,1	9,8	11,5	—	—	—	—	0,8

(*) Campioni medi di grosse quantità esistenti in miniera tra il 1941-1943.

(1) Minerale 1^a scelta (da 1 a 6).

(2) Minerale 2^a scelta (da 7 a 14).

(3) Terra manganesifera (da 15 a 21).

(4) Materiale limonitico (da 22 a 25).

(5) Sterile (da 26 a 28).

ARRICCHIMENTO DEL MINERALE

Prove sommarie di laboratorio (vedi Tabella II) hanno mostrato che una concentrazione del minerale con mezzi basati sulla gravità non porta a risultati soddisfacenti per quanto riguarda il ferro; risultati un poco migliori si ottengono per la silice.

TABELLA II.

PROVE DI LAVAGGIO DEL MINERALE DI S. SEVERA

	SiO ₂	Mn	Fe	As
1. Prodotto di partenza	25,8	15,8	18,2	1,22
fino	47,8	5,5	13,4	0,71
grosso	15,7	19,6	21,7	1,24
2. Prodotto di partenza	44,1	9,8	11,5	0,78
fino	54,8	4,8	12,1	0,69
grosso	23,0	15,8	21,3	1,49
4. Prodotto di partenza	23,1	19,9	18,6	1,12
fino	44,1	9,8	11,5	0,78
grosso	7,0	23,8	24,5	1,36

Circa il ferro, qualche possibilità di riuscita sembra si possa avere basandosi sulla constatazione che il minerale si presenta normalmente sotto forma di roccia eterogenea, piuttosto friabile, dove le parti più dure sono costituite in prevalenza dal minerale di manganese mentre le parti meno dure sono costituite dal minerale di ferro associato. Una appropriata triturazione, specie ad umido, seguita o unita ad una setacciatura, può consentire di ottenere tagli a tenore di manganese abbastanza superiore al tenore medio del minerale di partenza. Qualcuno dei risultati ottenuti è contenuto nella Tabella III.

E' evidente tuttavia, al riguardo, la necessità di prove, anche tecnologiche, condotte con maggior rigore di quelle da noi eseguite a semplice titolo informativo.

Dalla conoscenza del minerale risulta d'altra parte evidente che molti dei trattamenti noti, fra cui anche alcuni studiati per altri minerali italiani, possono essere applicati con successo al minerale di S. Severa ⁽¹⁰⁾.

⁽¹⁰⁾ S. TOMATIS e L. STRAGIOTTI, Ind. Min. Ital., 15, 293, 313 (1941); I. Z. ZADRA ed altri, U. S. Bur. Mines. Repts. Inv., n. 3637, 3662, 3633, 3623 (1942); T. B. COUNSELMAN, Mining and Met., 24, 59 (1949); C. H. SCHACK e H. G. POOLE, U. S. Bur. Mines. Repts. Inv., n. 4117 (1947).

TABELLA III.

PROVE DI ARRICCHIMENTO DEL MINERALE DI S. SEVERA:
TRITURAZIONE AD UMIDO E VAGLIATURA

	SiO ₂	Mn	Fe	As
1. Prodotto di partenza	14,8	26,8	14,2	1,34
tra vaglio n. 8 e vaglio n. 28 ⁽¹⁾	4,9	40,9	7,3	0,72
sotto vaglio n. 28	17,0	22,9	15,7	1,40
2. Prodotto di partenza	6,6	31,5	17,0	1,65
tra vaglio n. 8 e vaglio n. 28	9,8	19,8	24,2	2,29
tra vaglio n. 28 e vaglio n. 48	3,3	44,6	8,2	0,84
sotto vaglio n. 28	4,2	41,3	10,3	1,12
3. Prodotto di partenza	—	—	—	—
tra vaglio n. 8 e vaglio n. 14	—	35,8	15,5	1,35
tra vaglio n. 14 e vaglio n. 28	—	31,0	19,4	1,57
sotto vaglio n. 28	—	26,8	23,6	1,84
4. Prodotto di partenza	—	—	—	—
tra vaglio n. 8 e vaglio n. 14	—	30,4	10,2	1,10
tra vaglio n. 14 e vaglio n. 28	—	29,7	9,3	1,20
sotto vaglio n. 28	—	23,2	10,3	0,94
5. Prodotto di partenza	—	—	—	—
tra vaglio n. 8 e vaglio n. 14	—	23,0	27,0	2,03
tra vaglio n. 14 e vaglio n. 28	—	18,1	32,8	2,89
sotto vaglio n. 28	—	13,6	35,8	4,21
6. Prodotto di partenza	6,7	16,5	33,0	2,35
tra vaglio n. 8 e vaglio n. 28	—	18,2	34,9	1,74
sotto vaglio n. 28	—	14,9	31,2	2,96
7. Prodotto di partenza	23,1	19,2	17,6	1,15
tra vaglio n. 8 e vaglio n. 28	23,1	19,9	18,6	1,12
tra vaglio n. 28 e vaglio n. 48	—	18,7	16,0	1,07
sotto vaglio n. 48	—	17,2	16,4	1,30

⁽¹⁾ Serie Tyler.

UTILIZZAZIONE DEL MINERALE

La composizione del minerale esclude ogni possibilità del suo impiego diretto per usi pregiati (pile a secco, ecc.). La presenza dell'arsenico ostacola notevolmente anche le sue possibilità di impiego in siderurgia, per quanto prove di laboratorio, di cui si fa cenno più oltre, ed alcune prove pratiche su scala industriale di fabbricazione di ghisa al forno elettrico, eseguite a Terni, abbiano mostrato che in opportune condizioni l'arsenico può essere eliminato con facilità dal minerale o dal prodotto finito (ghisa) ⁽¹¹⁾.

⁽¹¹⁾ G. ZAFFUTO, Atti 21° Cons. Chim. Ind. Bruxelles (1948), in corso di stampa (per cortese comunicazione dell'Autore).

Il minerale e la terra mangesifera, che si trova in abbondanza nel deposito, presentano invece notevole interesse per i trattamenti idrometallurgici.

Vari trattamenti di questo genere, sperimentalmente provati, hanno mostrato che il minerale si adatta ad essi in misura più completa e vantaggiosa di molti altri minerali italiani.

L'elevato tenore in arsenico e la facilità con la quale esso può essere ricavato, suggeriscono d'altra parte la possibilità di una utilizzazione integrale del minerale di S. Severa. Sotto questo aspetto è interessante uno schema di lavorazione — applicabile sia al minerale vero e proprio, sia alla terra mangesifera e al materiale limonitico — che comprende appunto il recupero dell'arsenico e del manganese e la utilizzazione dei residui feriferi per la produzione di un minio di ferro di tono molto vivace e di buon potere coprente.

Su queste prove sarà riferito in un lavoro successivo.

ELIMINAZIONE DELL'ARSENICO

L'arsenico si riscontra frequentemente nei minerali di manganese in genere e in quelli italiani in particolare: anzi in taluni di questi, (Sardigna) per altri caratteri buoni, la sua presenza ostacola il loro impiego in usi pregiati (biossido per pile a secco).

In nessun caso tuttavia esso è stato riscontrato, normalmente, in proporzioni così straordinarie come nel minerale di S. Severa.

In questo minerale il tenore in arsenico è sensibilmente legato al suo contenuto in ferro, come appare chiaramente dal grafico n. 1, ricavato dai dati della Tabella iv, ove è riportato, nell'ordine del contenuto in ferro, il tenore in arsenico di 53 campioni.

Questo tenore oscilla tra un minimo del 0,3%, per minerali al 2/5% di Fe ad un massimo di circa il 4/5% per minerali al 40/45% di Fe: in qualche campione — analisi non riportate nelle tabelle — si è riscontrato un tenore in arsenico perfino del 6,8%.

E' interessante notare che anche in un campione di minerale di manganese proveniente dalla zona di Frosinone contenente il 30,7% di Mn

e 10% di Fe è stato trovato un tenore, relativamente alto, del 0,23% di As ⁽¹²⁾.

Molti minerali di ferro di regioni viciniori al Lazio (Toscana) contengono arsenico e talvolta in misura tale (0,3% per i minerali di Campiglia; 0,27% per i minerali elbani) da imporre delle limitazioni nel loro normale impiego per la produzione di ghise d'alto forno.

Per questi ultimi minerali è ipotesi fondata che l'origine dell'arsenico sia legata a depositi profondi di minerali solforati (piriti).

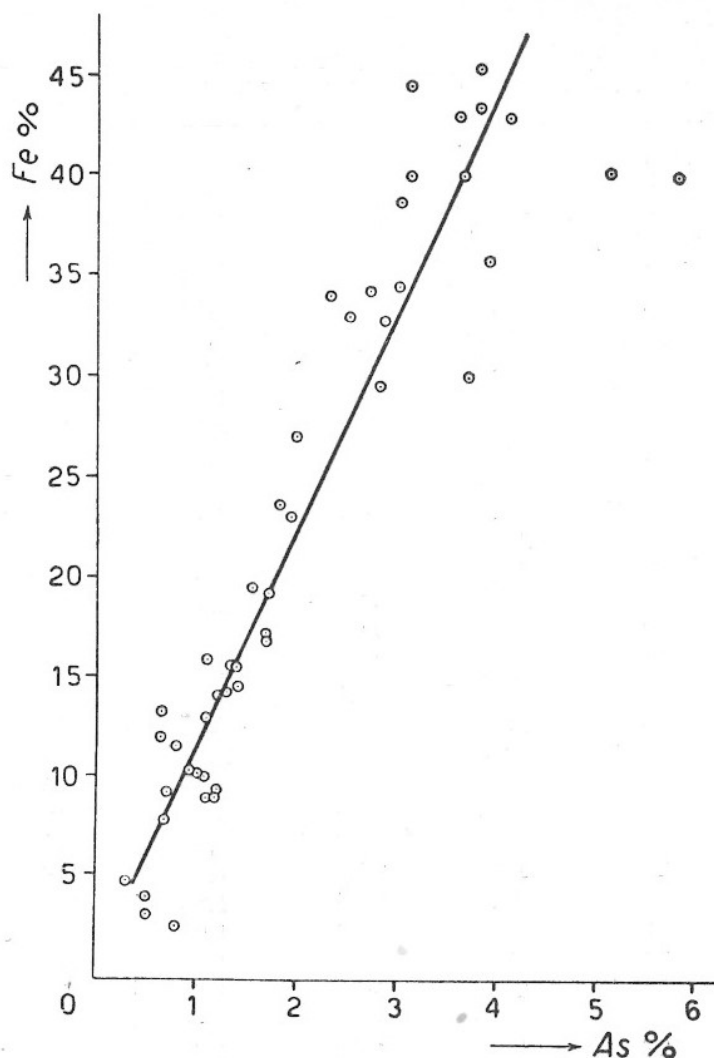
E' possibile che anche questo sia il caso del minerale manganesifero di S. Severa dove l'ipotesi è avvalorata dalla presenza del nichelio e del cobalto.

L'elevato tenore in As del minerale di S. Severa ci ha consigliato di esaminare il suo comportamento ai vari trattamenti proposti per l'eliminazione dell'As da minerali ossidati in genere e da minerali di ferro-manganese in particolare, prima del loro diretto impiego siderurgico ⁽¹³⁾.

Tacendo dei metodi di arricchimento meccanico o magnetico, alcuni dei quali portano pure ad una eliminazione dell'arsenico, si può dire che i risultati migliori si ottengono, in generale, mediante trattamenti termici.

⁽¹²⁾ Analisi, non pubblicata, di campione avuto dall'ing. Lepri.

⁽¹³⁾ W. LÜYKEN e L. HELLER, Arch. Eisenhüttenw., 11, 475 (1938); J. KLÄRDING, Ibidem, 14, 473 (1941).



GRAF. 1. - Fe/As nel min. di S. Severa

TABELLA IV.

RAPPORTO Fe/As NEL MINERALE DI S. SEVERA

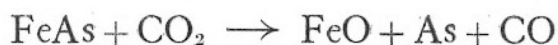
Campione N.	Mn	Fe	As	Campione N.	Mn	Fe	As
1	4,98	45,4	3,84	28 (*)	31,5	17,0	1,69
2	6,68	44,4	3,15	29 (*)	35,1	15,7	1,12
3	6,41	43,4	3,80	30	30,7	15,6	1,4
4	9,7	43,2	3,6	31	35,8	15,5	1,33
5 (*)	6,9	43,0	4,2	32 (*)	30,6	14,4	1,4
6	6,5	40,6	3,17	33 (*)	26,2	14,2	1,3
7	7,0	40,2	5,12	34 (*)	22,5	13,9	1,2
8	7,0	40,2	5,82	35 (*)	5,5	13,4	0,7
9	6,7	39,7	3,1	36 (*)	30,9	13,1	1,1
10	16,1	38,7	3,0	37 (*)	4,8	12,1	0,7
11	13,6	35,8	3,93	38 (*)	9,8	11,5	0,8
12	14,1	35,4	2,7	39 (*)	28,8	11,4	1,0
13	12,4	34,6	3,08	40	23,2	10,3	0,94
14	13,1	34,3	2,73	41	30,4	10,2	1,1
15	7,3	34,1	2,3	42	42,1	10,0	1,09
16	9,8	33,1	2,97	43	31,0	9,4	0,75
17 (*)	16,5	33,0	2,5	44	29,7	9,3	1,2
18	18,1	32,8	2,85	45 (*)	38,3	9,1	1,1
19	15,6	30,0	3,7	46	34,3	9,1	1,2
20	16,6	29,6	2,8	47	34,4	7,8	0,65
21	23,0	27,0	1,98	48 (*)	39,7	4,9	0,3
22	26,8	23,6	1,82	49 (*)	39,0	4,7	0,3
23	21,4	23,3	1,92	50 (*)	39,0	4,7	0,3
24	31,0	19,4	1,56	51 (*)	39,7	4,3	0,5
25 (*)	20,8	19,3	1,7	52 (*)	42,4	3,1	0,5
26	12,6	18,2	1,8	53 (*)	46,7	2,4	0,8
27	19,0	17,6	1,7				

(*) Dati riportati dalla Tab. I.

Il semplice arrostitimento ossidante o anche riducente (specie se in ambiente chiuso e con mezzi riducenti solidi) non sempre porta a risultati di carattere applicativo generale: lo stesso, forse, si può dire dei processi di arrostitimento in ambiente riducente-clorurante, specie quando la clorurazione si fa per aggiunta di cloruro sodico al minerale da trattare.

Risultati notevoli e di applicazione più generale si ottengono invece mediante arrostitimento in corrente di gas riducenti (idrogeno, metano, ossido di carbonio) seguito o no da un arrostitimento ossidante in corrente di anidride carbonica.

Il ferro del monoarseniuro, FeAs, formatosi durante il processo riducente, in presenza di CO₂ si ossida solo fino allo stadio di ossido ferroso, FeO, che non dà sali con arsenico, in modo che questo si elimina totalmente, o quasi, allo stato metallico:



La riduzione e l'ossidazione possono essere eseguite spesso, con vantaggio, simultaneamente, mediante opportune miscele di gas riducenti e CO_2 ; la presenza di calce nel minerale, specie in difetto di silice, è di ostacolo ad una eliminazione completa per la possibile formazione di arseniato di calcio.

La temperatura a cui si fa l'arrostitimento varia, secondo i brevetti da 500° fino a 900° , con preferenza per le temperature più alte: (W. Lücken e L. Heller, loc. cit.).

In base a tali dati, ricavati dalla letteratura, sono state eseguite cinque serie di prove partendo da un campione unico contenente, essiccato a 100° , 3,84% di As; 5,26% di Mn; 43,8% di Fe; 6,8% di SiO_2 .

In una prima serie di prove una quantità pesata del minerale polverizzato, con l'aggiunta del 10% di carbone di legna è stata arrostita, a varie temperature e per tempi differenti, in crogiolo chiuso entro un forno elettrico a pozzo, la cui temperatura era mantenuta costante, al valore desiderato, mediante una coppia termoelettrica cromel-alumel collegata ad un potenziometro termoregolatore.

L'arsenico veniva separato dal prodotto dell'arrostitimento per trasformazione in triclورو di arsenico e successiva distillazione; sul distillato, o sua parte aliquota, veniva dosato l'arsenico come As_2S_3 oppure volumetricamente; l'arsenico trovato veniva riferito percentualmente alla quantità di minerale usato; per differenza si calcolava la percentuale di As eliminato. I risultati sono raccolti nella Tabella v.

TABELLA v.

ELIMINAZIONE DI AS DAL MINERALE DI S. SEVERA
Arrostitimento in crogiolo chiuso con 10 % di carbone di legna

t	T°	As %	% As eliminato	t	T°	% As	% As eliminato
30'	340°	3,71	3,4	60'	720°	3,76	3,1
60'	340°	3,85	—	120'	730°	3,79	2,3
60'	340°	3,76	2,1	60'	825°	2,97	22,7
6 h	340°	3,96	—	120'	815°	3,15	18,0
6 h	340°	3,80	1,1	30'	840°	2,80	27,1
6 h	340°	3,82	0,5	30'	890°	2,74	28,7
30'	720°	3,52	8,4	60'	890°	2,46	35,9
60'	720°	3,66	4,7	120'	900°	2,07	45,8

In una seconda serie di prove, eseguita con le stesse modalità ora indicate, alla miscela del minerale pesato + il 10% di carbone di legna veniva aggiunto l'1% di cloruro di sodio. I risultati sono raccolti nella Tabella VI.

TABELLA VI.

ELIMINAZIONE DI AS DAL MINERALE DI S. SEVERA

Arrostimento in crogiolo chiuso con 10 % di carbone di legna + 1 % NaCl

t	T°	% As	% As eliminato	t	T°	% As	% As eliminato
30'	390°	3,58	6,8	60'	690°	3,10	9,3
60'	390°	3,59	6,5	120'	720°	3,70	3,6
60'	390°	3,42	11,0	120'	720°	3,29	14,3
120'	390°	3,95	—	120'	900°	3,02	21,5
120'	390°	3,84	—	120'	900°	2,61	32,0
30'	690°	3,70	3,6	120'	900°	2,76	28,1

Dall'esame dei dati della Tabella v si rileva che, nelle condizioni indicate, si è osservata solo una piccola eliminazione di As tra 340° e 730°; in media 2,5%; a temperatura più alta l'eliminazione è più rilevante, ma non supera in media il 30%, con un massimo del 35/45% intorno a 900°.

Dalla Tabella vi si rileva che, anche in ambiente riducente-clorurante, nelle condizioni di esperienza, l'eliminazione dell'As è scarsa, con una media, per temperature fino a 720°, di circa il 6,0%; per temperature più alte circa del 27% con un massimo del 28% intorno a 900°.

In una terza e quarta serie di prove è stato esaminato il comportamento del minerale per arrostitimento riducente in corrente di gas illuminante tra 600° e 1000° e, rispettivamente, per arrostitimento ossidante, in corrente di anidride carbonica, tra 600° e 900°. (Vedi Tabella VII e Tabella VIII).

Il minerale polverizzato è stato introdotto, in quantità non pesata, in strato sottile, in un'ampia navicella di ferro entro un tubo, pure di ferro, con le estremità chiuse da tappi di gomma forati attraversati da un tubo di vetro risp. per l'adduzione e l'uscita del gas: le estremità del tubo erano opportunamente raffreddate. Il tubo a sua volta era introdotto in un forno elettrico tubolare ad asse orizzontale mantenuto alla temperatura voluta con lo stesso dispositivo già indicato. Il gas illuminante

usato aveva la composizione: 49,7% di H_2 ; 3,1% di CH_4 ; 15,9% di CO ; 1,0% di idrocarburi non saturi; 21,7% di N_2 ; 2,0% di O_2 ; 6,6% di CO_2 ; il gas usato in queste prove veniva depurato del suo contenuto di CO_2 .

L'analisi del prodotto dell'arrostimento veniva fatta con lo stesso metodo già indicato; la percentuale di arsenico trovata e riportata nelle Tabelle VII e VIII è riferita al prodotto dell'arrostimento e non al minerale di partenza.

TABELLA VII.

ELIMINAZIONE DI AS DAL MINERALE DI S. SEVERA

Arrostimento in corrente di gas illuminante

t	T°	% di As nel prodotto dopo l'arrostimento			
		Prova N. 1	Prova N. 2	Prova N. 3	Prova N. 4
60 h	600°	4,40	4,60	4,60	—
60'	850°	4,48	4,48	—	—
120'	850°	4,48	4,50	—	—
3 h	850°	4,51	4,48	4,49	—
6 h	850°	4,56	—	—	—
60'	900°	4,75	5,18	4,97	4,82
130'	1000°	5,42	5,42	—	—

Come si rileva dai dati delle due tabelle, in entrambi i casi, il prodotto dell'arrostimento mostra un contenuto di As sensibilmente superiore a quello del minerale di partenza con un massimo tra 4,8/5,8%; (minerale di partenza 3,84%).

TABELLA VIII.

ELIMINAZIONE DI AS DAL MINERALE DI S. SEVERA

Arrostimento in corrente di CO_2

t	T°	% di As nel prodotto dopo l'arrostimento		
		Prova N. 1	Prova N. 2	Prova N. 3
60'	600°	3,90	—	—
60'	850°	5,26	5,28	5,27
120'	900°	5,84	5,81	5,82

In una quinta serie di prove, i cui risultati sono raccolti nella Tabella IX, all'arrostimento in corrente di gas illuminante si è fatto seguire, subito dopo, un arrostitimento, alla stessa temperatura, in corrente di CO_2 : le altre modalità sperimentali sono quelle già indicate per le prove in corrente di solo gas illuminante o di sola anidride carbonica.

Una prova preliminare fatta a 600° avendo mostrato (vedi Tabella ix) che a questa temperatura l'eliminazione dell'As era praticamente trascurabile, tutte le altre prove sono state eseguite tra 850° e 900°.

TABELLA IX.

ELIMINAZIONE DI AS DAL MINERALE DI S. SEVERA

Arrostimento riducente + arrostitimento ossidante

t					T°	% di As nel prodotto dopo l'arrostitimento
60'	gas/60'	CO ₂	.	.	600°	3,90
60'	» 3 h	»	.	.	850°	0,43
120'	» 3 h	»	.	.	900°	0,45
5'	» 60'	»	.	.	900°	0,47
5'	» 120'	»	.	.	900°	0,50
5'	» 3 h	»	.	.	900°	0,41
10'	» 60'	»	.	.	900°	0,34
15'	» 6 h	»	.	.	900°	0,32
15'	» 15 h	»	.	.	900°	0,35
10'	» 30'	»	.	.	900°	0,35
10'	» 15'	»	.	.	900°	1,25
10'	» 15'	»	.	.	900°	1,22
15'	» 30'	»	.	.	900°	0,40
15'	» 30'	»	.	.	900°	0,32
30'	» 30'	»	.	.	900°	0,40

Come si rileva dai dati della Tabella ix il minerale di S. Severa mediante il trattamento indicato, perde facilmente la massima parte del suo contenuto di As.

Dal campione di partenza contenente il 3,84% di As si sono ottenuti, nelle condizioni sperimentali adottate, prodotti d'arrostitimento che contenevano, in media, solo il 0,35% di As, che corrisponde, con un calcolo approssimato, ad una eliminazione del 90/92% dell'As contenuto nel minerale di partenza.

Tentativi di eliminare dal prodotto dell'arrostitimento l'arsenico residuo, mediante un successivo arrostitimento in corrente di gas illuminante, hanno mostrato che a 900° questa ulteriore eliminazione avviene in misura relativamente scarsa.

Un campione di un prodotto d'arrostitimento che conteneva il 0,4% di As, dopo un secondo trattamento riducente in corrente di gas illuminante, a 900° per 30', ha mostrato un contenuto di As del 0,3%.

E' possibile, come si ricaverebbe dai dati della letteratura, che un migliore risultato si possa avere a temperature più alte.

Dagli stessi dati risulta pure possibile ottenere un migliore rendimento, di quello avuto nelle nostre prove, partendo da prodotti a più piccolo tenore in calce: che d'altra parte dal minerale di S. Severa si possa avere una soddisfacente eliminazione del suo forte contenuto di arsenico viene confermato dalle già citate prove di fabbricazione di ghisa al forno elettrico fatte con l'impiego dello stesso minerale ⁽¹⁴⁾.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di fisica. 3 novembre 1948.

⁽¹⁴⁾ G. ZAFFUTO, loc. cit.
