

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 DI ANTIMONIO, MANGANESE E ZINCO DA LAMPADE
FLUORESCENTI ESAUSTE.

RELATORE:

CH.MO PROF. ING. F. PIROZZI

CANDIDATA:

STEFANIA ZINNO

Matricola 324/162

CORRELATORE:

DOTT. D. FONTANA



Anno accademico 2011/2012

IL RECUPERO DI ANTIMONIO, MANGANESE E ZINCO DA LAMPADE FLUORESCENTI ESAUSTE.

I rifiuti rappresentano attualmente una delle maggiori opportunità di crescita sostenibile per il sistema Europa e per il nostro Paese particolarmente carente di risorse primarie: essi costituiscono infatti una enorme riserva di risorse che, se opportunamente gestita e valorizzata, può garantire un approvvigionamento sostenibile e continuo negli anni di materiali ed energia.

L'Unione Europea si è da tempo orientata in questa direzione con una serie di provvedimenti e normative inerenti la gestione integrata dei rifiuti. Con la recente Direttiva Quadro sui Rifiuti 2008/98/EC, viene imposta agli Stati membri una soglia minima di recupero rifiuti al 50% mediante raccolta differenziata, disponendo meccanismi di produzione sempre più indirizzati al virtuosismo ed al recupero. La norma stabilisce un quadro giuridico per il trattamento dei rifiuti, inclusa la definizione di materia seconda e sottoprodotto, stabilendo regole più semplici per il loro riutilizzo. Nella Direttiva viene esplicitata a livello europeo una gerarchia nelle azioni che devono essere espletate nella gestione dei rifiuti, che può essere tradotta in maniera semplificata nella regola delle quattro R in ordine di scelta preferenziale Riduzione dei rifiuti prodotti, Riutilizzo dei rifiuti (ad es. apparecchi elettronici ancora funzionanti o che possono essere riparati), Riciclo con la conversione di rifiuti in prodotti utili, Recupero di altro tipo (ad es. termovalorizzazione con produzione di energia). Con DLgs n° 205/2010 in materia di rifiuti, l'Italia ha recepito la Direttiva 98/2008 con 6 mesi di anticipo rispetto alle scadenze prefissate a livello UE.

Da ricordare inoltre che l'Unione Europea, nell'ambito della *Raw Material Initiative* ha analizzato il rischio di approvvigionamento di 41 elementi chimici, e tra questi 14 sono stati identificati come particolarmente critici: recuperare tali elementi rappresenta una concreta opportunità per mitigare il rischio del mancato approvvigionamento per l'industria di materiali strategici.

Il presente lavoro di tesi, svolto presso il Centro Ricerche ENEA Casaccia di Roma si inserisce in questo ambito con l'obiettivo di recuperare metalli dai RAEE (Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche) mediante processi idrometallurgici.

In particolare l'attenzione è stata rivolta al recupero di antimonio, manganese e zinco da lampade fluorescenti esauste (appartenenti alla categoria R5 del D.Min 185/2007).

Per poter individuare un processo di recupero di antimonio, manganese e zinco è stato necessario innanzitutto caratterizzare il rifiuto (contrassegnato con il **Codice CER: 19 12 11***, “**rifiuti (compresi materiali misti) prodotti dal trattamento meccanico dei rifiuti, contenenti sostanze pericolose**) costituito da polveri derivanti da un trattamento meccanico di triturazione. La sua analisi chimica ha indicato la presenza prevalente di:

Metalli	Valore rilevato	Unità di misura
<i>Antimonio</i>	1430	mg/Kg
<i>Manganese</i>	2294	mg/Kg
<i>Zinco</i>	451	mg/Kg

Tabella1 Caratterizzazione chimica

Il rifiuto è stato preliminarmente sottoposto ad un lavaggio con acqua al fine di verificare la presenza di sali solubili risultati però assenti. Sono state eseguite quindi delle mineralizzazioni con un dissolutore a microonde al fine di avere un indicazione preliminare sul tipo di agente da utilizzare per la lisciviazione del nostro rifiuto. Sono state condotte, quindi, prove di lisciviazione variando il tipo di lisciviante e la relativa concentrazione, il tempo di contatto, la temperatura e il rapporto liquido/solido (L/S). Di seguito elenchiamo i diversi agenti liscivianti adoperati:

- Acido nitrico
- Acido cloridrico
- Acqua regia
- Acido solforico
- Acido perclorico
- Miscela solfonitrica
- Idrossido di sodio
- Miscela alcalina

I migliori risultati sono stati raggiunti operando con acido cloridrico 12M, a temperatura ambiente e con un rapporto L/S=5 mL/g.

La separazione di antimonio, manganese e zinco è stata studiata mediante varie tecniche idrometallurgiche:

- estrazione con solvente;
- elettrodeposizione;

- precipitazione chimica;
- scambio ionico.

L' estrazione con solvente (o *estrazione liquido-liquido*) è stata effettuata con vari agenti estraenti: etere diisopropilico, Cyanex 302 (ovvero acido bis (2,4,4-trimetilpentil)monotiofosfinico) diluito in kerosene e acetato di etile in presenza di citrato ed ossalato. Con l'acetato di etile in particolare (Figura 3) si ottengono coefficienti abbastanza elevanti e diversi per antimonio e manganese per ottenere il grado di purezza desiderato, ma purtroppo nella fase di

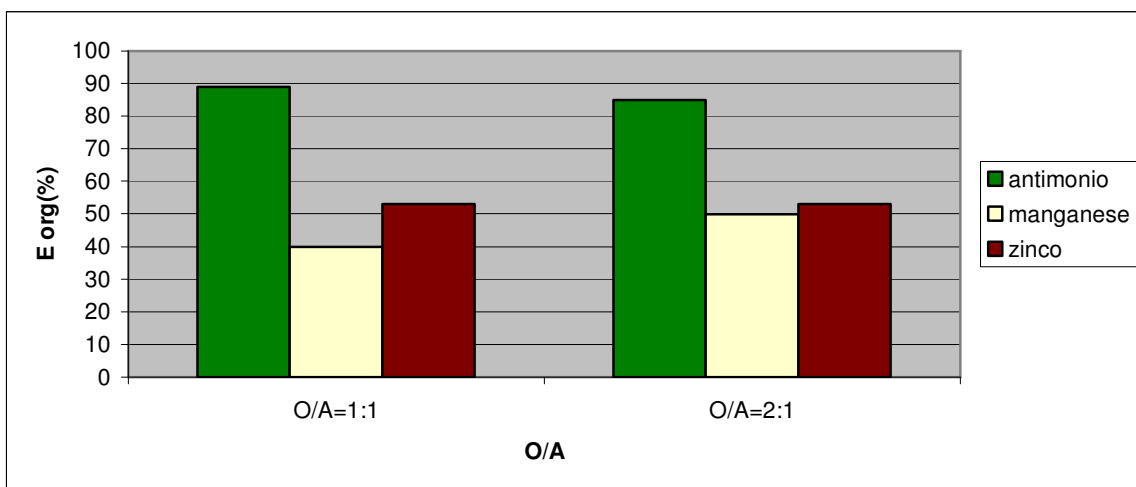


Figura 1 Percentuale di estrazione di antimonio/manganese/zinco in funzione del rapporto O/A (T=25°C, T=30min; RM=1)

stripping (acido cloridrico 6M con rapporto volumetrico O/A=2:1) si ottengono bassi coefficienti di riestrazione:

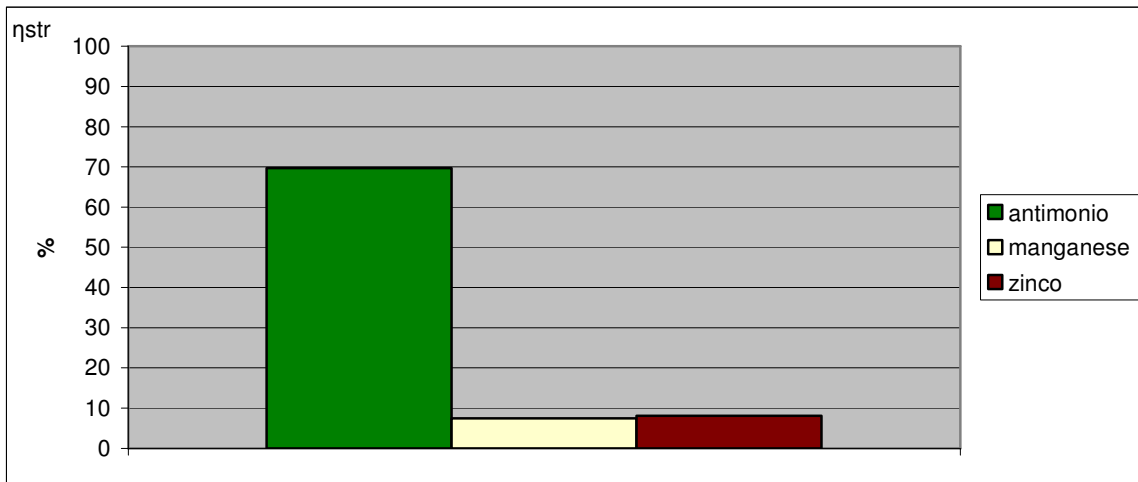


Figura 2 Efficienza di stripping
(T=25°C, T=30min; O/A=2:1)

Per una più efficace e rapida separazione è stato studiato un processo di elettrodeposizione. L'apparecchio è chiamato *banco elettrolitico* ed è stata usata la coppia di elettrodi di Pt. La tecnica utilizzata è stata ad *"intensità di corrente costante"* per recuperare antimonio riducendolo su un catodo metallico. Le prove sperimentali hanno evidenziato che le condizioni ottimali per la deposizione di antimonio metallico sul catodo di Pt sono le seguenti:

- Temperatura T= 25°C;
- Tempo t= 5 ore;
- Intensità di corrente= 0,5 A.

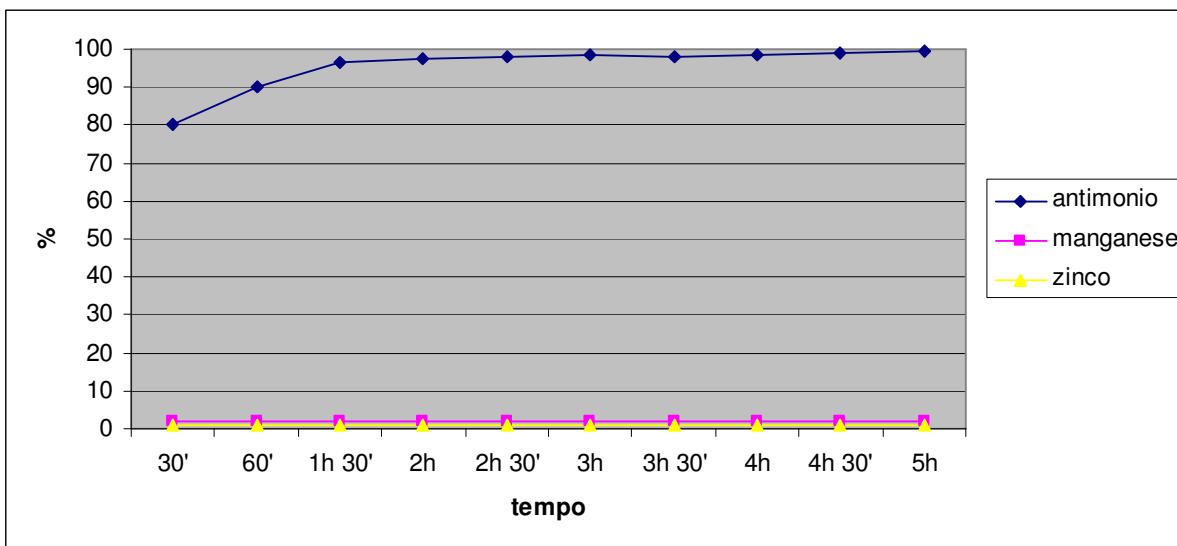


Figura 3 Percentuale di antimonio, manganese e zinco scaricati sull'elettrodo
(T=25 °C; t=5h; i=0,5 A)

Al termine del processo di elettrodeposizione si ottiene una soluzione contenente ioni di Manganese e Zinco per la quale è stata valutata l'ipotesi di una separazione mediante precipitazione frazionata dei rispettivi idrossidi.

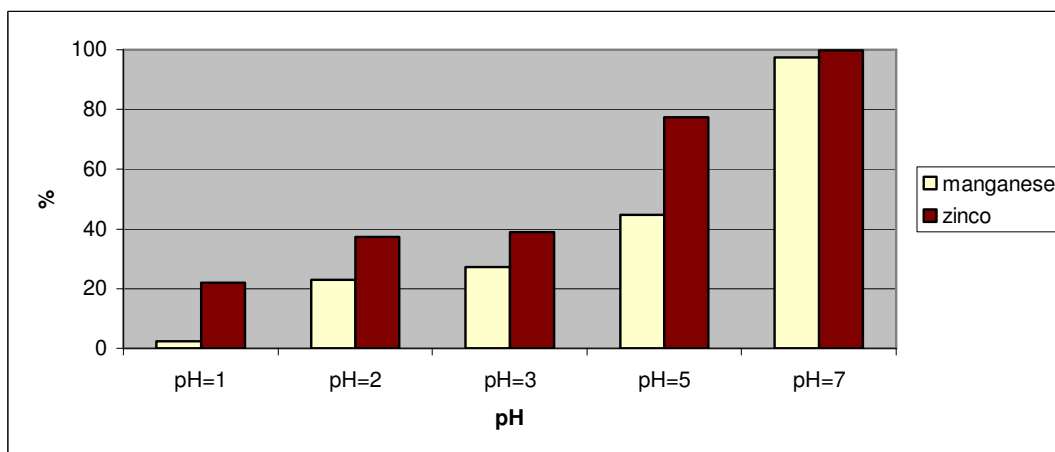


Figura 4 Percentuale di manganese e zinco precipitati sotto forma di idrossidi a differenti valori di pH

Come si evince dal grafico, la separazione tra i due ioni risulta difficoltosa per il verificarsi di fenomeni di coprecipitazione. È stata quindi vagliata la possibilità di separare manganese da zinco tramite scambio ionico su resina la Dowex-1, resina a scambio anionico forte. Nella figura sottostante è riportata una curva di eluizione per tale sistema la quale mostra chiaramente che i tempi di eluizione dei due metalli sono molto diversi, fenomeno che consente la loro netta separazione.

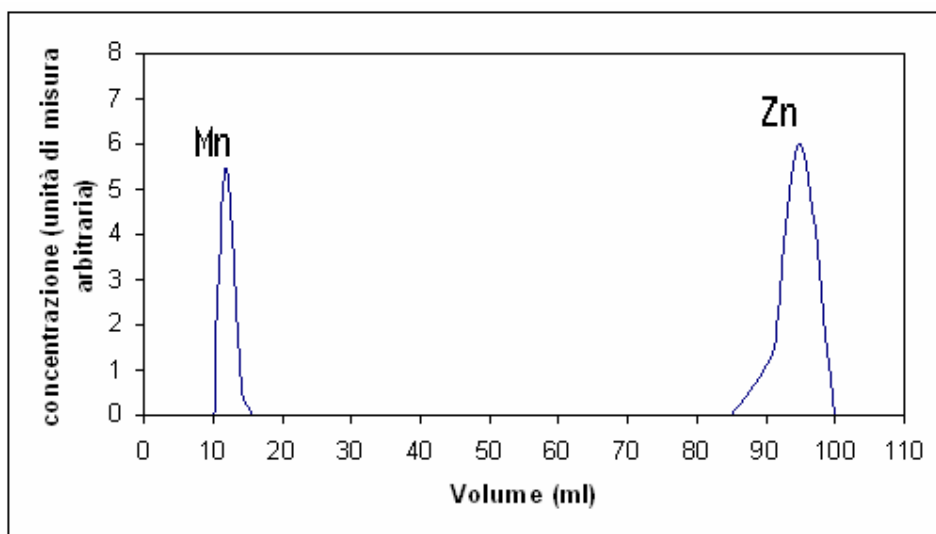


Figura 5 Separazione di Mn da Zn
(Dowex-1, 26cmx0,29cm, flusso HCl 6M=0,5cm/min)

Sulla base dei risultati ottenuti, è stato ipotizzato uno schema di processo che prevede:

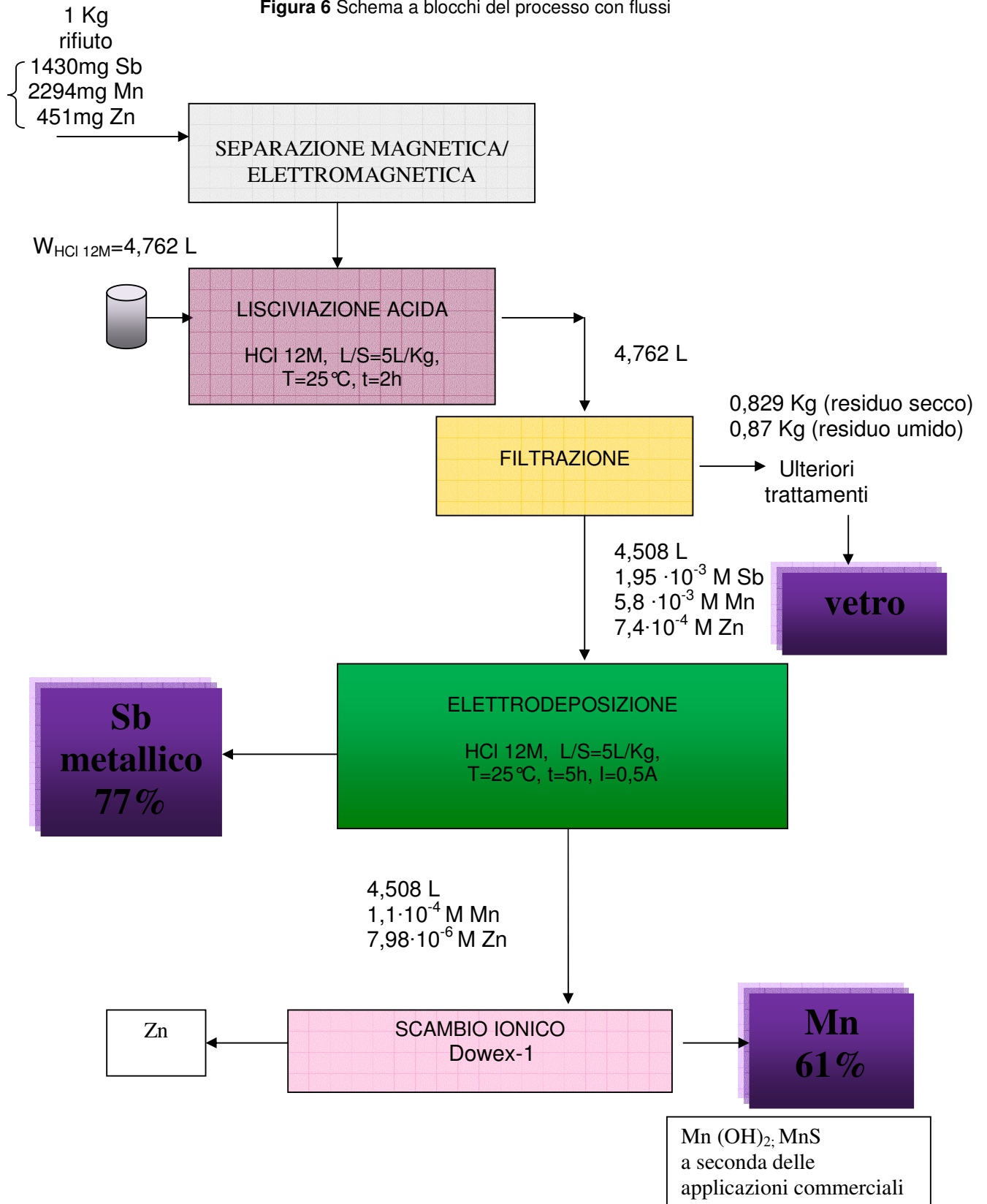
1. lisciviazione con HCl ($t=2h$, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $L/S=5\text{mL/g}$);
2. elettrodeposizione ($t=5h$; $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $L/S=5\text{mL/g}$; $I=0,5\text{ A}$);
3. resina a scambio anionico forte.

Nella tabella seguente sono riportati dati riassuntivi del processo:

Massa rifiuto in ingresso	1 Kg
Volume soluzione lisciviante (HCl 12M)	4,762 L
Residuo solido + vetro	0,829 Kg
Volume liscivia	4,508 L [Sb]= $1,95 \cdot 10^{-3}$ M, [Mn]= $5,83 \cdot 10^{-3}$ M, [Zn]= $7,39 \cdot 10^{-4}$ M
Volume soluzione al termine del processo di elettrodeposizione	4,508 L [Mn]= $1,11 \cdot 10^{-4}$ M, [Zn]= $7,98 \cdot 10^{-6}$ M
Resina a scambio anionico	Dowex-1

Tabella 2 Dati riassuntivi del processo

Figura 6 Schema a blocchi del processo con flussi



Poiché le lampade fluorescenti esauste raccolte in Italia, in un anno mediamente ammontano a circa 1.265 tonnellate, con questo processo sarebbe possibile recuperare:

- 2 ton/anno di antimonio;
- 3 ton/anno di manganese;
- 0,6 ton/anno di zinco;
- 1139 ton/anno di vetro.

In definitiva, con il lavoro eseguito nell'ambito dello svolgimento della presente tesi di laurea, è stato messo in evidenza che tramite operazioni relativamente semplici è possibile:

- la detossificazione del rifiuto;
- la minimizzazione del rifiuto da conferire in discarica controllata;
- Recupero di materie prime secondarie (MPS) che possono essere riutilizzate per la costruzione di nuove apparecchiature elettriche ed elettroniche.