

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

CLASSE DELLE LAUREE SPECIALISTICHE IN
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO N. 38/S

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA IDRAULICA, GEOTECNICA ED AMBIENTALE

SINTESI DELLA TESI DI LAUREA

IL RECUPERO DEL COBALTO E DEL MANGANESE
DA CATALIZZATORI INDUSTRIALI ESAUSTI

RELATORE:

CH.MO PROF. F. PIROZZI

CANDIDATA:

FEDERICA FORTE

Matricola 324/135

RELATORE ESTERNO:

DOTT. D. FONTANA



Anno accademico 2009/2010

IL RECUPERO DEL COBALTO E DEL MANGANESE DA CATALIZZATORI INDUSTRIALI ESAUSTI

Questo lavoro di tesi è stato svolto presso il Centro Ricerche ENEA di Roma con l'obiettivo di recuperare cobalto e manganese da ceneri leggere provenienti da incenerimento di catalizzatori esausti utilizzati per la produzione di anidride trimellitica.

Le “ceneri leggere” o “ceneri volanti” provengono dalla sezione trattamento fumi dell'impianto di incenerimento e costituiscono mediamente il 5% in peso del rifiuto in ingresso all'impianto. Secondo la vigente normativa, alle ceneri leggere oggetto di studio è associato il codice CER 190113*: si tratta di *“ceneri leggere, contenenti sostanze pericolose”*.

Nel corso del lavoro sono state eseguite diverse attività sperimentali, finalizzate al perseguimento di diversi obiettivi.

Le analisi chimiche, eseguite con la tecnica della spettrofotometria di assorbimento atomico, hanno permesso, in primo luogo, di determinare la quantità di cobalto e manganese presente nel rifiuto, fornendo i seguenti valori:

- 190 g Co/ Kg di ceneri
- 130 g Mn/ Kg di ceneri

Il rifiuto è stato sottoposto, quindi, a lavaggio con acqua, allo scopo di rimuovere i carbonati di sodio introdotti nella sezione trattamento fumi dell'impianto di incenerimento, determinando una perdita in peso del 45,4% (43,5% in seguito ad un primo lavaggio e 1,9% con un secondo lavaggio). Le analisi effettuate su tali acque di lavaggio hanno messo in luce l'assenza di metalli in soluzione.

Successivamente, la lisciviazione del residuo è stata studiata variando il tipo di lisciviante e la relativa concentrazione, il tempo di contatto, la temperatura e il rapporto liquido/solido (L/S).

I migliori risultati (Figura 1) sono stati raggiunti operando in ambiente acido, a caldo e con elevati rapporti liquido/solido. In particolare, la lisciviazione con HCl 4M ($t=2h$, $T=60^{\circ}C$, $L/S=50$ mL/g) ha portato ad una solubilizzazione completa sia del cobalto che del manganese: a tale riguardo, si rileva che i contenuti valori della concentrazione dell'acido e della temperatura offrono vantaggi in termini di costo sia di impianto che di esercizio.

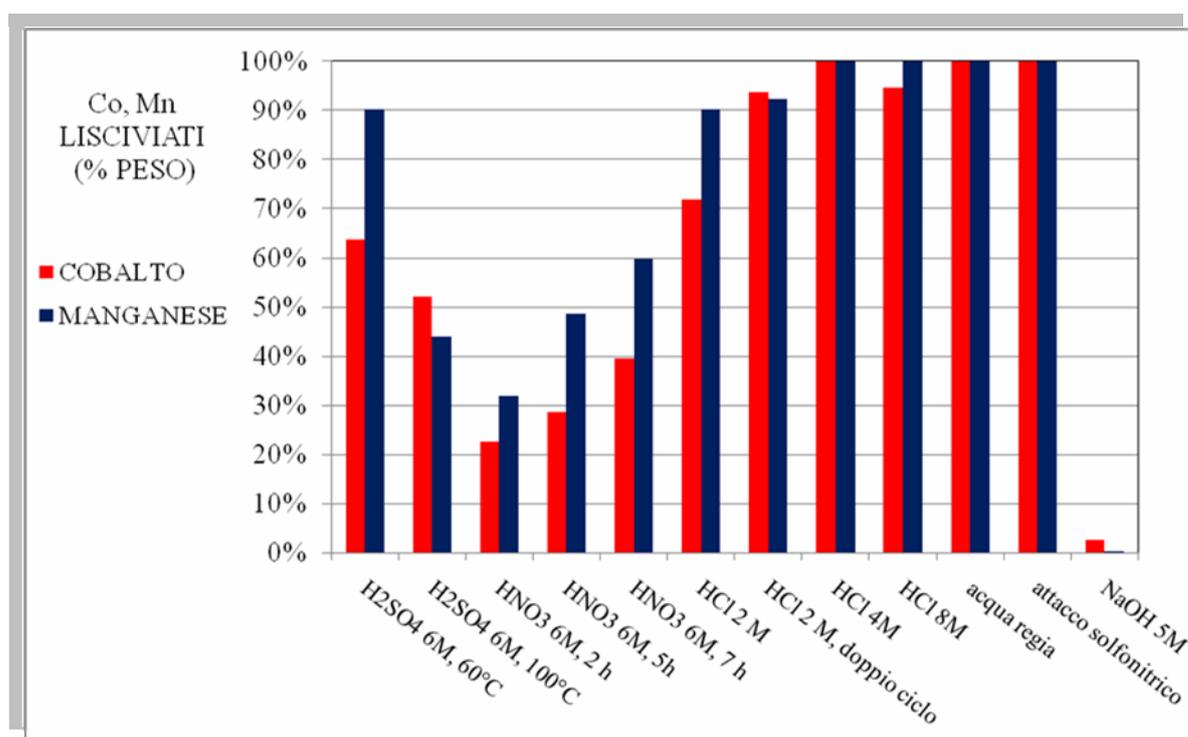


Figura 1 - Lisciviazione delle ceneri

La separazione del cobalto e del manganese lisciviati è stata studiata tramite l'estrazione con solvente (o *estrazione liquido-liquido*), utilizzando una soluzione costituita da un complessante organico disciolto in un diluente, quale ad esempio il kerosene, che ha permesso la separazione selettiva degli ioni metallici da una miscela acquosa mediante la formazione di complessi

solubili nella fase organica. In tal modo, infatti, gli ioni metallici che, così separati, arricchiscono la fase organica possono essere successivamente riestratti con l'aiuto di un'opportuna soluzione acquosa (fase di stripping).

Nel caso in esame, l'estrazione con solvente è stata condotta utilizzando una soluzione organica costituita da Cyanex 301 (ovvero *acido bis(2,4,4-trimetilpentil)ditiofosfinico*) diluito in kerosene.

L'estrazione del cobalto (Figura 2) è aumentata all'aumentare del pH e del rapporto RM tra le moli di estraente e le moli di cobalto in fase acquosa:

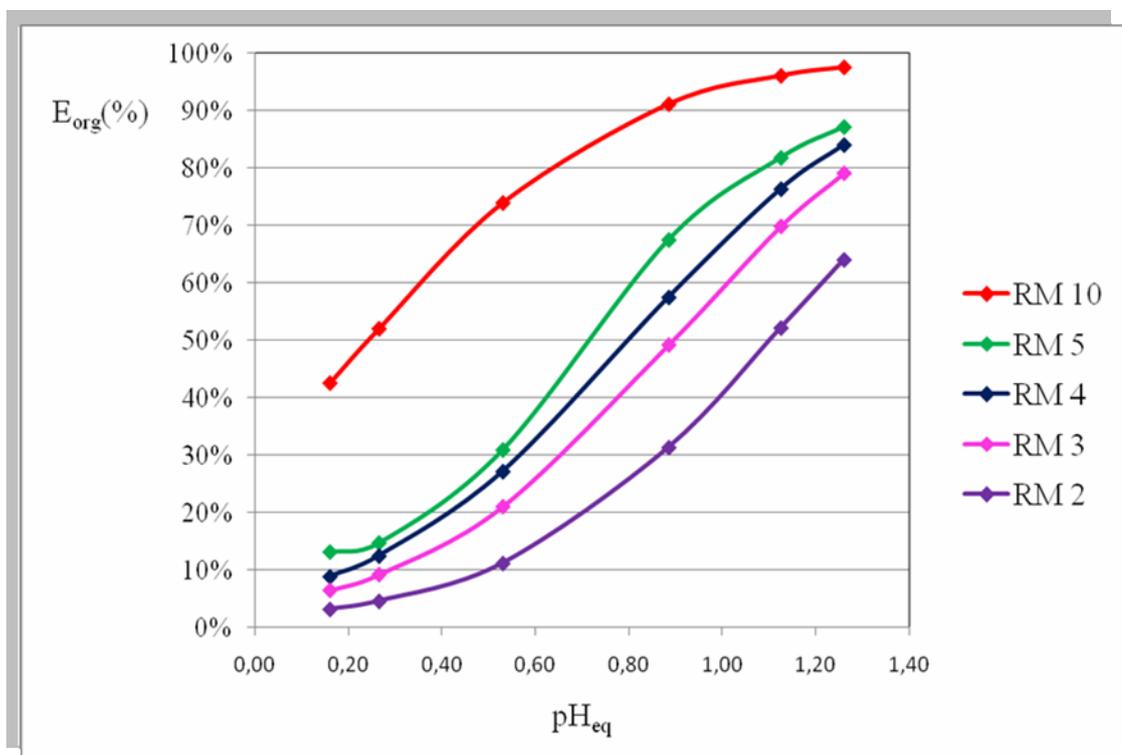


Figura 2 - Isoterma di estrazione del Cobalto in funzione del pH e della concentrazione di estraente (T=25°C, t=30 min, O/A=1:1)

I dati raccolti in laboratorio hanno evidenziato che il massimo fattore di separazione cobalto/manganese si raggiunge operando su soluzioni con pH_{eq} pari a 0,9 e che l'estrazione del cobalto aumenta all'aumentare del rapporto O/A (volume della fase organica/volume della fase acquosa).

Fissando come parametri operativi RM =10 e O/A=1:1, con un solo stadio si ottiene un'estrazione del cobalto pari al 94,60% e un'estrazione del manganese pari al 6,96%.

Infine, impiegando acido cloridrico 2M quale soluzione di stripping, con rapporto volumetrico O/A pari a 1:1, la riestrazione del cobalto e del manganese è completa.

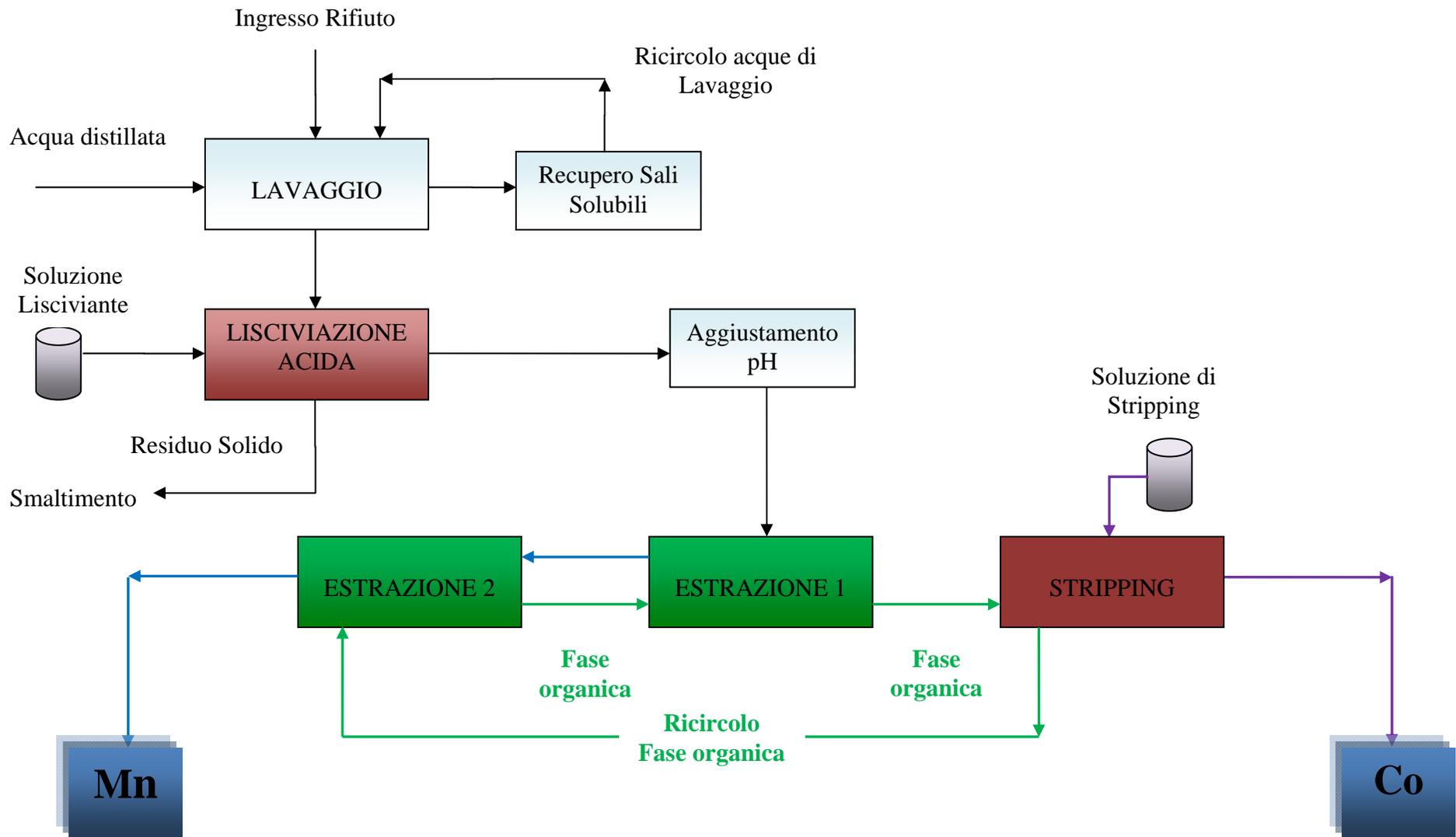
Tutto ciò considerato, per il recupero del cobalto e del manganese da ceneri leggere è possibile ipotizzare un processo che preveda le seguenti operazioni (rappresentate anche nello schema a blocchi riportato nella pagina seguente):

1. lavaggio per rimuovere i sali solubili, eventualmente recuperabili e riutilizzabili (t=30 min, T=25°C, L/S=10 L/Kg);
2. lisciviazione con HCl 4M del residuo (t=2h, T=60°C, L/S=50 L/Kg);
3. estrazione con solvente (in due stadi) mediante Cyanex 301 diluito in kerosene (t=30 min, T=25°C, RM=10, O/A=1:1);
4. stripping della fase organica carica mediante HCl 2M (t=30 min, T=25°C, O/A=1:1).

Nella Tabella I sono riportati, invece, i dati riassuntivi del processo, calcolati partendo da 1Kg di rifiuto.

Tabella I - Dati riassuntivi del processo

Massa ceneri leggere	1 Kg
Volume acque di lavaggio	8,95 L
Massa ceneri lavate	0,59 Kg (170 g Co, 116 g Mn)
Volume soluzione lisciviante (HCl 4M)	25,36 L
Residuo solido da smaltire	0,05 Kg
Volume liscivia	25,36 L [Co]=0,114M, [Mn]=0,083M
Volume fase organica	25,36 L
Concentrazione di Cyanex 301 in kerosene	1,1 M
Volume Cyanex 301 _{85%}	11,14 L
Volume kerosene	14,22 L
Volume soluzione di stripping (HCl 2M)	25,36 L
Volume finale soluzione acquosa contenente cobalto	25,36 L [Co]=0,113 M, [Mn]=0,011 M
Volume finale soluzione acquosa contenente manganese	25,36 L [Mn]=0,0723 M, [Co]=0,0003 M



Il recupero del cobalto e del manganese attraverso un processo così concepito è pari rispettivamente al 99,7% e all'86,6%.

Poiché le ceneri leggere provenienti dall'incenerimento di catalizzatori esausti impiegati per la produzione di anidride trimellitica prodotte annualmente ammontano a circa 100 tonnellate, con questo processo sarebbe possibile recuperare ogni anno:

- 17 tonnellate di cobalto
- 11 tonnellate di manganese

In definitiva, con il lavoro eseguito nell'ambito dello svolgimento della presente tesi di laurea, è stato messo in evidenza che mediante l'impiego di operazioni relativamente semplici (realizzabili anche in prossimità dello stesso impianto di incenerimento) è possibile:

- detossificare il rifiuto;
- minimizzare il rifiuto da conferire in discarica controllata;
- recuperare materie prime secondarie con il grado di purezza desiderato;
- risparmiare risorse naturali destinate al soddisfacimento della domanda di cobalto e manganese.