



Ricerca di Sistema elettrico

Studio di fattibilità per il passaggio di scala dell'impianto Romeo da pilota ad impianto industriale

Battistoni Paolo, Eusebi Anna Laura, Cingolani Diego



STUDIO DI FATTIBILITÀ PER IL PASSAGGIO DI SCALA DELL'IMPIANTO ROMEO DA PILOTA AD IMPIANTO INDUSTRIALE

Battistoni Paolo, Eusebi Anna Laura, Cingolani Diego (università Politecnica delle Marche)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

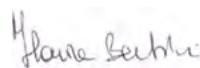
Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Progetto: Risparmio di energia elettrica nei settori: civile, industria e servizi

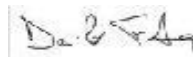
Obiettivo: Recupero Elementi pregiati nei RAEE

Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA

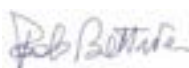


Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione Studio di fattibilità per il passaggio di scala dell'impianto pilota per il recupero di materiali preziosi da schede elettroniche sviluppato in ENEA ad impianto industriale

Responsabile scientifico ENEA: Danilo Fontana



Responsabile scientifico UNIVPM: Prof. Paolo Battistoni



Indice

SOMMARIO.....	5
1 PREMESSA.....	6
2 MACRO OBIETTIVO A.....	6
2.1 LA RICOGNIZIONE SULLA PRODUZIONE INDUSTRIALE DEI PRODOTTI ELETTRONICI E DEI MATERIALI IMPIEGATI;	6
2.1.1 <i>La normativa</i>	6
2.1.2 <i>Il circuito stampato</i>	9
2.1.2.1 I materiali presenti nei circuiti stampati	13
2.1.3 <i>La produzione industriale di AEE</i>	15
2.2 RICOGNIZIONE SULLE TECNOLOGIE PER IL RECUPERO DEI METALLI DAI PRODOTTI ELETTRONICI DA SMALTIRE	23
2.2.1 <i>La produzione di RAEE in Europa e nel mondo</i>	24
2.2.2 <i>Il problema della raccolta dei RAEE</i>	24
2.2.3 <i>La presenza di PCB nei RAEE</i>	25
2.2.4 <i>La composizione in metalli dei PCB nei RAEE</i>	26
2.2.5 <i>Le terre rare nei PCB</i>	29
2.2.6 <i>Le tecnologie Idro metallurgiche per il recupero dei metalli dai PCB dei RAEE</i>	29
2.2.7 <i>I pretrattamenti</i>	29
2.2.8 <i>La lisciviazione</i>	31
2.2.9 <i>La raffinazione elettrochimica</i>	42
2.3 LA FILIERA DELLE OPERAZIONI UNITARIE SVILUPPATA DA PROVE DI LABORATORIO PER IL RECUPERO DEI METALLI NOBILI	52
2.4 L'ANALISI IN SCALA INDUSTRIALE PER LA FILIERA SOPRA DESCRITTA	55
2.4.1 <i>Bilancio di massa in reagenti</i>	56
2.4.2 <i>Bilanci di massa Intermedi</i>	57
2.4.3 <i>Bilanci di massa Prodotti</i>	57
2.4.4 <i>Bilanci di massa Rifiuti intermedi</i>	58
2.4.5 <i>Bilanci termici;</i>	59
2.4.6 <i>ottimizzazione dei reagenti e dei rifiuti di reazione</i>	60
2.4.7 <i>Logistica e risparmio energetico</i>	60
2.4.8 <i>Organizzazione delle lavorazioni</i>	62
2.4.9 <i>Costi di realizzazione</i>	66
2.4.10 <i>Costi operativi</i>	66
2.4.11 <i>Referenze</i>	67
3 MACRO OBIETTIVO B	68
3.1 SINTESI DEI DATI A BASE PROGETTO	68
3.2 SINTESI DELLE FILIERE DI PROCESSO	68
3.2.1 <i>Sub filiera 1</i>	68
3.2.2 <i>Sub filiera 2</i>	69
3.3 SCHEMA A BLOCCHI DELL'INTERO STABILIMENTO.....	69
3.3.1 <i>Organizzazione dello stabilimento – I comparti</i>	69
3.3.2 <i>La movimentazione dei flussi</i>	71
3.4 REATTORI, SERBATOI E IMPIANTI NECESSARI	73
3.5 OPERE A CORREDO -IMPIANTO DI DEPURAZIONE	73
3.6 OPERE A CORREDO - CENTRALE FRIGORIFERA	74
3.7 OPERE A CORREDO - L'IMPIANTO ELETTRICO E DI TELECONTROLLO.....	74
3.7.1 <i>Architettura dell'impianto elettrico</i>	74
3.7.2 <i>Architettura del sistema di telecontrollo</i>	76
3.8 OPERE IN C.A.....	77
3.9 AREE ORGANIZZATE	77

3.10	DISPOSIZIONE PLANIMETRICA DELLE OPERE ED IMPIANTI.....	78
3.11	BILANCI DI MASSA	79
3.11.1	Sub filiera 1.....	79
3.11.2	Bilancio di massa sub filiera 1 Impianto di trattamento.....	80
3.11.3	Sub filiera 2 ed opere a corredo.....	83
3.11.4	Bilancio di massa sub filiera 2 Impianto di trattamento.....	84
3.12	BILANCI DI ENERGIA	85
3.12.1	Bilanci entalpici.....	85
3.12.2	Consumi elettrici	86
3.13	SISTEMI DI CONTROLLO DEI PROCESSI E DELLA PRODUZIONE	86
3.14	TRATTAMENTO EMISSIONI GASSOSE	86
3.15	TRATTAMENTO PER IL RECUPERO DEI REAGENTI	87
4	ANALISI FINANZIARIA DELL'IMPIANTO INDUSTRIALE	88
4.1	IL CALCOLO DEL V.A.N. - METODOLOGIA.....	88
4.2	L'INVESTIMENTO INIZIALE.....	88
4.3	I COSTI OPERATIVI.....	90
4.4	I BENEFICI	91
4.5	L'ANALISI FINANZIARIA – RISULTATI	91
4.6	INDIVIDUAZIONE DEGLI ELEMENTI CRITICI PER LA SOSTENIBILITÀ DELLE PRODUZIONI	93
4.7	TEST DI LABORATORIO DA ESEGUIRE NELLO SVILUPPO DELLE ATTIVITÀ PER DEFINIRE PROCESSI ALTERNATIVI	95
5	PLANIMETRIA STATO PROGETTO	97
6	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	98

Sommario

L'attività è stata strutturata su due principali Macro obiettivi. Il Macro obiettivo A è relativo alla ricognizione della produzione e del riciclo di prodotti elettronici e studio della filiera delle operazioni unitarie del processo idrometallurgico per il recupero di elementi pregiati da schede elettroniche brevettato da ENEA. Il Macro obiettivo B si è incentrato sulla valutazione della scalabilità a livello industriale del processo idrometallurgico per il recupero di elementi pregiati da schede elettroniche brevettato da ENEA.

Relativamente al macro obiettivo A l'attenzione è stata rivolta verso quattro argomenti principali:

1. La ricognizione sulla produzione industriale dei prodotti elettronici e dei materiali impiegati;
2. La ricognizione sulle tecnologie per il recupero dei materiali dai prodotti elettronici da smaltire;
3. La filiera delle operazioni unitarie sviluppata da prove di laboratorio per il recupero di metalli nobili;
4. L'analisi in scala industriale per la filiera sopra descritta.

I primi due punti sono stati sviluppati in modo da aggiornare lo stato delle conoscenze dalla brevettazione della filiera delle operazioni unitarie da parte di ENEA ad oggi.

Relativamente al Macro obiettivo B, invece, la tematica principale del lavoro svolto è stata quella di progettare un impianto industriale che realizzi la filiera esposta nel Macro Obiettivo A. Il lavoro si è strutturato sviluppando le seguenti fasi:

1. La progettazione si è basata su bilanci di massa e di energia completi, individuando tutti i sistemi necessari al controllo dei processi, i sistemi di trattamento delle emissioni gassose e quelli di recupero dei reagenti. E' stato effettuato il dimensionamento dei reattori, dei serbatoi e degli impianti necessari per le lavorazioni e a corredo delle stesse.
2. E' stata realizzata l'analisi finanziaria dell'impianto industriale definendo i costi di investimento, di gestione e le criticità per la sostenibilità delle produzioni.
3. Sono state definite le prove di laboratorio da eseguire nello sviluppo delle attività per individuare i processi alternativi a quelli ipotizzati, ma di minor costo o maggiori rese nel recupero di metalli.

1 Premessa

L'attività inerente la scalabilità a livello industriale del processo idrometallurgico brevettato da ENEA si è svolta in due fasi divise in Macro Obiettivo A e B.

Come già specificato nel titolo il:

- **Macro obiettivo A** – effettua la Ricognizione della produzione e del riciclo di prodotti elettronici e lo studio della filiera delle operazioni unitarie del processo idro metallurgico per il recupero di elementi pregiati da schede elettroniche brevettato da ENEA
- **Macro obiettivo B** – Valuta la scalabilità a livello industriale del processo idro metallurgico per il recupero di elementi pregiati da schede elettroniche brevettato da ENEA

Pertanto la presente relazione illustra le metodologie impiegate e gli obiettivi raggiunti.

2 Macro obiettivo A

In questo macro obiettivo sono stati studiati quattro principali argomenti:

- a) La ricognizione sulla produzione industriale dei prodotti elettronici e dei materiali impiegati;
- b) La ricognizione sulle tecnologie per il recupero dei metalli dai prodotti elettronici da smaltire
- c) La filiera delle operazioni unitarie sviluppata da prove di laboratorio per il recupero dei metalli nobili;
- d) L'analisi in scala industriale per la filiera sopra descritta;

2.1 *La ricognizione sulla produzione industriale dei prodotti elettronici e dei materiali impiegati;*

Questa e la successiva ricognizione servono per verificare nuove evenienze dopo lo stato dell'arte effettuato per il deposito del brevetto dal quale sono trascorsi due anni.

2.1.1 La normativa

La normativa Italiana sui RAEE (rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche) è costituita dal D. Lgs 14 marzo 2014, n.49 [1] che attua la Dir 2012/19/UE. Il decreto stabilisce misure e procedure:

- volte a proteggere l'ambiente e la salute umana riducendo gli impatti negativi derivanti dalla progettazione e produzione degli AEE e dalla produzione e gestione degli RAEE;
- volte a ridurre gli impatti negativi e migliorando l'efficacia dell'uso delle risorse per conseguire obiettivi di sviluppo sostenibile in conformità alle norme in materia di gestione dei rifiuti secondo D.lvo. 152/2006 e s.m.

Il decreto 49 classifica nell'allegato I le AEE in dieci raggruppamenti:

1. Grandi elettrodomestici

2. Piccoli elettrodomestici
3. Apparecchiature informatiche e per telecomunicazioni
4. Apparecchiature di consumo e pannelli fotovoltaici
5. Apparecchiature di illuminazione
6. Strumenti elettrici ed elettronici (ad eccezione degli utensili industriali fissi di grandi dimensioni)
7. Giocattoli e apparecchiature per il tempo libero e lo sport
8. Dispositivi medici (ad eccezione di tutti i prodotti impiantati ed infettati)
9. Strumenti di monitoraggio e di controllo
10. Distributori automatici

Nell'Allegato II del decreto 49, che costituisce un elenco indicativo delle AEE , si leggono nella categoria 3 le apparecchiature che originano le schede elettroniche di interesse per l'impianto ROMEO:

3. APPARECCHIATURE INFORMATICHE E PER TELECOMUNICAZIONI

omissis

3.2.1. Personal computer (unità centrale, mouse, schermo e tastiera inclusi)

3.2.2. Computer portatili (unità centrale, mouse, schermo e tastiera inclusi)

3.2.3. Notebook

omissis

3.2.14 Telefoni senza filo

3.2.15 telefoni cellulari

omissis

Tra le innovazioni del decreto si registrano:

A- Nuovi criteri per la progettazione dei prodotti, quali:

- a. La cooperazione tra produttori e gli operatori degli impianti di trattamento, recupero e riciclaggio;
- b. Favorire la progettazione e la produzione ecocompatibili di AEE, al fine di facilitare le operazioni di smontaggio, riparazione, nonché le operazioni di preparazione per il riutilizzo, riutilizzo, recupero e smaltimento dei RAEE)
- c. sostenere il mercato dei materiali riciclati anche per la produzione di nuove AEE.

B- Il ruolo rafforzato del Centro di Coordinamento che avrà il compito di rendere più efficace il monitoraggio dei flussi di rifiuti tecnologici, gestendo un elenco a cui dovranno iscriversi tutti gli impianti di trattamento;

- C- l'obbligo in capo a chi vende prodotti tecnologici ed elettronici *on line* di garantire il ritiro dei RAEE ai propri clienti che acquistano un nuovo prodotto, offrendo loro la possibilità di consegnare l'apparecchiatura a fine vita in punti di raccolta messi a disposizione gratuitamente.
- D- Introduzione di misure volte a incentivare la preparazione al riutilizzo dei prodotti nella fase che precede il riciclo grazie all'introduzione di attori intermedi tra l'impianto di trattamento e la piazzola ecologica
- E- Aumento dei target di raccolta, che significa arrivare a gestire entro il 2019 l'85% sul totale dei RAEE generati dalle famiglie italiane o il 65% delle apparecchiature immesse sul mercato (ovvero oltre tre volte rispetto a quanto viene oggi raccolto).

Nella normativa Europea è importante sottolineare la Direttiva 2002/95/UE [2] meglio conosciuta come RoHS (Restriction of Certain Hazardous Substances), che bandisce la costruzione o vendita di apparecchiature elettroniche nell'Unione Europea che contengono Pb, Cd, Hg e Cr VI, bifenilipolibrominati (PBB) o PBDE (polibrominati difenili eteri). Più in particolare per il Cd si registra il limite di 0,01% in peso in materiali omogenei di apparati elettrici ed elettronici, mentre per gli altri componenti pericolosi (Pb, Hg, CrVI, PBB e PBDE) non si può eccedere lo 0,1% in peso.

Particolare attenzione va posta per gli AEE e i RAEE di paesi non europei e della Cina in quanto la normativa locale prevede politiche diverse di produzione e standard diversi da quelli europei, comunque i RAEE prodotti da tali apparati se commercializzati con il marchio CE dovrebbero rispettare i limiti del RoHS.

Il test di cessione dell'EPA [12] costituisce da tempo un valido metodo per verificare sia se dal produttore sono state adottate le saldature senza Piombo che le caratteristiche dei PCB separati dai RAEE. Una comparazione della metodica USEPA con la ASTM D-3987 [13] o la EN 12457-2 in grado di simulare diverse condizioni ambientali dei siti/ambienti di smaltimento dei RAEE è stata riportata da Yazici et al. (2010) [12] in cui risulta evidente il carattere *a garanzia di sicurezza* che ha la norma USEPA rispetto alle altre in quanto adotta condizioni più aggressive degli altri, quindi più severe per il rilascio dei metalli.

Gli elementi pericolosi nella classificazione dei rifiuti pericolosi presi in considerazione dall'EPA sono 9 [14]

Tabella 2.1-1 Concentrazioni massime permesse nei rifiuti per la classificazione NP

Substance	Maximum permitted concentration according to EPA legislation (mg/L) *
Arsenic	5.0
Cadmium	0.5
Lead	5.0
Barium	100.0
Chromium	5.0
Selenium	1.0

Silver	5.0
Mercury	0.2

Una recente analisi di PCB tritutati con provenienza da PC smaltiti [15] dimostra come i PCB di recupero siano classificabili come rifiuti pericolosi per valori limite di Cd e Pb superati ampiamente.

Tabella 2.1-2 Analisi chimica del percolato da PCB frantumati derivanti da PC smaltiti

Substance	Results of this study [15](mg/L)	Maximum permitted concentration according to EPA legislation (mg/L) *
Arsenic	ND	5.0
Cadmium	22.0	0.5
Lead	133	5.0
Barium	1.5	100.0
Chromium	0.05	5.0
Selenium	ND	1.0
Silver	0.02	5.0
Mercury	ND	0.2
Fluoride	ND	–

2.1.2 Il circuito stampato

Un circuito stampato (Printed Circuit Board –PCB; Printed Wiring Board-PWB) è una lastra usata per collegare diversi elementi che costituiscono un circuito elettrico, il circuito contiene le interconnessioni tra gli elementi.

Il circuito stampato più semplice è quello che contiene piste di rame solamente su una delle sue superfici. Il circuito stampato più comune oggi è quello a due strati, ovvero che contiene piste di rame in entrambe le superfici del circuito. Attualmente si possono costruire circuiti multistrato sino a 42 strati. Per numero di strati si intende il numero di strati di rame o di strati conduttivi separati da un isolante.

Gli elementi caratteristici del circuito stampato sono:

La maschera di saldatura: Per montare i componenti nel circuito stampato è richiesto un processo di assemblaggio ,manuale o automatico, questo richiede delle saldature per fissare i componenti nel circuito. Per evitare cortocircuiti i produttori pongono una maschera di saldatura (soldermask) in entrambi i lati del circuito il cui colore può essere verde (più diffuso) o rosso o blu. Nel disegno elettronico dei circuiti stampati esistono regole precise per i bordi della maschera di saldatura e dei pads Figure 2.1.1. Per

serigrafia si riportano sulla maschera di saldatura alcune scritte per facilitare l'installazione o la sostituzione dei componenti

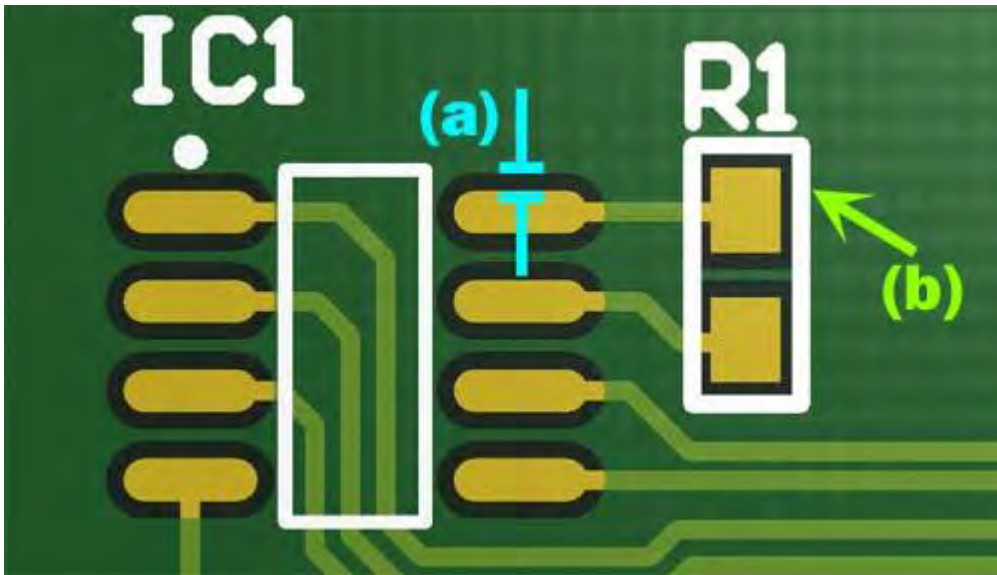


Figure 2.1.1. Soldermask expansion (a) and silkscreen (b)

Lo spessore dello strato conduttivo

Lo spessore dello strato conduttivo: dipende dalla applicazione del circuito stampato, il più comune è 1,6 mm (pari a 62 mils) comunque molto diffusi sono circuiti con spessore di 0,8 mm di rame. Normalmente lo spessore di rame si misura in once (oz) per piede quadro, la maggioranza dei circuiti stampati impiega una oncia per piede quadro, ma se il circuito deve condurre molta corrente si arriva a 2 o 3 once per piede quadro.

Il valore può essere traslato nel seguente modo una oncia per piede quadro è pari a 35 μ m di spessore.

Blocchi di componenti

Tre sono i blocchi di componenti che vengono installati nei circuiti stampati:

- Fino al buco- sono componenti che hanno spilli (pin) e debbono essere montati su fori placcati (plated hole) quindi vanno saldati sul lato opposto di quello in cui vengono inseriti



- Apparato o tecnologia da montare in superficie (SMD, SMT): componenti che vengono saldati nello stesso lato del circuito in cui sono montati, il vantaggio è quindi che l'apparato può essere montato in entrambi i lati del circuito, di norma tali apparati/tecnologie sono utili sino a frequenze di 200 MHz



- Matrice con griglia a palla(BGA)- sono componenti frequentemente usati per circuiti integrati con alta densità di puntine, per la loro saldatura sono necessarie macchine in grado di fondere le balle di saldatura sui pads.



Pads – Pad è una piccola superficie di rame che permette di saldare il componente al circuito, di pads ci sono due tipi:

- Thru-hole- per introdurre i pins dei componenti
- Surfacemount per SMD da saldare sulla stessa superficie in cui sono montati

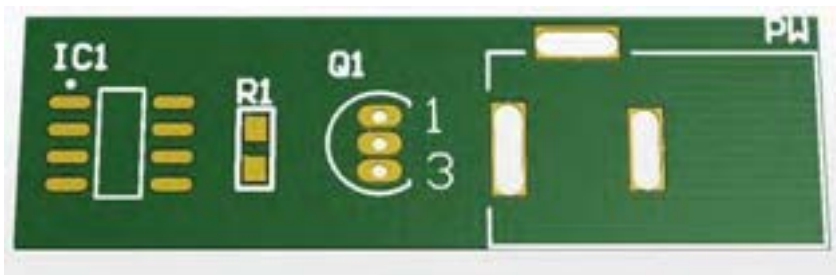


Figure 2.1.2. SMD IC1 e R1 and Thru-hole Pads (Q1 e PW)

Tracce di rame la traccia è un percorso conduttivo che permette di connettere due punti del circuito, la traccia può avere una larghezza diversa in rapporto alla corrente che trasporta.

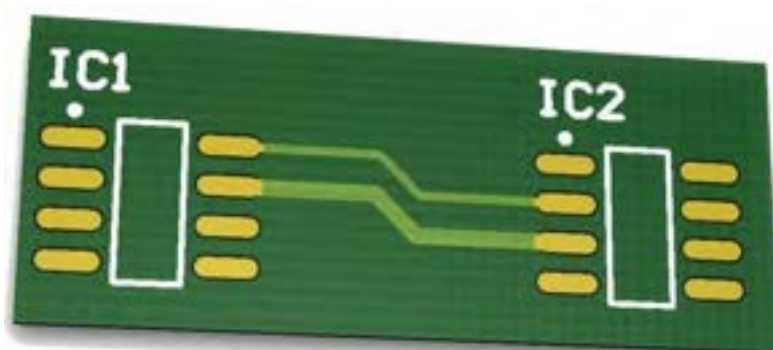


Figure 2.1.3. tracce che interconnettono due circuiti integrati (chips)

Un AIV (accesso di interconnessione verticale) si usa quando un componente posto sullo strato superiore deve essere interconnesso con un componente dello strato inferiore. Questo utilizza un foro placcato

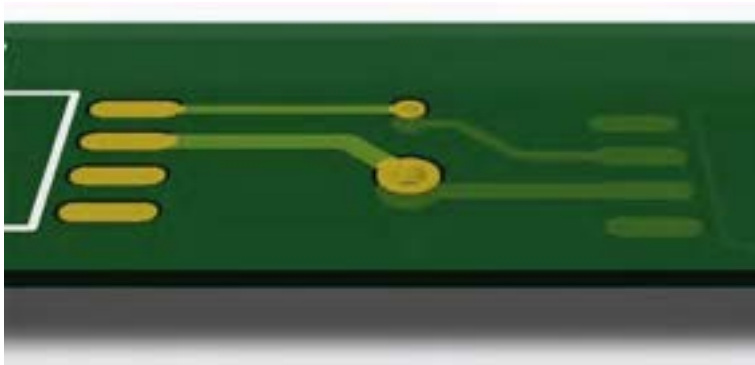


Figure 2.1.4I fori passanti permettono di collegare circuiti integrati

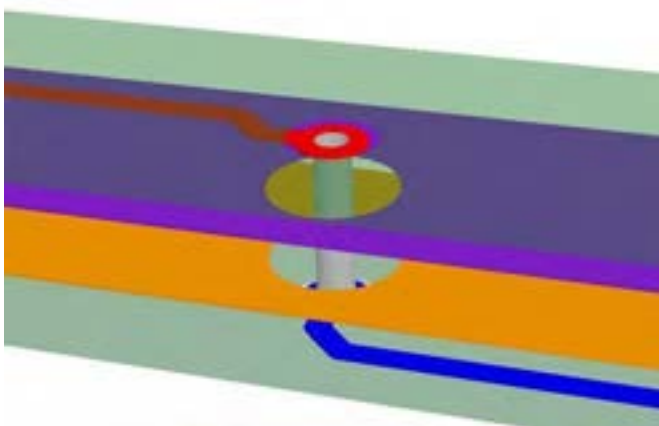
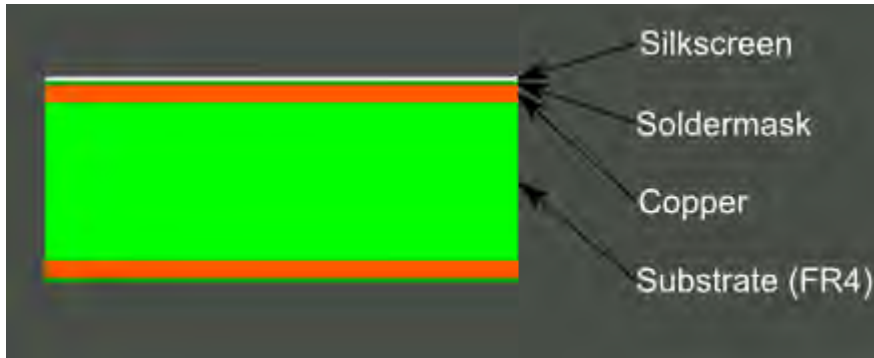


Figure 2.1.5. Il foro passante permette di collegare lo strato superiore con le tracce dello strato inferiore

Il substrato: è il materiale di base interposto tra due strati conduttivi che determina la rigidità e lo spessore del circuito stampato, normalmente si impiegano diversi tipi di substrati tutti codificati con la sigla FR che indica la presenza di ritardanti di fiamma, in particolare [3]:

- FR1 e FR2 sono costituiti da carta di cellulosa impregnata con resina fenolica; gli FR2 sono usati in televisione e ed altre apparecchiature domestiche;
- FR4 utilizza fibra di vetro, o talvolta Kapton o polimeri equivalenti, e resina epossidica per dare al circuito alta flessibilità ad alta temperatura; **sono usati in PC, computer, telefoni cellulari**
- CEM-x sono costituiti da compositi di fibra di vetro, carta di cellulosa e resina epossidica;
- Alcuni circuiti stampati hanno un substrato di PTFE e poliestere.



2.1.2.1 I materiali presenti nei circuiti stampati

Per una chiara presentazione dei dati è necessario distinguere tra circuiti stampati con e senza i componenti elettrici ed elettronici.

Circuiti stampati con i componenti

Molteplici sono i materiali presenti nei PCB, tra questi si elencano:

- 30% di polimeri;
- 30% di materiali refrattari (silice allumina e ossidi di terre rare);
- 40% di metalli, tra questi i principali sono (rame, ferro, stagno, nichel, alluminio, oro, argento);

Ovviamente il contenuto delle singole frazioni cambia in rapporto alla tipologia di circuito che non essendo standard muta radicalmente in funzione dell'apparecchiatura in cui viene installato [4].

La tipologia dei polimeri che costituiscono il substrato del circuito è costituita da resine epossidiche con fibra di vetro (termoplastico) nella classifica FR4 o carta di cellulosa con resina fenolica (termoplastica) nella classifica FR1, oltre che da ritardanti di fiamma nella classifica FR.

I componenti elettrici ed elettronici (circuiti integrati, semiconduttori, connettori, capacitori ed altri) sono principalmente costituiti da ferro, stagno, nichel, piombo, alluminio e oro, argento, palladio, nonché altri quali:

- Tantalio (Ta) nei capacitori;
- Ga, In, Ti, Si, Ge, As, Se, Tl contenuti nei circuiti integrati;
- Sn e Cd nelle saldature;
- Ga, Si, Se, Ge nei semiconduttori [5].

I ritardanti di fiamma

Nell'industria elettronica i ritardanti di fiamma sono principalmente usati nei PCB, connettori e nelle coperture di plastica; i ritardanti impiegati sono di due tipologie PBDE (polibrominatidifenil eteri) e PBB polibrominatibifenili.

I PBB attualmente non sono più prodotti, ciò non toglie che nei PCB di vecchi PC possano ancora essere trovati. In questa serie il [Tetrabromobisphenol A](#) (TBBPA) era principalmente usato nei PCB come miscela di isomeri chimicamente legati alla resina che ne costituisce il substrato. Recentemente (2005) la commissione rischi della UE ha concluso che il TBBDA non costituisce rischio per la salute dell'uomo in quanto meno facilmente rilasciabile rispetto a quello presente in schiuma.

Della classe PBDE attualmente viene prodotto il decaBDE, mentre l'octa ed il pentaBDE non sono più prodotti. La presenza dei ritardanti di fiamma nelle diverse tipologie di plastiche è riassunta in Tabella 2.1-3

Tabella 2.1-3 Ritardanti di fiamma nelle plastiche

Polymer	Content [%]	Substances
Polystyrene foam	0.8–4	HBCD
High impact polystyrene	11–15	DecaBDE, brominated polystyrene
Epoxyresin	0-0.1	TBBPA
Polyamides	13–16	DecaBDE, brominated polystyrene
Polyolefins	5–8	DecaBDE, propylenedibromostyrene
Polyurethanes	n/a	No brominated FR available
Polyterephthalate	8–11	Brominated polystyrene
Unsaturated polyesters	13–28	TBBPA
Polycarbonate	4–6	Brominated polystyrene
Styrene copolymers	12–15	Brominated polystyrene

La pericolosità di tali prodotti deriva dal fatto che sono chimicamente simili ai Poli Cloro Bifenili, quindi sono persistenti nell'ambiente, danno fenomeni di bioaccumulo, presentano inoltre i seguenti comportamenti:

- Sono solidi a bassa solubilità in acqua;
- Sono bioassorbiti nei sedimenti e nei fanghi con bassa rottura
- Possono essere trasportati su grandi distanze ed hanno elevata persistenza con tempi di dimezzamento di:
 - >2 giorni in aria

- >2 mesi in acqua
- >6 mesi nel terreno.

Attualmente molti dei produttori dei PC ed apparati telefonici hanno sostituito o stanno programmando l'eliminazione dei deca PBDE dai loro prodotti [7].

La pasta di saldatura

La pasta di saldatura è metallo in polvere sospeso in un mezzo denso che funziona come adesivo temporaneo fino a che il processo di saldatura fonde il metallo e stabilisce una connessione fisica robusta. La pasta è grigia con l'aspetto di uno stucco, la composizione dipende dall'uso. Se si saldano i componenti a un PBS FR4 la saldatura è costituita da un eutettico Sn-Pb di composizione 63%:37%, più raramente dalla lega SAC (stagno, argento e rame Sn/Ag/Cu). Se è necessaria una grande forza di taglio si usano leghe Sn/Sb. Le leghe Sn/Pb sono continuamente sostituite con leghe prive di Pb per problemi ambientali.

Il tipo e la forma delle particelle di metallo nella pasta di saldatura determinano come la pasta stamperà. Una palla di saldatura è sferica nella forma, questo permette la riduzione della superficie di ossidazione ed assicura una buona connessione del circuito stampato con le componenti saldate. Per produrre un punto di giunzione a saldatura è molto importante che le sfere di metallo siano regolari altrimenti si potrebbero creare corti circuiti. Normalmente lo standard che si usa per le sfere di saldatura è lo J-STD 005.

La pasta di saldatura è usata nel processo con stampa a schermo in cui la pasta è depositata su una maschera di poliestere o di acciaio per creare il motivo desiderato sul PCB. La connessione con il componente elettrico o elettronico avviene tramite preriscaldamento e fusione della pasta. Un punto di giunzione a Sn/Pb a saldatura per essere considerato buono deve essere lucido e concavo, con la pasta priva di Pb il punto risulterà meno lucido.

2.1.3 La produzione industriale di AEE

Nel seguito verranno riportati i dati della produzione industriale di apparati elettrici ed elettronici con particolare riguardo ai PC e telefoni cellulari, quali principali fornitori di circuiti stampati da cui recuperare i metalli. Inoltre, poiché le produzioni di cui sopra non individuano con chiarezza le quantità in gioco di PCB, si riportano anche le statistiche relative alla presenza di PCB separati dai RAEE nei diversi paesi.

La quantità di AEE immessa sul mercato

La quantità di AEE immessa sul mercato è data dalla seguente equazione:

$$\text{Put on market (PoM)} = \text{domestic production} + \text{import} - \text{export}$$

Per quanto concerne i codici dei flussi di rifiuti RAEE in Italia l'R4 risulta di interesse in quanto riguarda i seguenti prodotti AEE:

- 201 Mixed small household appliances R4

- 204 Vacuum cleaners R4
- 302 Desktop computers R4
- 303 Laptop computers (incl. notebooks and tablets) R4
- 304 Printers, scanners and multifunction printers R4
- 306 Mobile phones and smartphones R4
- 402 Portable audio/video devices (e.g. MP3 players, e-readers, etc.) R4
- 403 Radio and HiFi equipment R4
- 404 VCRs and DVD players R4
- 509 Luminaires R4
- 602 Small domestic tools R4

La quantità di AEE R4 immessa sul mercato nel periodo 1993 – 2011 cresce continuamente anche se conosce un periodo decrescente per la crisi economica nel 2008-2011 vedi Figure 2.1.6[6].

In particolare nel 2011 risultano immessi sul mercato 8,02 Kg per abitante di prodotti R4. I prodotti più interessanti in quanto contengono i PCB, ammontano al 4,1% come desktop e laptop computer ed allo 0,2% come telefoni cellulari.

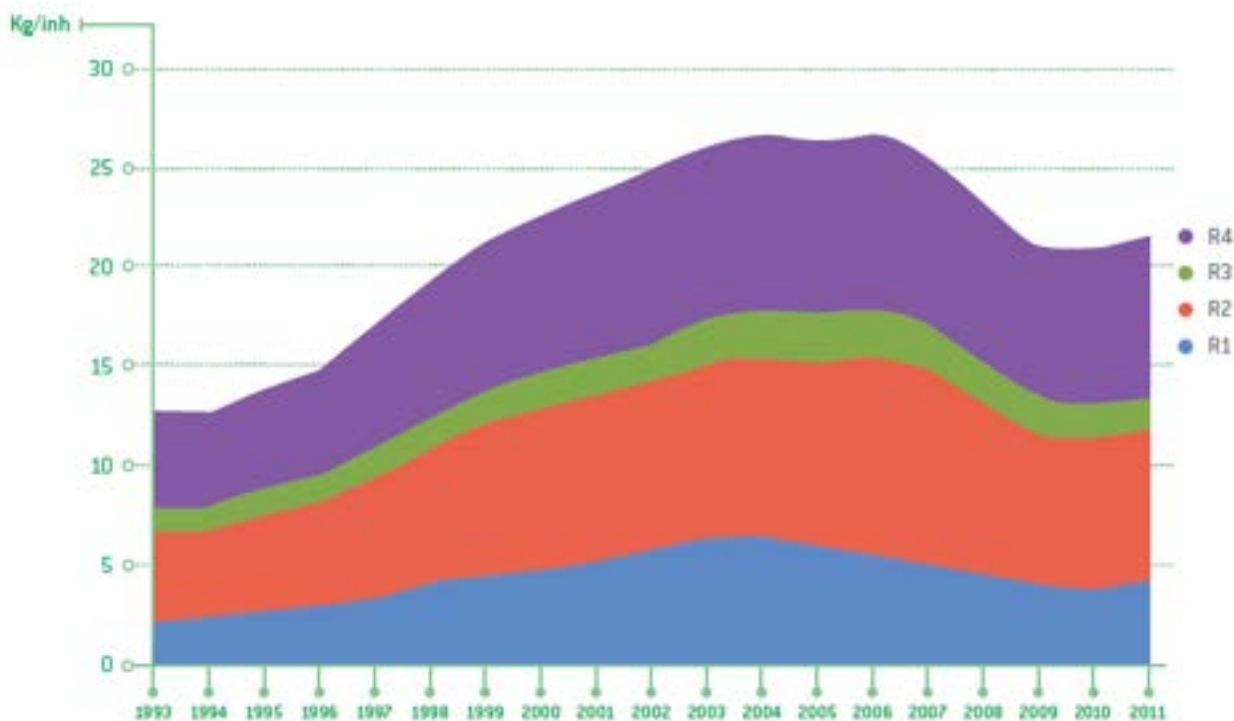


Figure 2.1.6 Trend storico della quantità di AEE globali (domestici e professionali) messi sul mercato Italiano [6]

Tabella 2.1-4– AEE domestici e professionali per categorie R1- R4 immessi sul mercato italiano nel 2011 ed espressi in Kg/abitante [6]

	R1	R2	R3	R4	Totale
B2C EEE PoM (2011)	2,99	6,84	1,5	6,97	18,3
B2B EEE PoM (2011)	1,3	0,58	0,34	1,05	3,3
Total EEE PoM (2011)	4,29	7,42	1,84	8,02	21,6
Household EEE Stocks (2012)	51,2	88,6	22,3	53,0	215,1

Per quanto attiene ai rifiuti prodotti esistono solamente dati inerenti i rifiuti prodotti da AEE domestici i quali ammontano per gli R4 al 82% circa degli AEE immessi sul mercato (PoM).

Tabella 2.1-5 (2011) rifiuti RAEE generati

	R1	R2	R3	R4	Totale
Household WEEE generated 2011	2,4	5,18	2,86	5,86	16,3
Average household PoM 2008-2010 (kg/inh)	2,95	6,15	2,29	7,12	18,5
WG on PoM (2008-2010)valori %	81,36	84,23	124,89	82,30	88,1

La produzione industriale di PC e telefoni cellulari

I computer presenti nel mondo (comprendente Desktop, Notebook, Ultra Portable) ammontava ad un miliardo nel 2008, nel 2015 si è arrivati a 2 miliardi. [8gartner IDC].

Al 2013nel mondo (in 68 paesi) esistevano 6,8 miliardi di telefoni cellulari, la cui vita media è di non più di 18 mesi. Nel 2014 il numero di telefoni cellulari ha superato la popolazione mondiale di 7,2 miliardi. Questo è imputabile al fatto che molta gente possiede sia il telefono per lavoro che quello personale. Per esempio la Russia ha 1,8 volte il numero di telefoni cellulari attivi rispetto la popolazione ed il Brasile di 1,2.

I telefoni cellulari venduti nel mondo nel 2013 è pari a 1,8 miliardi di unità [8b].

La produzione industriale di PCB o PWB

La produzione industriale di PC B ha avuto una evoluzione notevole nel quinquennio 2007-2011 ed ha conosciuto una parziale e temporanea riduzione per la crisi economica iniziata nel 2009 [9]. In particolare mentre si sono contratti quasi tutti i mercati mondiali la Cina ha continuato la crescita affermandosi nel 2011 come primo produttore mondiale (vedi Tabella 2.1-6). Comunque è prevista una ripresa della produzione nel 2010 e nel 2011.

Tabella 2.1-6 Produzione mondiale di PCB proiezione dei dati 2007-2009

World PCB Shipment in Variable Exchange Rates (2010 & 2011 at 2009 Exchange Rates)

	2007		2008		2009(E)		2010(F)		2011 (F)	
	\$ Million	07/06 (%)	\$ Million	08/07 (%)	\$ Million	09/08 (%)	\$ Million	10/09 (%)	\$ Million	11/10 (%)
Americas	4,120	2.7%	3,962	-3.8%	3,210	-19.0%	3,383	5.4%	3,593	6.20%
EU Europe	3,510	-1.0%	3,406	-3.0%	2,495	-26.6%	2,557	2.5%	2,628	2.80%
Others	210	1.1%	180	-14.3%	165	-8.3%	170	3.5%	178	5.00%
Sub Total	7,840	2.0%	7,548	-3.7%	5,870	-22.2%	6,110	4.1%	6,399	4.70%
China	15,200	18.0%	15,977	5.1%	15,220	-4.7%	16,670	9.5%	18,500	11.00%
Japan	11,513	2.5%	11,073	-3.8%	9,230	-16.6%	9,322	1.0%	9,427	2.10%
Taiwan	7,645	4.0%	7,045	-8.5%	5,635	-20.0%	6,018	6.8%	6,440	7.00%
S.Korea	5,576	7.3%	5,040	-9.6%	5,300	5.0%	5,671	7.0%	6,096	7.50%
Other Asia	3,375	9.6%	3,136	-11.0%	2,850	-9.8%	3,080	8.0%	3,425	11.20%
Sub Total	43,309	11.2%	42,271	-2.4%	38,235	-9.5%	40,761	6.6%	43,888	7.70%
World Total	51,149	7.8%	49,819	-2.7%	44,105	-11.5%	46,871	6.3%	50,287	7.30%

(N.T. Information Ltd, Jan, 2010)

Against \$US	€	CNY	JPY	TWD	KRW
2007	1/1.27	7.6	114	32.5	930
2008	1/1.47	6.8	100	32.5	1107
2009	1/1.42	6.8	90	32.5	1172

Molto interessante risulta l'utilizzo dei PCB nelle diverse attrezzature elettriche ed elettroniche, con il risultato che oltre il 70% viene utilizzato nel settore CCC (computer, communications & consumers).

Tabella 2.1-7 Consumo di PCB per categoria di prodotto

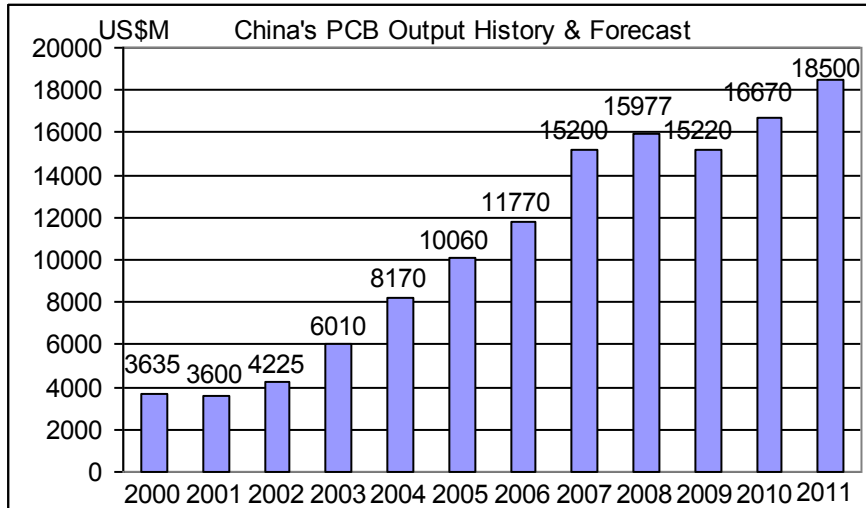
World PCB Demand/Consumption by Product Category (\$US Million)

Category	2008	2009	2010	2011	2012	2013	08/13 AAGR
Business Products	1,110	1,015	1,060	1,160	1,270	1,350	2.00%
Communication	12,110	10,550	11,625	12,400	13,800	15,100	5.90%
Consumer Electronics	6,559	6,335	6,950	7,450	8,320	8,595	4.90%
Automotive Electronics	2,920	2,800	3,065	3,260	3,750	4,250	7.00%
Computer/Peripheral	15,300	13,055	13,685	15,100	15,960	16,850	5.30%
Military/Aerospace	2,080	2,175	2,290	2,370	2,500	2,640	4.90%
Industrial Electronics	5,450	4,495	4,780	5,235	5,530	5,770	5.20%
Instruments/Medical	4,310	3,965	4,280	4,550	4,820	5,100	5.40%
Total PCB Demand	49,839	44,390	47,735	51,525	55,950	59,655	5.40%

(N.T. Information Ltd based on Electronic Outlook Corp)

Ulteriore aspetto rilevante è la crescita senza soste della Cina che nel 2011 è, in previsione, arrivata ad una produzione doppia del Giappone.

Figure 2.1.7 Produzione industriale di PCB in Cina in \$million



Una conferma a tutte queste previsioni viene fatta dal WECC (world electronic circuit council) [10] con il report sulla produzione mondiale dei PCB nel quale si mettono in evidenza i seguenti aspetti:

- Il valore della produzione globale di PCB della Cina è superiore a quella prevista da Hayao Nakahara [9] e pari al 40% della produzione mondiale, comunque più che doppia di quella giapponese, vedi Figure 2.1.8
- L'Ovest Europa ha una produzione di tutti i tipi di PCB pari al 5% di quella mondiale;
- Le diverse tipologie di PCB prodotte differiscono molto da paese e paese in rapporto all'uso che ne viene fatto;

In Europa il 75% della produzione di PCB è del tipo doppio strato e multistrato standard (Figure 2.1.10) , ciò in virtù del fatto che vengono utilizzate nei seguenti prodotti (

Figure 2.1.11).

Figure 2.1.8 Stima della produzione mondiale di PCB nel 2011

In millions of local currency

Countries/Regions Where PCBs Were Produced	Rigid 1-2 Sided	Standard Multilayer	HDI/ Microvia /Build-Up	IC Substrate	Flexible Circuits	Rigid Flex	Others	Total Estimated Production Value	Currency
China	14,033	84,927	24,188	2,580	25,207	1,161	2	152,097	RMB
Hong Kong	38	575	51	405	0	0	8	1,077	HKD
India	14,220	8,840	110	0	1,450	0	0	24,620	INR
Japan	114,940	182,250	89,370	277,190	100,120	16,700	27,540	808,110	JPY
Korea	741,421	2,160,177	1,314,891	2,563,484	383,462	143,202	0	7,306,637	KRW
Taiwan	23,400	58,300	37,000	84,200	33,500	5,600	0	242,000	TWD
Western Europe	606	1,034	212	17	152	129	30	2,182	EUR
North America	292	2,441	180	20	135	79	0	3,147	USD

Note: Other Asia and Central and South America are not shown in this table because the data were collected in many different currencies that could not be aggregated.

In millions of U.S. dollars

Countries/Regions Where PCBs Were Produced	Rigid 1-2 Sided	Standard Multilayer	HDI/ Microvia /Build-Up	IC Substrate	Flexible Circuits	Rigid Flex	Others	Total Estimated Production Value
China	2,174	13,156	3,747	400	3,905	180	0	23,561
Hong Kong	5	74	7	52	0	0	1	138
India	304	189	2	0	31	0	0	527
Japan	1,442	2,286	1,121	3,477	1,256	209	345	10,136
Korea	871	1,955	1,190	2,320	347	130	0	6,613
Taiwan	800	1,993	1,265	2,879	1,145	191	0	8,273
Other Asia*	540	361	272	523	1,630	0	11	3,338
Western Europe	845	1,441	295	24	212	180	42	3,039
North America	292	2,441	180	20	135	79	0	3,147
Central and South America	80	56	2	0	1	0	0	139
Total Production of Major PCB-Producing Countries	7,153	23,952	8,081	9,694	8,662	970	400	58,911

* Other Asia includes Indonesia, Malaysia, Philippines, Singapore, Thailand and Vietnam.

Notes:

1. Flexible circuit and rigid flex estimates may include some assembly revenue.
2. The revenue estimates in this report are nominal and have not been adjusted for inflation.
3. The estimates reported in U.S. dollars have not been adjusted for exchange rate fluctuations. Please see the appendix on exchange rates to determine the impact on amounts in specific currencies.
4. Totals may vary slightly from the sums of the numbers in the table due to rounding.

Figure 2.1.9 Grafico dei principali produttori di PCB nel 2011

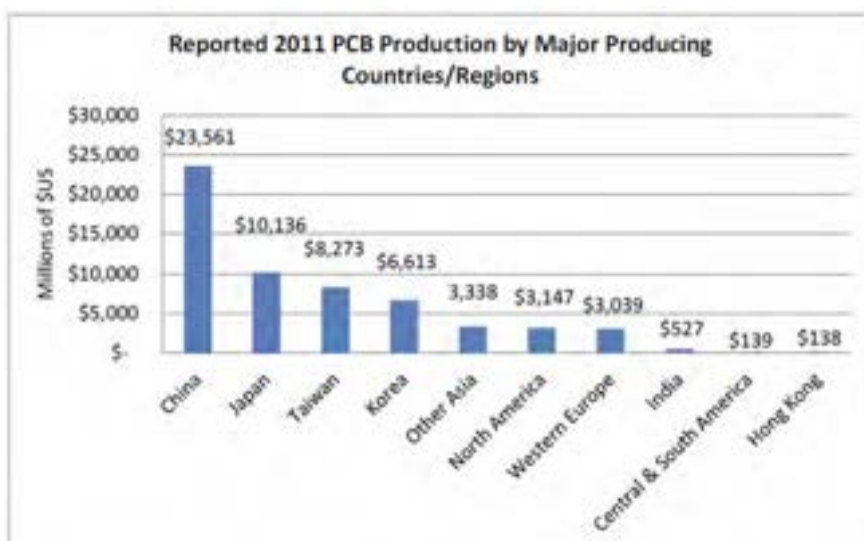


Figure 2.1.10 Tipologia di PCB prodotti in Ovest Europa

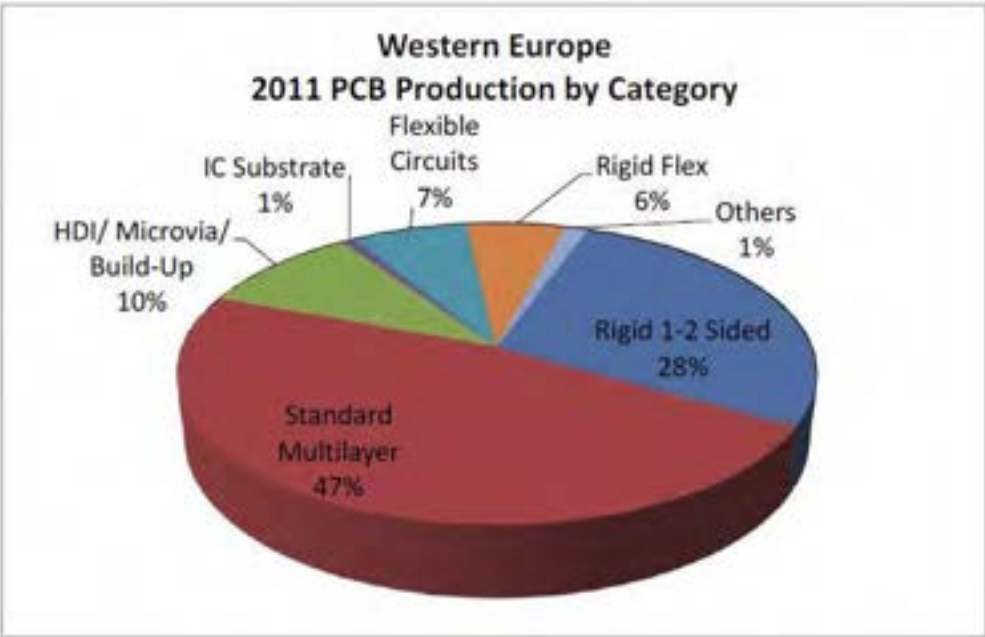
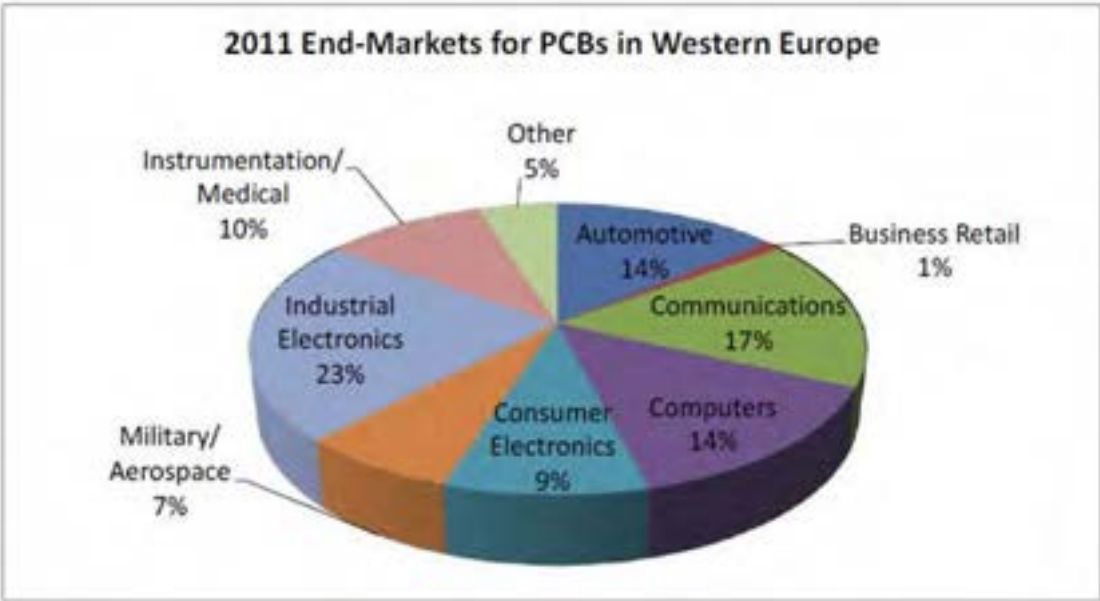


Figure 2.1.11 Principali impieghi dei PCB in Ovest Europa



In realtà è molto difficile capire nonostante siano chiari i risultati della produzione se i PCB sono utilizzati nei prodotti elettrici ed elettronici del paese o se costituiscono una componentistica che viene utilizzata in altri paesi. Comunque al fine di prevedere le quantità di PCB, da cui recuperare i materiali, disponibili sul territorio di interesse a poco valgono i dati di produzione di PCB o AEE mentre è più utile analizzare direttamente le quantità di RAEE e se disponibili le quantità di PCB prive o complete dei componenti che dai RAEE vengono recuperate sul territorio italiano o europeo.

Ciò in quanto il possibile futuro raggio di azione di una industria dedicata al recupero di materiali dai PCB presenti nei RAEE non può che essere nazionale ed al massimo Europeo.

Tali dati, a conferma di quanto già noto determinano due considerazioni sul processo di recupero in progetto:

- La produzione dei PCB si sta sempre più spostando verso il multistrato per cui la sub filiera 2 di processo avrà sempre più un ruolo importante per il recupero del rame;
- Per l'ottimizzazione delle produzioni il rame ed i metalli pregiati (Au e Ag) vengono impiegati in quantità decrescenti per cui la previsione è che i reagenti di lisciviazione dovranno periodicamente essere riequilibrati sulla reale necessità.

2.2 Ricognizione sulle tecnologie per il recupero dei metalli dai prodotti elettronici da smaltire

In letteratura non esistono nuovi dati circa le tecnologie per il recupero dei metalli dai RAEE ed in particolare dai PCB di PC o di telefoni cellulari con metodi idrometallurgici. Il carattere sperimentale della lisciviazione con tiourea, tiosolfati permane tanto che non si individuano applicazioni industriali, del pari dicasi dei metodi di biolisciviazione.

Analoghi risultati si hanno per le tecnologie di recupero dei metalli dal lisciviato.

Un focus è stato fatto nelle tecnologie innovative per l'elettrodeposizione dei metalli quali la tecnologia EMEW e RINOCELL in quanto hanno raggiunto un grado di diffusione significativo. Per la raffinazione degli elettroliti ed il loro riutilizzo sono state chiariti i risultati sperimentali con celle a membrana semipermeabile che sembrano applicabili per gli elettroliti del rame.

2.2.1 La produzione di RAEE in Europa e nel mondo

Nel mondo si producono 40-50 milioni di ton di RAEE [1a-1b] ed i paesi asiatici contribuiscono per 12 milioni di ton [2]. Robinson [3] ha stimato che i PC, i telefoni mobili e le televisioni da soli nel 2010 determineranno RAEE per 5,5 milioni di ton e per 9,8 milioni di ton nel 2015.

In Europa si producono nel 2010 7 milioni di ton di RAEE con un aumento annuo variabile dal 3-5% [4] al 7-8% [5]. Uno studio dell'Università delle Nazioni Unite prevede quantità diverse e tassi di crescita diversa nella produzione di RAEE, infatti afferma che si passi dai 10,3 milioni di ton del 2005 ai 12,3 milioni nel 2020 con una crescita del 2-2,7% all'anno [6a], valori confermati da Huisman [6b] e Cobin [6c].

Per quanto attiene ai PC in Giappone la quantità smaltita è salita da 40.000 ton del 1999 alle 80.000 ton del 2002 [7]. In termini di PC smaltiti per abitante le maggiori quantità si registrano per i paesi in via di sviluppo, in particolare il Brasile produce RAEE da PC in ragione di 0,5 Kg/per persona/per anno, il Messico 0,45, il Sud Africa 0,40 e la Cina 0,2 [8].

Per quanto riguarda i telefoni mobili questi hanno un tempo di vita di 10 -18 mesi, dato il rapido ricambio ne vengono smaltiti 125 milioni nel 2004 pari a 65.000 ton di WEEE [9], sulla base dei telefoni prodotti nel 2013 (1,8 miliardi) la quantità di WEEE generata nel 2015 è pari a 936.000 ton.

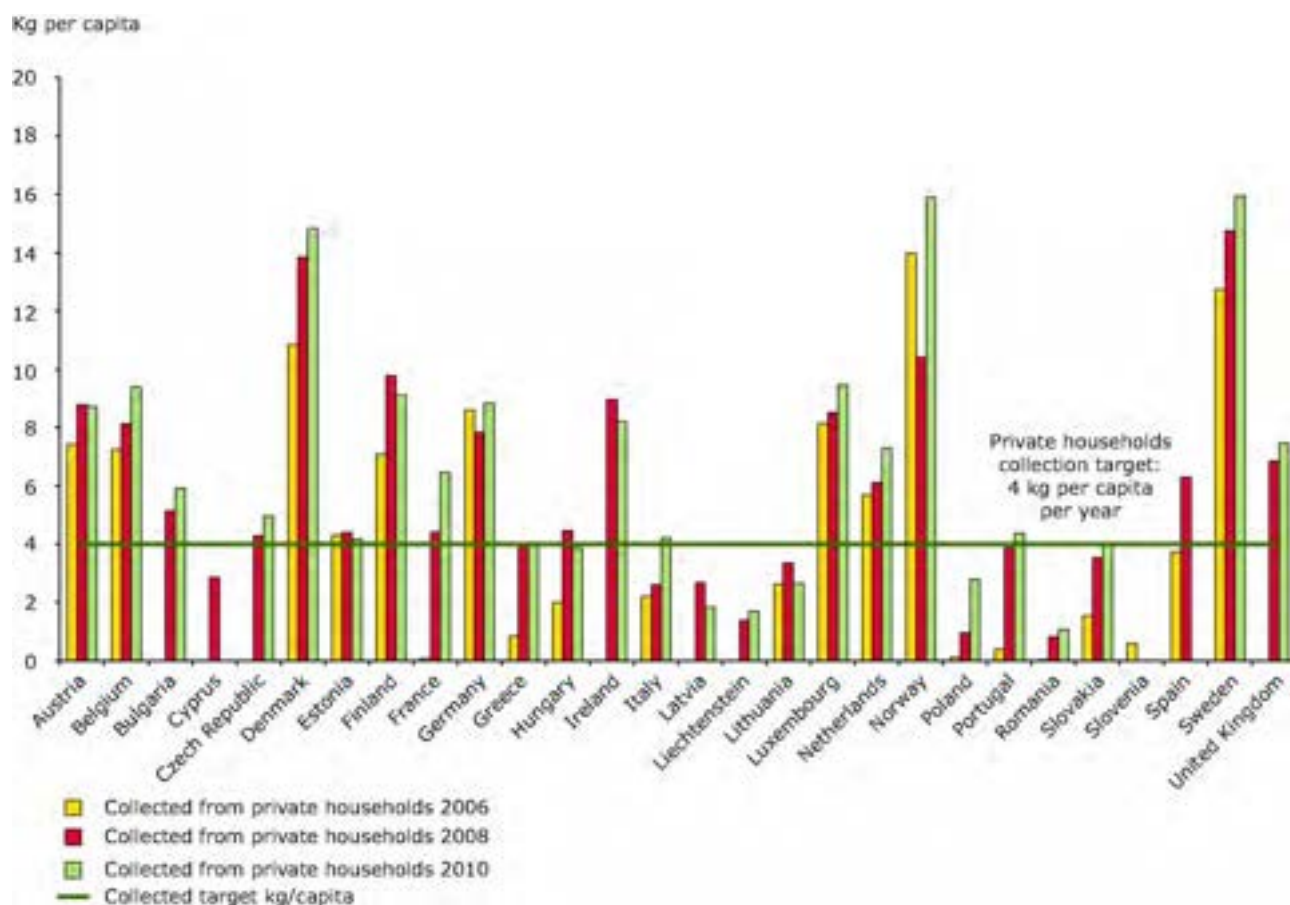
2.2.2 Il problema della raccolta dei RAEE

Guardando ad una attività di recupero di materiali dai WEEE è necessario considerare la quantità raccolta rispetto quella prodotta. Su questo lato i dati di RAEE raccolti in Italia non sono confortanti per l'enorme divario con gli altri paesi europei. Infatti, sebbene la Dir 2012/19/UE fissi al 2019 un target di raccolta pari al 65% degli AEE immessi sul mercato come media degli ultimi tre anni o l'85% degli RAEE annuali generati, i dati di raccolta dei soli RAEE domestici (mancano quindi i RAEE professionali) nel triennio 2006, 2008, 2010 sono crescenti, ma nel 2011 ammontano a 4,29 Kg/abitante pari al:

- 35% dei 12 Kg/abitante corrispondenti al 65% degli AEE immessi sul mercato nel 2008-2010;
- 31,1% dei 13,8 Kg/abitante corrispondenti al 85% dei RAEE prodotti nel 2011.

E' chiaro che un notevole lavoro deve essere svolto per organizzare ed ottimizzare il sistema di raccolta e trattamento dei RAEE.

Figure 2.2.1 RAEE raccolti nel triennio 2006- 2008- 2010



2.2.3 La presenza di PCB nei RAEE

La presenza dei PCB nei RAEE da diversi autori è indicata nel l'intervallo 3-8% (Tabella 2.2-1), comunque i riferimenti sono obsoleti e non rappresentativi dello scenario attuale, questo sia per il tempo di vita dei telefoni cellulari e dei PC che per la ridotta percentuale dei RAEE raccolti e trattati.

Tabella 2.2-1 Presenza dei PCB nei RAEE

RAEE di riferimento	PCB %RAEE	Ref	Autore	anno
	4	10	Guo	2008
	8	11	WRAP	2009
quantità globale raccolta	3	12	Dalrymple	2007
quantità globale raccolta	da 0,2 a 14%	13	WRAP	2009

Uno scenario recente di quanto sopra presentato è ben sintetizzato nel report finale di Mc Coach et al. (2014) in cui si sottolinea che a fronte di 1,4 milioni di ton di di AEE domestici immessi sul mercato UK, sono stato raccolte ed inviate a riciclaggio 505.000 ton ed il residuo smaltito in discarica o per incenerimento. Nella quantità riciclata la presenza di PCB varia dallo 0,2 al 14% in rapporto alla tipologia di RAEE.

2.2.4 La composizione in metalli dei PCB nei RAEE

Quando si parla di un circuito stampato con i componenti montati si intende un rifiuto da apparecchiature elettriche ed elettroniche che approssimativamente contiene :

- Il 30% di polimeri;
- Il 30% di ossidi refrattari (terre rare, silice ed allumina)
- Il 40% di metalli dei quali i principali sono:
 - Rame
 - Ferro
 - Stagno
 - Ni
 - Pb
 - Al
 - Oro
 - Argento
 - Pd
 - Altri [14-15].

Ovviamente i PCB sono sostanzialmente diversi nel tipo e nei contenuti in ragione della apparecchiatura EE in cui vengono montati e del periodo di produzione. Infatti, come si è già affermato nell'analisi della produzione di PCB la loro evoluzione nel tempo e nel tipo, i.e. da mono-layer a multistrato, comporta anche una continua diminuzione dei metalli impiegati soprattutto nelle apparecchiature elettroniche ed in particolare nei PC e telefoni cellulari ai quali la presente relazione è interessata. Pertanto tali dati non costituiscono un valore di riferimento ma vanno visti all'interno di un ampio intervallo

La letteratura è invece prolifica nei risultati dell'analisi chimica dei PCB che normalmente intende come contenuto di metalli o di metalli nobili. Comunque, non sempre è chiaro se l'analisi del contenuto dei metalli nei PCB si riferisce a circuiti stampati con o senza componenti; certo è che la pratica del di assemblaggio dei PCB con recupero dei componenti elettrici ed elettronici è molto praticata manualmente soprattutto nei paesi poveri, per alimentare il mercato del loro riutilizzo in apparati elettrici minori, o con sistemi automatici nei paesi evoluti per cui è possibile ritenere che tutti i dati che seguono si riferiscono a PCB privi dei componenti.

Altrettanto certo è il fatto che tutte le analisi di composizione dei PCB che seguono si riferiscono a circuiti che dopo il disassemblaggio dei componenti vengono prima sminuzzati e poi vagliati, al fine di effettuare con certezza la dissoluzione di tutti i componenti metallici quindi una corretta valutazione della composizione del circuito, infatti è particolarmente difficile raggiungere i metalli presenti nei circuiti

multistrato che si stanno affermando nel mercato. A volte l'autore utilizza una frazione sminuzzata di range granulometrico ben preciso (i.e. $<0,75$ mm) quando vuole con certezza impiegare materiale fine.

Il dettaglio della composizione in metalli dei PCB viene sintetizzata nella Tabella 2.2-2 i cui risultati permettono le seguenti osservazioni:

- I risultati di composizione sono rappresentati cronologicamente, quelli riferiti a PCB di PC sono tutti riferiti a materiale triturato anche se non viene precisata la dimensione;
- I risultati da PC mostrano la presenza, ovunque confermata, di Al, Fe, Cu, Sn e Pb come principali metalli presenti; da non sottovalutare la presenza di Au e Ag che per il valore della materia prima costituiscono la principale fonte di finanziamento del trattamento;
- Nel tempo (1995-2014) si assiste ad una sostanziale diminuzione del contenuto in Cu, Ag e Au, mentre l'eliminazione del Pb nelle saldature rimane un obiettivo ancora molto lontano nonostante quanto si legge in letteratura;
- I PCB dei telefoni cellulari, solo tre riferimenti, sono sempre più ricchi in termini di percentuali in peso dei metalli nobili di quelli dei PC, nonostante la mutazione delle caratteristiche nel tempo questa difformità si mantiene sempre;
- Un metallo non sempre analizzato è il Palladio usato nella costruzione dei PCB per formare un film catalitico sul substrato al fine di permettere il deposito di rame; la presenza di Pd, molte volte dello stesso ordine di grandezza del Au, ed il costo del metallo recuperato pari alla metà di quello dell'oro e venti volte superiore all'argento, ne rendono interessante il recupero.

Tabella 2.2-2 Composizione dei PCB

	Fe	Cu	Al	Pb	Sn	Ni	Ag	Au	Pd	Anno	Cd	Ref.
	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm		ppm	
PC mainboardscrap	4,5	14,3	2,8	2,2		1,1	639	566	124	1995		16
Printedcircuitboardsscrap	12	10,0	7	1,2		0,85	280	110		1997		17
Printedcircuitboards	5,3	26,8	1,9			0,47	3300	80		1998		18
Printedcircuitboardscrab		21,9		0,29	0,38	0,003	54	32	272	2002		19
PC boardscrap	7	20,0	5	1,5		1	1000	250	110	2006		20
Mobile phonescrap	5	13,0	1	0,3		0,1	1380	350	210	2006		20
PCB di PC	7	20,0	7	1,5	3	1	1000	250	100	2006		21
PC boardscrap	7	20,0	5	1,5	2,9	1	250	1000	110	2006		21
PCBboardscrap	0,1	19,2	7,1	1		0,26	135	29		2009		22
PC boardscrap	2,1	18,8	1,3	2,7	4,9	0,4	86	694	309	2010		23
PCB PCB**	3,6	15,5	4,9	3,9	4,3	0,2	380	6		2010		24
PCB mobile phone	6 8	20-30			2,5	5	250	24	9	2011		25 - 26
PCB board scrap* Mobile phone		23,4					1515	613		2012		27
PCBboardscrap - \$	3,1	14,4		2,5	4,79	0,41	317	142		2014	1183	28

* purificati del rimuovibile con il calore

** frazione inferiore a 3,3 mm

\$ con i componenti

2.2.5 Le terre rare nei PCB

Le terre rare sono costituite dai 15 lantanoidi oltre allo Sc (scandio) e Y (ittrio), sono inoltre divise in:

- Terre rare leggere (LREEs) La, Ce, Pr, Nd, Sm;
- Terre rare pesanti (HREEs) Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y.

A fronte di una richiesta di 210.000 ton nel 2015 esistono riserve mondiali notevoli, ma non in Europa. Il loro impiego negli AEE è localizzato nelle PCU, DVD, batterie ricaricabili, telefoni cellulari, ma non sono utilizzate nei PCB una volta disassemblati [29]. Pertanto non sono di interesse per il presente studio

2.2.6 Le tecnologie Idro metallurgiche per il recupero dei metalli dai PCB dei RAEE

La presente relazione si occupa dello sviluppo del sistema Romeo a scala industriale, poiché il brevetto di filiera per il trattamento dei PCB da PC utilizza metodi idrometallurgici, verranno discusse unicamente tali metodologie per il recupero dei metalli. I metalli presi in considerazione saranno sia quelli oggetto di recupero nel sistema Romeo, che quelli non ancora considerati. Inoltre, si riporteranno le tecnologie anche per i PCB di telefoni cellulari quali potenziali futuri materiali di partenza in alternativa e/o integrazione dei PCB da PC. Comunque, le informazioni in letteratura non sono differenziate tra PCB da PC e PCB da telefoni cellulari, per cui le informazioni per questi ultimi verranno date congiuntamente alle informazioni per i primi.

Le filiere di processi idrometallurgici prevedono un pretrattamento per rendere disponibili i metalli quindi l'uso di estraenti o liscivianti acidi con ossidanti, la precipitazione dei metalli dal lisciviato e la raffinazione per via elettrochimica. Il percorso è facilitato dal fatto che i metalli sono presenti in forma elementare o in lega con altri (i.e. Sn e Pb).

2.2.7 I pretrattamenti

Dopo disassemblaggio dei RAEE quale i PC od i telefoni cellulari o altro, i PCB ottenuti vengono sottoposti normalmente a triturazione. L'operazione ha lo scopo di rilasciare facilmente i metalli delle tracce legati alla base dei circuiti stampati procurando così le caratteristiche appropriate ai materiali che vengono sottoposti alle successive fasi di separazione. Se la triturazione non è ottimale, ovvero si raggiungono materiali troppo grossi o troppo piccoli, il mancato disaccoppiamento dei metalli dai non metalli etc. la percentuale di recupero diminuisce.

In genere la triturazione viene eseguita in due stadi: il primo arriva a dimensioni minori di 10 mm, nel secondo le particelle vengono portate a dimensioni inferiori a 2 mm il che facilita il rilascio dei metalli. Si deve però evitare di maneggiare materiale troppo piccolo (<0,3 mm) perché si riduce il grado di separazione metalli non metalli [30].

Qualora si attuino tecniche di separazione fisica (separazione pneumatica, elettrostatica e magnetica) dei metalli dai PCB occorre sottolineare che:

- prioritariamente si attua il disassemblaggio dai RAEE per recuperare la scheda madre;
- quindi la triturazione della scheda madre componenti compresi;
- infine la separazione fisica delle diverse frazioni granulometriche ottenute.

In questo caso le granulometrie ottimali cambiano sostanzialmente da quanto sopra detto ed i metalli sono completamente dissociati dai non metalli nei materiali con granulometria inferiore a 6mm. In particolare, nella separazione pneumatica i metalli si concentrano principalmente nelle frazioni da 0,6 a 0,9 mm, nella elettrostatica da 0,15 a 1,25 mm [31].

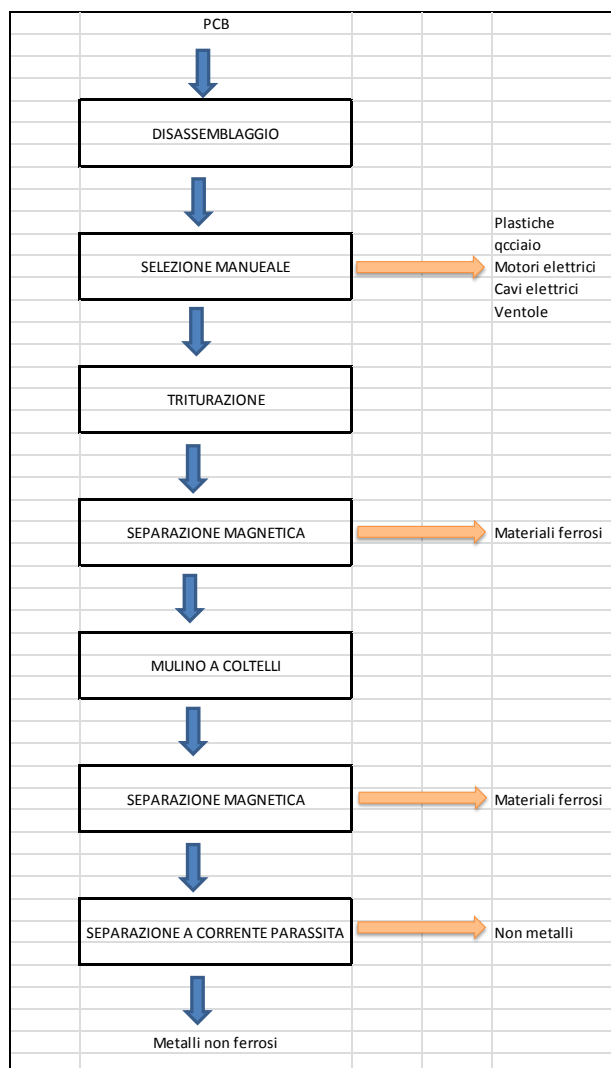
Nel caso della separazione magnetica è opportuno separare il materiale in due stadi, il primo operante a bassa intensità ed il secondo ad alta densità. Questo ultimo può comportare il trascinamento, quindi la perdita di metalli che aderiscono ai magnetici quali il Fe ed il Ni [31].

Un ulteriore metodo di separazione dei metalli dai non metalli è il gravimetrico o in mezzo denso (i.e. impiego di soluzioni saline). In questo caso usando un materiale con dimensioni maggiori di 0,6 mm può portare a raccogliere frazioni contenenti sino al 90% di metalli, mentre se le particelle sono di dimensione inferiore a 0,6 mm la massima concentrazione dei metalli scende al 60%. Il metodo gravimetrico è comunque poco promettente a causa dei ridotti recuperi per certi tipi di metalli [32]

Quando i PCB recuperati dai RAEE vengono sottoposti a processi idrometallurgici per il recupero dei metalli i pretrattamenti a cui vengono sottoposti sono lo smantellamento selettivo o il pretrattamento meccanico.

Lo smantellamento selettivo è la separazione, manuale o automatica, dei componenti elettrici ed elettronici dal circuito stampato, le due frazioni vengono poi sottoposte a trattamenti diversi e separati; questo in genere permette di ottimizzare il consumo dei reagenti di lisciviazione.

Un possibile lay-out di un pretrattamento meccanico illustra i diversi recuperi in funzione delle caratteristiche e proprietà dei materiali prima di inviare a fusione o a tecniche idrometallurgiche. Sebbene la filiera ha un basso costo di investimento il principale svantaggio è che le perdite in metalli possono essere consistenti 10-35% [36].



2.2.8 La lisciviazione

La lisciviazione dei metalli dai PCB o materiali da loro derivati per pretrattamento meccanico sono di tre tipi:

- Lisciviazione con acidi;
- Lisciviazione con cianuri per i metalli nobili;
- Lisciviazione con tiourea;
- Lisciviazione con tiosolfati;
- Biolisciviazione.

Lisciviazione con acidi

In letteratura si ritrovano molto spesso lisciviazioni in due stadi, la prima è per estrarre i metalli di base e la seconda per i metalli preziosi. La lisciviazione dei metalli di base si attua con acidi minerali quali HCl,

H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ a volte in combinazione con acqua ossigenata per aumentare il potere ossidante dell'acido minerale ed estrarre più metallo.

Un esempio importante è costituito dalla dissoluzione selettiva dei metalli con HNO₃ a concentrazione crescente in due step [33]. Usando HNO₃ 0,1 M, su PCB come scheda madre priva di componenti, si ottiene la rimozione selettiva del Ni, nel secondo step usando HNO₃ 1 M si ottiene la dissoluzione del Cu quasi senza impurezze.

Kinoshita et al. 2003[33] utilizzano PCB senza componenti per l'estrazione selettiva del Ni usando HNO₃, la metodologia proposta (80 °C in HNO₃ 0,1 M) permette la dissoluzione totale del Ni in 72h, con una seconda estrazione (90°C HNO₃ 1,0 M) si completa l'estrazione del rame in 6h, in contemporanea l'Au viene distaccato dal circuito e può essere recuperato (94%) per filtrazione ottenendo Au ad alta purezza (99,7%).

La separazione del Cu dal Ni viene eseguita con solvente (kerosene con LIX984) ed il Cu viene successivamente recuperato trattando il solvente con HNO₃ 4M [33].

Castro et al. 2009 [34] si sono occupati del recupero di Cu e Sn da PCB di PC obsoleti utilizzando diverse tipologie di acidi o loro miscele. I PCB vengono preventivamente disassemblati eliminando qualsiasi parte non metallica, le parti metalliche furono tagliate in piccoli pezzi e triturate in un mulino a palle recuperando un materiale di dimensioni inferiori a 0,208mm. La lisciviazione fu condotta a 60°C con un rapporto 1 a 10 w.v. di materiale e lisciviante, usando come lisciviante:

- H₂SO₄ al 2,18N;
- 3,0N HCL;
- 2,18N H₂SO₄ + 3,0 N HCl;
- 3,0 N HNO₃+1,0N HNO₃.

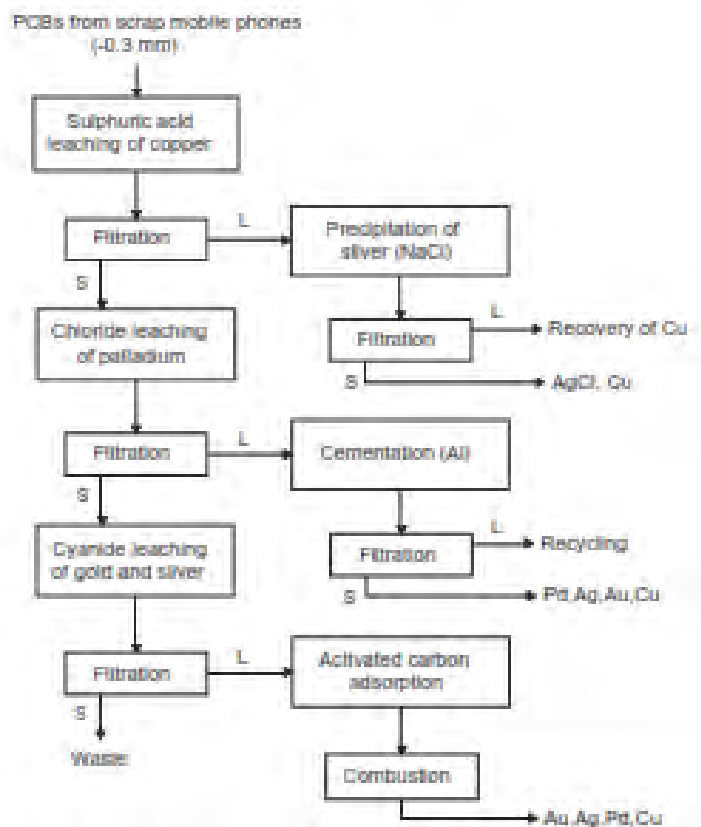
I risultati mostrano una estrazione ottimale con l'acqua regia (Cu 93,2% e Sn 98,1% dopo 120 min), una estrazione molto limitata di Cu usando HCl 3,0N, una assoluta incapacità di estrazione del H₂SO₄. Sorprendentemente il recupero dei metalli tramite precipitazione per neutralizzazione del lisciviato da acqua regia non permette recuperi in percentuali elevate (84,1%Sn e 31,9% Cu) [34].

Molto interessanti sono le prove di Meucci et al. 2002 [20] i quali investigano l'intera filiera di processo per il recupero di metalli da PCB preliminarmente granulati ad una dimensione di circa 2,5 mm² ed usando HNO₃ 1-6M. L'acido viene aggiunto nella misura di 3:1 v.w. di PCB. La dissoluzione in percentuale molto elevata del Pb avviene già con HNO₃ 4M se pur differenziata dalla temperatura (23 – 80°C), comunque una dissoluzione quasi totale avviene in 360 min a 23°C. La dissoluzione del Cu è molto influenzata dalla concentrazione dell'HNO₃ ed è quasi totale con HNO₃ 6M in 120 min a 23°C (90-94%), diviene totale in 320 min a 23°C. Lo Sn si scioglie in misura ridotta (max 75%) già con HNO₃ 4M in 120 min e forma H₂SnO₃ insolubile, la ridotta dissoluzione è imputata alla formazione di SnO₂ sulla superficie del metallo e la conseguente passivazione. L'H₂O₂ è stata usata in combinazione con acidi nonostante sviluppi una reazione molto esotermica, una sua applicazione particolare [37] e [38] è una filiera in due stadi in cui il primo ha lo scopo di sciogliere i metalli di base (Cu, Fe, Zn e Al) con elevate prestazioni (>95%), il secondo i

metalli preziosi (Au, Ag e Pd) usando tiosolfato di ammonio. L'esatta filiera proposta per PCB di telefoni cellulari è rappresentata in

Figura 2.2.2.

Figura 2.2.2 Filiera per l'estrazione selettiva di metalli nobili [38]



Una sintesi dei metodi con liscivianti acidi con e senza aggiunta di ossidanti nel trattamento dei PCB viene presentata da Tuncuk et al. [36] con il valore di definire lo stato delle ricerche al 2012, la sintesi viene rappresentata in **Tabella 2.2-3**.

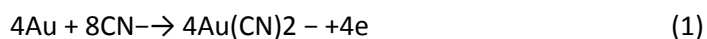
Tabella 2.2-3 Sintesi trattamenti con liscivianti acidi tratta da [36]

ScrapType	Leachingreagent	RecycledMetals	Year	References
Scrapintegrated	(i) Thiourea – ferric sulfate leaching (i)	(I)Au (69.36%), Ag (100%), Cu (100%)	2010	47
circuits	(ii) Aqua regia leaching	(ii) Au (100%), Ag (88.51%),Cu(100%)		
	(iii) NH ₃ –(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ leaching	(iii) Au (12.76%), Ag (100%), Cu(88.87%)		
	(iv) H ₂ SO ₄ leaching	(iv) Au (6.05%), Ag (90.37%), Cu-100%		
Scrap TV Boards	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	Cu (>98%)	2010	46
PCB After thermal pre-treatment	HClleaching	Cu (98%)	2010	45
PCB	Lime Sulfur Synthetic Solution (LSSS) method	Au (92%), Ag (90%)	2010	44
	Na ₂ S ₂ O ₃ –CuSO ₄ –NH ₄ OH leaching			
PCB	HCl + HNO ₃	Ag (98%), Pd (93%), Au (97%)	2009	43
PCB	(i) H ₂ SO ₄	(i) Sn (<0.01%), Cu (<0.01%)	2009	34
	(ii) H ₂ SO ₄ + HCl	Sn (96.3%), Cu (29.8%)		
	(iii) HCl	Sn (98.2%), Cu (20%)		
	(iv) HCl + HNO ₃	(iv) Sn (85.8%), Cu (34.3%)		
Computer PCB	HNO ₃ /HClleaching	Au	2007	42
	Cu(II)–NH ₃ –(NH ₄) ₂ SO ₄ leaching	Cu (90%)	2006	41
PCB Electrowinning	HNO ₃ /HClleaching	Au, Cu	2005	40
E-scrap				
Mobile phones PCB (i) For Pd recycling	HCl/NaCl with HNO ₃ /H ₂ O ₂ leaching	(i) Pd (93–95%)	2005	38

(ii) For Au, Ag recycling	cyanide/thiourea leaching	(ii) Au, Ag (>95%)		
Non-mounted PCB	HNO ₃ leaching	Cu, Ni (>90%)	2003	33
PCB	(i) H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ leaching	(i) Cu, Fe, Zn, Ni, Al (>95%)	2003	39
	(ii) CuSO ₄ -NH ₄ OH-(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ leaching	(ii) Au, Ag (>95%)		
PCB	HNO ₃ leaching	Cu, Pb (>95%)	2002	20
	Electrowinning			

Lisciviazione con cianuro

La solubilizzazione di metalli nobili con cianuro è applicata da un secolo nelle miniere, vedi reazioni 1 e 2.

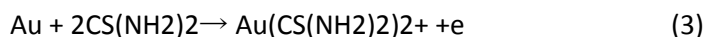


Il pH ottimale per la dissoluzione di Au, Ag, Pd e Pt è nell'intervallo di pH 10 – 10,5 con il seguente ordine di attività $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pd} > \text{Pt}$.

La pericolosità del reagente e dei residui ne sconsiglia l'uso anche per gli evidenti problemi ambientali oltre che per la salute umana, nella tiourea si vede da molto tempo un valido sostituto.

Lisciviazione con tiourea

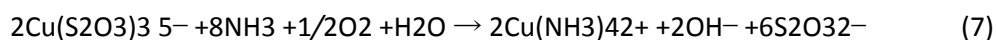
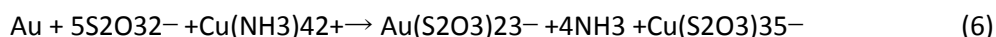
La tiourea ha una reazione in ambiente acido con l'oro per formare un complesso solubile. La reazione è stata usata anche per l'estrazione dell'oro dal minerale grezzo. La reazione è facilitata dalla presenza di ioni ossidanti (Fe^{3+}) ed è influenzata dal pH. Come elementi negativi si elencano l'alto costo della tiourea ed il fatto che la dissoluzione non è superiore al 73%.



Anche questo processo se pur promettente necessita di ulteriori conferme soprattutto per ottimizzare la facile reazione di ossidazione della tiourea [48] e [49].

Lisciviazione con tiosolfati

Il tiosolfato è stato proposto recentemente come un valido sostituto del cianuro [50-51]. La reazione sembra catalizzata da ioni Cu^{2+} . Il tiosolfato d'oro una volta formato è stabile, ma in ambiente alcalino e diventa instabile ad alte temperature e basso pH. Quindi si consiglia di operare a pH 9-10 e temperatura ambiente.



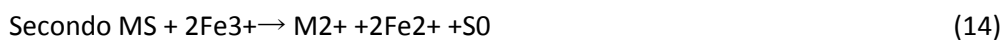
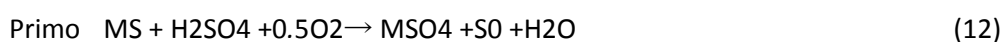
L'elemento critico in questo processo è l'alto consumo di tiosolfato (sino al 50%) a causa del rame presente, inoltre il processo è lento anche se la velocità di dissoluzione è accettabile in presenza di ioni Cu^{2+} [52]. Al 2012 non esistevano tecnologie affidabili basate sull'uso del tiosolfato per il recupero dell'oro [53].

Biolisciviazione e bioassorbimento

Le tecniche della biolisciviazione e del bioassorbimento fanno parte della biometallurgia quale tecnologia che si è dimostrata recentemente molto promettente suscitando anche l'interesse di compagnie internazionali.

I recenti sviluppi di questa tecnologia riguardano il recupero di Cu, Ni, Co, Zn, Au e Ag; per l'Au e Ag la tecnologia è applicata attualmente solo per evitare la formazione di solfuri insolubili prima dell'estrazione con cianuro.

I meccanismi con cui agiscono i batteri per mettere in soluzione i metalli sono due, nel primo o diretto i microorganismi ossidano direttamente i materiali e solubilizzano il metallo, nel secondo (B) o indiretto i microorganismi ossidano il Fe^{2+} a Fe^{3+} permettendo la rigenerazione del Fe^{3+} .



La dissoluzione a cumuli e in reattori miscelati sono i modi per il recupero dei metalli dai per bioleaching. La crescita dei microorganismi è attuata per circolazione di acqua ed aria nei diversi sistemi ma sino al 1980 il metodo è stato applicato nell'estrazione dei metalli dai minerali. Comunque i principali aspetti da tenere in considerazione per uno sviluppo industriale della biolisciviazione sono:

1. I microorganismi da usare sono *A. ferrooxidans*, *C. violaceum*, *Thiobacillusferrooxidans* and *T.thiooxidan*, *S. thermosulfidooxidans*, i PCB debbono essere ridotti a piccole dimensioni e limitata deve essere la loro concentrazione se il processo è one step (10 g/l); nei processi a doppio step, il primo per fare crescere la biomassa, il secondo per attuare la lisciviazione, la concentrazione può salire sino a 100 g/l;[55-56];
2. I metalli solubilizzati sono Al, Cu, Ni e Zn,
3. Qualsiasi cultura si usi Pb e Sn non vengono lisciviati in quanto il primo precipita come $PbSO_4$ ed il secondo come SnO_2 ;
4. Non sono buoni risultati in merito alla lisciviazione del Au che si attesta al 14,9% della quantità presente [54],

Il bioassorbimento dei metalli utilizza biomasse di scarto quali alghe e funghi o batteri. Un ampio elenco delle biomasse dei metalli e la quantità specifica di metallo assorbita è sintetizzata nella Tabella 2.2-4 con le seguenti conclusioni:

1. Un pH acido favorisce il bioassorbimento su batteri e derivati del chitosano;
2. Le quantità bioassorbite variano da 0,003 a 40mmoli/g di biomassa secca;
3. Au e Ag destano la maggiore attenzione;

4. La biomassa può essere usata in forma naturale o modificata.

Nonostante il grande lavoro di ricerca che è stato svolto per l'individuazione dei meccanismi di bioassorbimento, delle isoterme ottimali e dell'uso di biomasse legate per aumentarne la stabilità, è necessario ulteriore lavoro al fine di incrementare la quantità assorbibile per arrivare a valori utilizzabili industrialmente.

Tabella 2.2-4 Adsorbenti usati per bioassorbimento dei metalli preziosi

Adsorbents	Metal	pH	Q_{max}^a (mmol/g)	Refs.
Bacteria				
<i>Streptomyces erythraeus</i>	Au^{3+}	4.0	0.03	[205]
<i>Spirulina platensis</i>	Au^{3+}	4.0	0.026	[205]
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	Pd^{2+}	2.0	1.2	[181]
<i>Desulfovibrio fructosivorans</i>	Pd^{2+}	2.0	1.2	[181]
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	Pd^{2+}	2.0	1.0	[181]
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	Pt^{4+}	2.0	0.32	[181]
<i>Desulfovibrio fructosivorans</i>	Pt^{4+}	2.0	0.17	[181]
<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	Pt^{4+}	2.0	0.17	[181]
<i>Penicillium chrysogenum</i>	$Au(CN)_2^-$	2.0	0.0072	[186]
<i>Bacillus subtilis</i>	$Au(CN)_2^-$	2.0	0.008	[186]
Fungi				
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Au^{3+}	5.0	0.026	[205]
<i>Cladosporium cladosporioides</i>	Au^{3+}	4.0	0.5	[189]
<i>Cladosporium cladosporioides</i>	Au, waste water	4.0	0.18	[189]
<i>Cladosporium cladosporioides</i> Strain 1	Au^{3+}	4.0	0.4	[206]
<i>Cladosporium cladosporioides</i> Strain 2	Au^{3+}	4.0	0.5	[206]
<i>Cladosporium cladosporioides</i> Strain 1	Ag^+	4.0	0.4	[206]
<i>Cladosporium cladosporioides</i> Strain 2	Ag^+	4.0	0.12	[206]
<i>Aspergillus niger</i>	Au^{3+}	2.5	1.0	[207]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Au^{3+}	2.5	0.8	[207]
PVA-immobilized biomass (<i>Fomitopsis conchae</i>)	Au^{3+}	1–13	0.48	[208]
<i>Aspergillus niger</i>	Ag^+	5–7	0.9	[209]
<i>Neurospora crassa</i>	Ag^+	5–7	0.6	[209]
<i>Fusarium mycelium</i>	Ag^+	5–7	0.5	[209]

Algae				
<i>Chlorella vulgaris</i>	Ag^+	6.7	0.5	[210]
<i>Chlorella vulgaris</i>	Au^{3+}	2	0.5	[178]
<i>Sargassum mutans</i>	Au^{3+}	2.5	2.1	[207]
<i>Acicophyllum nodosum</i>	Au^{3+}	2.5	0.15	[207]
<i>Sargassum fluitans</i>	$Au(CN)_2^-$	2.0	0.0032	[186]
Alginate cross-linked with $CaCl_2$	Au^{3+}	2.0	1.47	[211]
Alginate cross-linked with $Ca(OH)_2$	Au^{3+}	2.0	0.34	[211]
Dealginated Seaweed Waste	Au^{3+}	3	0.4	[212]
Proteins				
Hen eggshell membrane (ESM)	$Au(CN)_2^-$	3	0.67	[213]
Hen eggshell membrane (ESM)	$AuCl_4^-$	3	3.1 ^c	[213]
Lysosyme	Au^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{4+}	—	—	[214]
Bovine serum albumin (BSA)	Au^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{4+}	—	—	[214]
Ovalbumin	Au^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{4+}	—	—	[214]
Alfalfa	Au^{3+}	5.0	0.18 ^d	[215]
Condensed-tannin gel	Pd^{2+}	2.0	1.0 ^e	[210]
Condensed-tannin gel	Au^{3+}	2.0	40 ^e	[57]
Bayberry tannin immobilized collagen fiber (BTICF) membrane	Pt^{4+}	3.0	0.23	[217]
Bayberry tannin immobilized collagen fiber (BTICF) membrane	Pd^{2+}	4.0	0.32	[217]
Acid-washed <i>Ucaides cordatus</i> (waste crab shells)	$Au(CN)_2^-$	3.4	0.17	[218]
Glutaraldehyde crosslinked chitosan (GCC)	Au^{3+}	1.6	2.9	[219]
Sulfur derivative of chitosan (RADC)	Au^{3+}	3.2	3.2	[219]
Glutaraldehyde crosslinked chitosan (GCC)	Pd^{2+}	2.0	2.44	[220]
Thiourea derivative of chitosan (TGC)	Pd^{2+}	2.0	2.54	[220]
Rubeanic acid derivative of chitosan (RADC)	Pd^{2+}	2.0	3.24	[220]
Thiourea derivative of chitosan (TGC)	Pt^{4+}	2.0	2.0	[221]
Glutaraldehyde crosslinked chitosan (GC)	Pt^{4+}	2.0	1.6	[221]
Chitosan derivatives	Pd^{2+}	2.0	3.5	[222]
Chitosan derivatives	Pt^{4+}	2.0	3.2	[222]

^a At ambient temperature, except for special statement. (b)^c— means not reported.

^c Temperature 65 °C.

^d In a multi-elemental solutions containing $Au(III)$, $Cd(II)$, $Cu(II)$, $Cr(III)$, $Pb(II)$, $Ni(II)$, and $Zn(II)$ at 0.3 mM for each element.

^e Initial pH 2.0, pCl 2.0, and temperature 60 °C.

Il recupero dei metalli preziosi dal lisciviato

I metodi usati per il recupero dei metalli preziosi dal lisciviato sono:

- La cementazione;
- L'estrazione con solvente;
- Lo scambio ionico.

La cementazione

Viene eseguita con Zn con il processo Merrill-Crowe [57] in cui si attua il deposito catodico dell'Au dal complesso con i cianuri e la corrosione anodica dello zinco che passa a $Zn(CN)_4^{2-}$. Il processo è costante a pH8-11 anche se impurità come Pb, Cu, Ni possono essere molto deleterie.

L'estrazione con solventi e l'adsorbimento su carbone

L'estrazione con solventi viene impiegata per estrarre l'oro dal complesso con il cianuro utilizzando amine primarie, esteri fosfonici e fosforici, Sali di ammonio quaternari.

Il carbone attivo usato con la tecnica a cumulo o nel lisciviato è al pari dell'estrazione con solventi applicato principalmente nell'estrazione dell'Au dal complesso con i cianuri. Essendo stato abbandonato l'uso dei cianuri entrambi i metodi non sono interessanti per gli sviluppi del lavoro.

La rigenerazione degli elettroliti

Gli elettroliti generati nella precipitazione degli eluati dei metalli con NaOH sono principalmente costituiti da NaNO₃, questi possono essere recuperati per via elettrochimica con celle a due tre comparti separati da membrana ionica. Precedenti esperienze [20] e [35] recuperano in cella elettrochimica a due tre stadi HNO₃ 0,55 M e NaOH 0,7 M operando con densità di corrente di 200 mA/cm² anche se l'efficienza delle differenti membrane non è stata testata.

2.2.9 La raffinazione elettrochimica

Generalità sul processo di elettrodeposizione

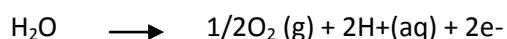
Il processo di deposizione elettrolitica è uno dei processi più largamente impiegati per il recupero e la raffinazione di molti metalli, come metalli preziosi, rame, piombo, stagno, ecc. dalle loro soluzioni.

La deposizione elettrolitica viene scelta per la elevata selettività, per la facile controllabilità delle condizioni operative e per i bassi consumi energetici. Questa tecnologia permette inoltre di ottenere metalli ad elevato grado di purezza, (>99%), sotto forma di polveri o di depositi sugli elettrodi.

Le normali celle elettrolitiche sono costituite da un contenitore, generalmente di forma rettangolare, in cui sono inseriti un anodo di materiale inerte come piombo, platino o titanio e da un catodo a forma di lastra sottile formata dallo stesso materiale da depositare (starter sheet) o di acciaio inox o alluminio (permanent cathode plate).

Per effetto di una opportuna differenza di potenziale applicata agli elettrodi gli ioni dei metalli si depositano sul catodo mentre all'anodo si sviluppano generalmente gas come ossigeno o cloro.

Se la soluzione è acida all'anodo si ossida l'acqua con formazione di molecole di ossigeno secondo la seguente reazione:



La generazione di ossigeno richiede generalmente una elevata sovratensione all'elettrodo e contribuisce in elevata percentuale all'aumento dei consumi energetici.

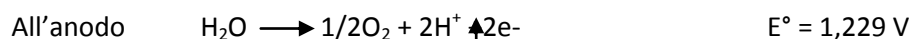
Le bollicine di ossigeno che si sviluppano all'anodo risalgono all'interfaccia aria/soluzione producendo goccioline altamente acide che si spandono sotto forma di nebbia nell'intero ambiente, creando gravi problemi di salute per gli operatori e di corrosione degli impianti. Il problema può essere in parte risolto disponendo sulla superficie del liquido delle sferette di plastica galleggianti che formano una barriera alla propagazione delle goccioline acide nell'ambiente.

Il rame è uno degli elementi che maggiormente sono recuperati e raffinati con processi elettrolitici. La elettrodeposizione del rame da soluzioni di CuSO₄ è rappresentata dalla seguente reazione:



Il rame si deposita al catodo, l'ossigeno si sviluppa all'ando mentre viene contemporaneamente prodotto H₂SO₄.

Di tutte le reazioni possibili avvengono le semireazioni che richiedono minor energia, cioè si riduce il rame, che è la specie con il più elevato potenziale di riduzione, mentre all'anodo avviene la reazione di ossidazione dell'acqua.



A causa dello sviluppo di ossigeno la tensione di elettrolisi sarà più elevata di quella calcolata applicando la legge di Nernst e dovrà essere determinata sperimentalmente dalle curve corrente/potenziale ricavate mediante voltammetria a scansione lineare (Linear Sweep Voltammetry).

Nell'elettrolisi del piombo gli ioni presenti in soluzione possono essere depositati sia sul catodo che sull'anodo in diverse forme. Al catodo lo ione piombo è ridotto a piombo metallico secondo la reazione:

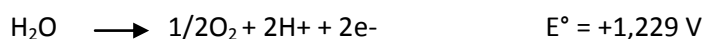
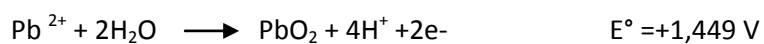


Se l'elettrolita è acido avviene la riduzione dello ione idrogeno a idrogeno gas:



ma questa reazione è molto lenta rispetto alla deposizione del piombo.

Il piombo può essere anche ossidato all'anodo ad ossido di piombo parallelamente all'ossidazione dell'acqua con produzione di ossigeno gassoso:

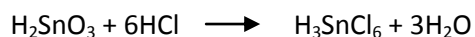


Se si vuole ottenere piombo metallico è necessario usare una membrana anionica per separare gli elettrodi e evitare così che gli ioni Pb siano trasferiti dal compartimento catodico a quello anodico. La efficienza della deposizione del piombo dipende da numerosi parametri come la corrente applicata, il pH, il tipo di elettrolita, il tipo di elettrodi e la concentrazione del metallo.

Se solubilizzato con HNO_3 conc. lo stagno precipita come acido metastannico H_2SnO_3 che viene generalmente separato per filtrazione e quindi portato in soluzione per il processo di elettrodeposizione.

L'acido metastannico può essere facilmente solubilizzato in HCl 1,5M.

L' HCl reagisce con l'acido metastannico secondo la seguente reazione:



L'elettrolisi di H_3SnCl_6 condotta a bassi valori di densità di corrente produce su un catodo di acciaio un deposito ben aderente di stagno. A densità di corrente superiori il deposito diventa spugnoso a causa dello sviluppo contemporaneo di idrogeno che si manifesta quando la densità di corrente eccede la corrente limite.

Quando due o più reazioni avvengono contemporaneamente ad un elettrodo il numero di coulomb passati corrisponde alla somma del numero di equivalenti di ciascuna reazione. Si definisce **efficienza di corrente**

(CE) in una elettrolisi il rapporto fra il numero di coulomb Q_r richiesti per la reazione e il numero totale di coulomb passati Q_{totale} .

$$CE = \frac{Q_r}{Q_{totale}}$$

Il numero di coulomb richiesti per la reazione si può ricavare dalle leggi di Faraday:

$$Q_r = \frac{w \cdot v \cdot F}{M}$$

Il numero totale di coulomb passati sarà dato da:

$$Q_{totale} = It$$

Un modo alternativo di definire la efficienza di corrente è:

$$CE = w_r / w_{totale}$$

Dove w_r è il peso del metallo realmente depositato, mentre w_{totale} è il peso del metallo che si sarebbe dovuto depositare se tutta la corrente fosse stata usata per la deposizione del metallo.

L'energia della reazione di elettrolisi viene definita come il prodotto della carica in coulomb per la differenza di potenziale in volt:

$$\text{Lavoro elettrico (J)} = Q \times V = z F (\text{C mol}^{-1}) \times V(\text{volt})$$

dove z = numero di moli di elettroni trasferiti nella reazione = carica ione

Il consumo di energia, tenendo conto del rendimento di corrente, è dato da:

$$\text{Consumo di energia (kWh/kg)} = \frac{V \times F}{\left(\frac{M}{z}\right) \times 3600 \times CE}$$

dove: M = massa atomica della specie

3600 = fattore di conversione fra ore e secondi

CE = rendimento di corrente

Esame della letteratura sulla elettrodeposizione dei metalli

Il processo di elettrodeposizione del rame, del piombo, dell'argento, dello stagno e di altri metalli presenti nelle schede elettroniche, dopo trattamento iniziale di lisciviazione con acidi, è stato studiato da numerosi autori che hanno ottenuto percentuali di recupero e rendimenti di corrente elevati.

Veit et al. [58] hanno studiato il recupero di rame dalle schede elettroniche mediante processo meccanico e metallurgico. Il primo stadio comprende la macinazione delle schede seguita da separazione magnetica e elettrostatica. Nel secondo stadio la frazione contenente i metalli è stata disciolta in acidi e trattata in un processo elettrochimico per la raccolta separata dei vari metalli in particolare del rame. E' stato usato un catodo di rame delle dimensioni di 5cm x 4cm e un anodo di platino da 5cm x 2,5cm., distanti fra loro 4cm. La elettrodeposizione è stata condotta a temperatura ambiente applicando una densità di corrente di 40 mA/cm². I risultati hanno mostrato un recupero del rame del 98%.

Kasper et al. [59] hanno trattato i componenti elettronici provenienti dai telefoni cellulari mediante tecniche meccaniche, idrometallurgiche e elettrometallurgiche. Al termine del processo meccanico la frazione concentrata contenente i metalli è stata disciolta in acqua regia e sottoposta a elettrodeposizione per il recupero del rame. Per questa prova è stato usato un catodo di rame ed un anodo di platino. Il miglior recupero di rame, pari al 92%, è stato ottenuto con una densità di corrente di 6 A/dm² e un tempo di prova di 90 min.

Ioda e Rashchi [60] hanno recuperato rame e argento sotto forma di polveri fini dalle schede dei PC. I metalli sono stati disciolti in acido nitrico ottimizzando con una serie di esperimenti la concentrazione dell'acido, la temperatura e il rapporto solido/liquido. Dopo il recupero di Ag dalla soluzione lisciviante, l'acido nitrico è stato trattato con TBP sciolto in kerosene. Successivamente la fase acquosa è stata separata da quella organica mediante un imbuto separatore. I trattamenti di elettrodeposizione sono stati effettuati in un beker da 500 ml usando un catodo di rame e un anodo di acciaio inox. Alle condizioni ottimali si è potuto ottenere un recupero dell' 87,30% di Ag e del 97,65% di rame sotto forma di particelle di dimensioni inferiori a 100 nm.

Chehade et al. [61] hanno studiato il recupero di rame, oro, argento e palladio dalle schede elettroniche. Il processo prevede la riduzione granulometrica delle schede mediante macinazione a 1 mm di diametro seguita dalla separazione dei metalli dai non metalli mediante separatore elettrostatico Corona e idrociclone. Successivamente i metalli di interesse sono stati separati dagli altri mediante trattamento idrometallurgico con acido solforico e acqua regia seguito da elettrodeposizione con quattro moduli EMEW disposti in serie per il recupero nell'ordine di rame, oro, palladio e argento. Le tensioni di lavoro sono state di 0,25; 1,37; 0,90 e 0,48 V. Da 125 kg di schede si sono recuperati 0,044 kg di oro, 0,18 kg di argento, 0,010 kg di palladio e 21 kg di rame con purezze fino al 99,99%.

Mecucci e Scott [62] hanno sperimentato un trattamento per il recupero di rame, piombo e stagno dalle schede elettroniche mediante lisciviazione con HNO₃ 1-6 M e elettrodeposizione. Lo stagno precipita come acido metastannico H₂SnO₄ con HNO₃ >4 M. Le prove di elettrodeposizione sono state eseguite utilizzando una cella ad H con un catodo di 4 cm² di acciaio inossidabile e un anodo di 18 cm² di titanio platinato. Le prove sono state eseguite su soluzioni di Cu e Pb in HNO₃ parzialmente neutralizzate mediante aggiunte di NaOH, mentre lo stagno, sotto forma di acido metastannico, è stato separato per filtrazione e quindi solubilizzato in HCl 1,5 M. La elettrodeposizione del rame è stata effettuata a diversi valori della corrente limite nel campo di concentrazioni di acido nitrico 0,5-5 M. La massima efficienza di corrente, pari al 43%, è stata ottenuta alla concentrazione 0,5 M di HNO₃ e con una densità di corrente di 20 mA/cm². La CE diminuisce all'aumentare della concentrazione dell'acido e al diminuire della densità di corrente. Il deposito di rame è generalmente aderente fino ad una concentrazione di HNO₃ 2M. All'aumentare della

concentrazione di acido e della densità di corrente il deposito diventa rugoso e comincia a svilupparsi idrogeno.

La elettrodeposizione del piombo è stata effettuata sulla soluzione 0,01M di $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ nell'intervallo di concentrazioni di acido comprese fra 0,5 e 5M a diverse densità di corrente misurando un massimo rendimento di corrente del 27% con HNO_3 0,5 M. Il deposito di Pb all'elettrodo è di tipo dendritico, non aderisce all'elettrodo e tende facilmente a risolubilizzarsi con sviluppo di idrogeno. Ad elevate densità di corrente si osserva la riduzione di NO_3 a NO e N_2 .

L'elettrodeposizione di miscele binarie di Cu e Pb è stata effettuata su una miscela di $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 M in HNO_3 0,5 M utilizzando un reattore a elettrodo cilindrico ruotante (RCER) A 1000 RPM, si sono osservati depositi quasi puri di Cu al catodo (Effic. Corr. 98%) e di PbO_2 idrato all'anodo (Effic. Corr. 99,8%) purchè si operi a bassa densità di corrente (10 mA/cm²).

L'acido metastannico è stato disciolto in HCl 1,5 M con formazione di acido esaclorostannico H_2SnCl_6 . Le prove di elettrodeposizione condotte su una soluzione 0,05M di H_2SnCl_6 in HCl 1,5 M a diverse densità di corrente hanno mostrato un rendimento di corrente > 95%. Lo Sn precipitato si recupera sciogliendolo in HCl 1,5M e facendo l'elettrodeposizione a bassa potenza (2,5-7,5 A/cm²) con una efficienza di corrente di quasi il 100%.

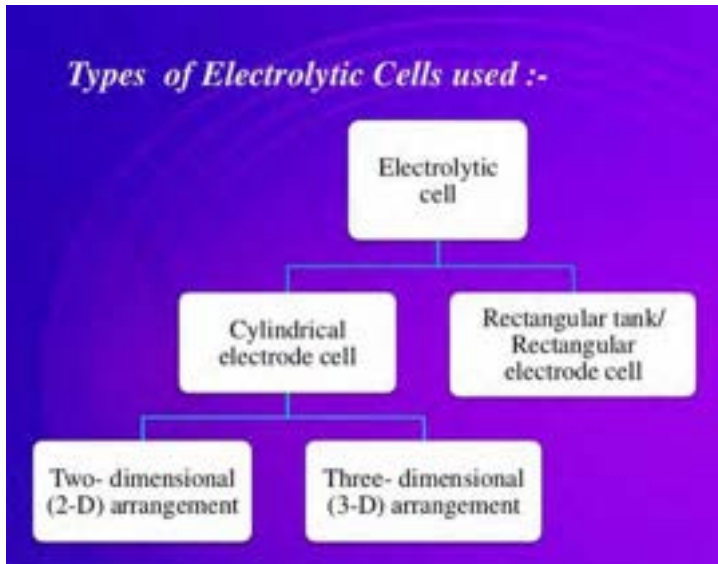
Kejvalee et al.[63] si sono occupati del recupero di piombo con metodo elettrochimico dalle fritte di vetro residue degli impianti di produzione di materiale elettronico: è stato esaminato l'effetto sulla percentuale di piombo rimosso di diversi tipi di soluzioni liscivianti a diverse concentrazioni, applicando differenti intensità di corrente. Il piombo è stato solubilizzato in acido acetico 0,5M e 1M e acido nitrico 0,1M e 0,5M con un rapporto in peso frittina/acido dello 0,5%. L'elettrodeposizione è stata condotta utilizzando un catodo di piombo con una superficie di 40 cm² e un anodo di titanio ricoperto di ossido di rutenio con una superficie di 60 cm². I due compartimenti anodico e catodico sono stati separati da una membrana anionica della IONAC. I migliori risultati sono stati ottenuti con le soluzioni di acido acetico, con rendimento di corrente approssimativamente 100%, applicando densità di corrente nell'intervallo 8,8-10 mA/cm² (350-400 mA). Con le soluzioni di HNO_3 0,1M e 0,5M le condizioni ottimali sono state ottenute applicando densità di corrente di 15 e 27,5mA (600-1100mA) rispettivamente. I risultati inferiori in termini di rendimento di corrente ottenuti con HNO_3 0,5M sono stati attribuiti al basso valore del pH = 0,56 che favorisce la reazione laterale di riduzione dell'idrogeno al catodo e anche alla reazione di riduzione dello ione nitrato con formazione di NO e N_2O_4 .

Tecnologie innovative di elettrodeposizione

Nelle moderne tecnologie di elettrodeposizione la soluzione elettrolitica, invece di trovarsi in condizioni statiche o di debole agitazione, come accade nelle celle convenzionali generalmente di forma rettangolare, è fatta circolare a portate elevate all'interno di celle cilindriche contenenti gli elettrodi. L'elevato flusso

assiale determina un aumento del trasferimento di massa riducendo la formazione dello strato di diffusione con incremento della efficienza del processo e del recupero del metallo.

Nello schema seguente [64] sono descritte le principali configurazioni delle celle e degli elettrodi utilizzati.



La configurazione a due dimensioni (2-D) degli elettrodi delle celle cilindriche consiste essenzialmente in elettrodi di forma laminare.

La configurazione a tre dimensioni (3-D) degli elettrodi delle celle cilindriche corrisponde a una configurazione che permette che la reazione elettrochimica avvenga nelle tre direzioni assiali.

Fra le tecnologie innovative a livello industriale le più importanti sono la tecnologia EMEW e quella RinoCell.

Tecnologia EMEW

La tecnologia EMEW [65] commercializzata dalla Electrometals Technologies Limited è relativamente nuova essendo stata utilizzata per la prima volta a Brisbane in Australia nel 1995 per il recupero industriale del rame. Più recentemente è stata applicata anche al recupero di nichel e argento.

Le celle emew sono costituite da una struttura tubolare contenente un catodo di forma anulare dove avviene la deposizione del metallo e da un anodo anch'esso a forma anulare concentrico al catodo. La soluzione elettrolitica è fatta circolare all'interno della struttura cilindrica contenente gli elettrodi.

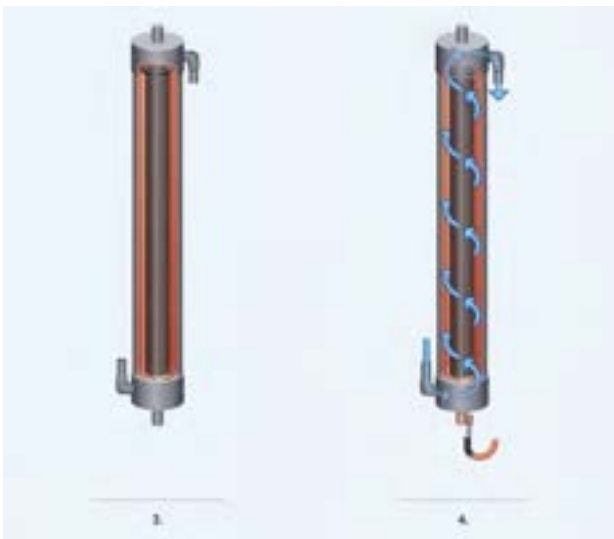
I vantaggi sono dati, oltre che dal funzionamento in continuo, dalla facilità di raccolta del metallo ridotto, dalla selettività, dal controllo delle condizioni di sicurezza e dal fatto che il processo può tollerare la presenza di sostanze contaminanti.

Ciascuna cella emew è costituita da un cilindro di acciaio inossidabile del diametro di 150 o 200 mm. L'area del catodo per ciascuna cella è di 0,5 m² per il cilindro da 150 mm e di 1m² per quello da 200 mm. L'anodo

di forma cilindrica si trova al centro della cella. La superficie interna del cilindro costituisce il catodo. Esistono due tipi di celle emew.



La prima produce un deposito metallico sul catodo, l'altra produce su di esso metallo in polvere. Nella cella che produce il metallo in polvere l'anodo ha un diametro maggiore e la distanza dalla superficie del catodo è minore. L'elettrolita è pompato attraverso le celle dal basso verso l'alto.



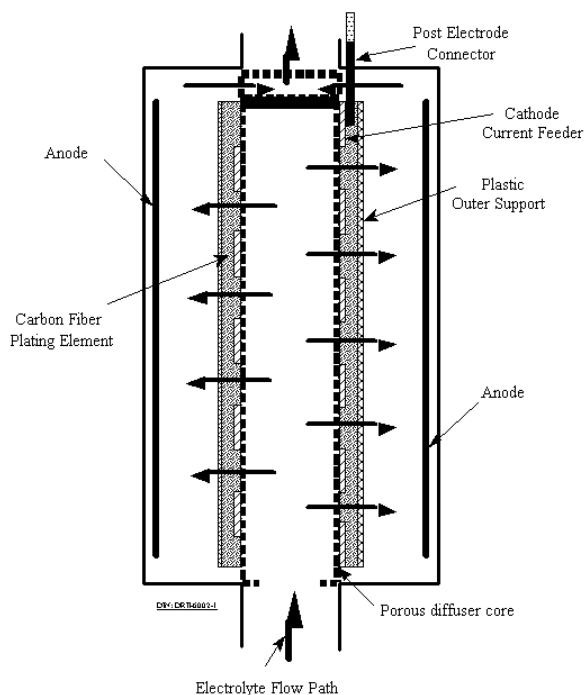
Diverse celle possono essere collegate fra loro in serie o in parallelo per formare una struttura multipla modulabile secondo le necessità dell'impianto di produzione.

Nella cella in cui si forma il deposito metallico, è utilizzata una struttura anulare rimovibile (starter sheet) di acciaio inossidabile inserita all'interno del cilindro. Quando passa corrente fra l'anodo e il catodo, il metallo da recuperare si deposita su questo elettrodo rimovibile e riutilizzabile e può essere quindi facilmente recuperato.

Nelle celle che producono polvere la raccolta del metallo viene eseguita flussando del liquido attraverso la cella tramite un sistema computerizzato completamente automatico.

Tecnologia Renocell

La tecnologia RenoCell [66] commercializzata della Renoware International Inc. utilizza un anodo DSA(*) (Dimensionally Stable Anod) e un innovativo catodo tridimensionale (3-D) formato da carbone a elevata area superficiale attraverso il quale passa la soluzione depositando il metallo. L'elemento più importante di una cella elettrolitica è rappresentato dalla superficie del catodo disponibile per l'elettrodeposizione. Poiché il catodo di carbone ha una superficie 500 volte maggiore di un equivalente catodo 2-D tale tecnologia offre prestazioni più elevate rispetto a quelle delle celle elettrolitiche convenzionali. Il risultato è un maggiore recupero di metallo in tempi minori e con un minore consumo di energia elettrica.



Il sistema RenoCell opera normalmente con ricircolo della soluzione di elettrolita tramite un apposito serbatoio di stoccaggio e rilancio ma in alcuni casi può essere configurato con un unico passaggio attraverso la cella. L'impianto è progettato per la minima manutenzione e controllo. L'unica operazione di routine richiesta è la sostituzione del catodo di carbone con uno nuovo quando questo è completamente riempito con il metallo.



La tecnologia RenoCell è stata progettata per permettere il recupero di più di venti metalli tra cui rame, nichel, stagno, piombo, cadmio e inoltre metalli preziosi come oro ed argento.

Di seguito sono riportate le caratteristiche delle varie celle.



Specifications

	Model 250	Model 500	Model 1000
Standard Material	Polypropylene	Polypropylene	Polypropylene
Dimension			
– Length	435 mm	645 mm	1065 mm
– Width	200 mm	200 mm	200 mm
Anode	DSA	DSA	DSA
Cathode	Carbon	Carbon	Carbon
Metal Loading	1-3 kg	3-5 kg	6-10 kg
Flow Rate	15 to 45 l/m	30 to 90 l/m	60 to 180 l/m

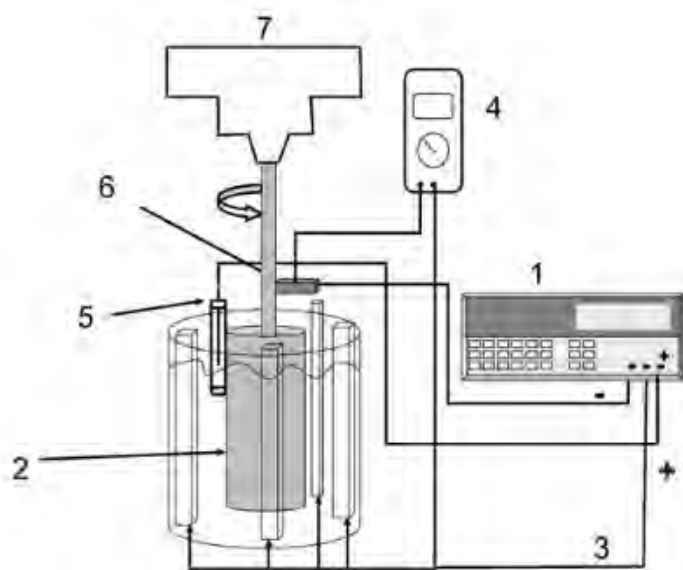
Reattore con elettrodo cilindrico ruotante

Tra le tecnologie commerciali normalmente utilizzate per il recupero di metalli preziosi meritano un cenno i reattori con elettrodo cilindrico ruotante (RCER). Anche se il concetto di RCE non è nuovo, la sue prestazioni

sono state negli ultimi tempi migliorate inducendo delle rugosità sulla superficie dell'elettrodo, aumentando in questo modo la sua superficie specifica. Anche la teoria di questo tipo di elettrodi è stata negli ultimi anni notevolmente approfondita.

L'elettrodo cilindrico ruotante (RCE) lavora creando una turbolenza all'interno della soluzione riducendo in tal modo la barriera di diffusione e quindi la resistenza elettrochimica per il deposito del metallo sull'elettrodo. L'elettrodo ruotante, polarizzato catodicamente, ha il vantaggio rispetto agli elettrodi tradizionali di consentire una elevata velocità di trasferimento di massa degli ioni all'interno della soluzione elettrolitica. Il trasferimento di massa risulta uniforme sulla intera struttura del cilindro senza formazione di dentriti o noduli. Un altro vantaggio è che l'aumento della velocità di trasporto dipende in maniera lineare dalla velocità di rotazione dell'elettrodo. Le apparecchiature commerciali sono normalmente utilizzate per il recupero di metalli preziosi nelle acque di processo o di metalli tossici negli effluenti.

Può operare sia in modalità batch che in continuo utilizzando una configurazione a singolo step o multistep per raggiungere le prestazioni richieste. Nella figura seguente è rappresentata un reattore con elettrodo cilindrico ruotante utilizzato da **Terrazas-Rodrigues [67]** per il recupero del palladio dalle acque di processo dell'industria dei catalizzatori.

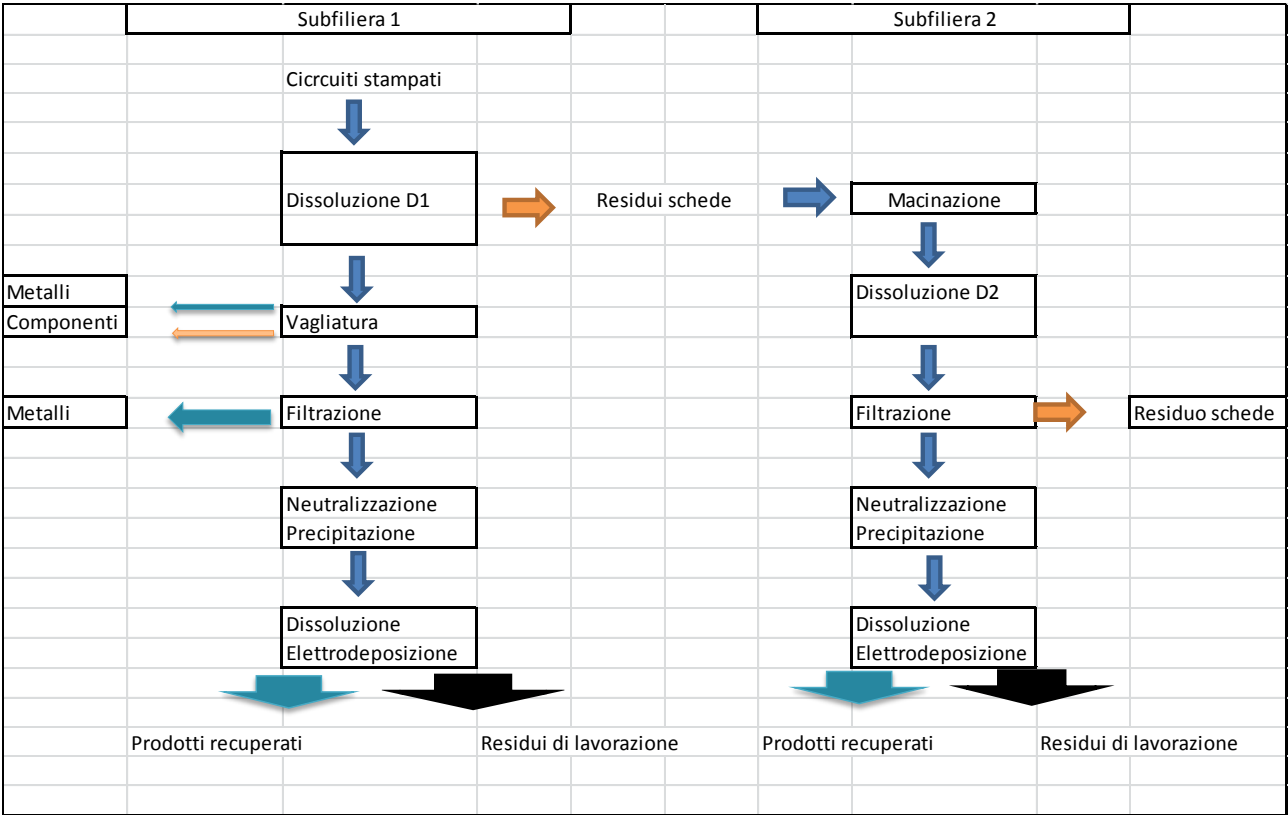


Reattore con elettrodo a cilindro ruotante (0,3 dm³): (1) potenziostato. (2) catodo di acciaio inox(64 cm³). (3) 4 anodi di grafite (102 cm²) ciascuno. (4) voltmetro digitale. (5) elettrodo di riferimento Ag/AgCl. (6) motore elettrico . (7) collegamenti elettrici.

2.3 La filiera delle operazioni unitarie sviluppata da prove di laboratorio per il recupero dei metalli nobili

Le prove di laboratorio che hanno determinato il brevetto ENEA sono riassunte in sub filiera 1 e 2, in cui è evidente che le schede debbono subire due processi per la completa estrazione del rame, entrambi del tipo idrometallurgici.

Figure 2.3.1Filiera delle operazioni e processi unitari impiegati



Per entrambe le subfiliera 1 e 2 è stata fatta una analisi dettagliata delle condizioni operative e degli stadi necessari per il recupero dei metalli dal lisciviato. Quindi si sono analizzati i reagenti, i rapporti stechiometrici e le rese di reazione elaborando dati parametrizzati su 100 Kg di schede lavorate. Per i

processi di purificazione elettrolitica dei metalli si sono applicati i reagenti, metodi e le rese più diffusi in letteratura poiché non sono state sviluppate fasi sperimentali.

Questo ha permesso di stabilire dati di diverse categorie:

- Reagenti;
- Intermedi di reazione;
- Intermedi
- Rifiuti;
- Prodotti.

In cui i prodotti sono costituiti dai metalli ottenuti direttamente con la lisciviazione o per raffinazione elettrochimica; gli intermedi di reazione sono costituiti da sali insolubili o materiali che vengono successivamente lavorati ed hanno interesse solo per la fase organizzativa delle lavorazioni; gli intermedi sono prodotti finali ritenuti di scarso se non nullo interesse economico, che potrebbero essere collocati sul mercato anche a costo zero, ma non smaltiti come rifiuti.

I rifiuti hanno lo stato fisico liquido o solido e sono costituiti da diversi materiali che vanno dalle plastiche esauste, al lisciviato esausto dopo la precipitazione a stadi per il recupero dei metalli, agli elettroliti non più riciclabili.

I valori numerici degli indici standardizzati sono così riassunti.

Tabella 2.3-1 Fattori di produzione specifica subfiliera 1- Lisciviazione

Reagenti		
HNO ₃ 68%	l/100 Kg schede	132
Prodotti recuperati		
Au	Kg/100Kg schede	0,02
Intermedi		
Componenti EE SMD e CPU	Kg/100Kg schede	21,42
Componenti Slot e socket	Kg/100Kg schede	14,22
Schede prive di componenti	Kg/100Kg schede	44,04
SnO ₂	Kg/100Kg schede	4,94
NO ₂	Kg/100Kg schede	13,38
Rifiuti		
Plastiche fini	Kg/100Kg schede	2,7
Plastiche deformate	Kg/100Kg schede	1,3

Tabella 2.3-2 Fattori di produzione specifica subfiliera 1- Precipitazione

Reagenti				
Solfati	Kg/100Kg Schede	11,5		
NaOH 15% tot	l/100Kg schede	345	NaOH 100%	Kg/100Kgschede 60,2

Intermedio	SnO2	Kg SnO2/100 Kg schede	4,94	base umida	8,98	TS%	55
Intermedio	Sali di Pb	Kg sali di Pb/100 Kg schede	1,96	base umida	23		
Intermedio	Sali di Ag	Kg sali di Ag/100Kgschede	0,039	base umida	0,097	TS%	40
Intermedio	Fe(OH)3	Kg Fe(OH)3/100Kgschede	1,265	base umida	4,14		
Intermedio	Cu(OH)2	Kg Cu(OH)2/100Kgschede	20,70	base umida	113,6		

Rifiuto	Lisciviato finale	l/100Kgschede	532,5
---------	-------------------	---------------	-------

Tabella 2.3-3 Fattori di produzione specifica sub filiera 1- Raffinazione elettrochimica

1	Sali di Ag	Kg Sali di Ag/100Kgschede	0,039
	HNO3 0,5M	Kg HNO3 0,5M/100Kg schede	0,548
	elettrolita dopo deposito	l elettrolita/100 Kg schede	0,540
	Efficienza deposito	%	97
	Ag recuperato	Kg Ag/100 Kg schede	0,028
	Percentuale di recupero globale	%	94,09
2	SnO2	Kg SnO2/100 Kg schede	4,94
	HCl 1,5 M	Kg HCl 1,5M/100 Kg schede	134
	Elettrolita dopo deposito	l /100 Kg schede	131
	Efficienza deposito	%	97
	Sn recuperato	Sn/100 Kg schede	3,77
	Percentuale di recupero globale	%	87,96
3	Cu(OH)2 impuro	Kg Cu(OH)2/100 Kg schede	20,7
	Cu(OH)2 puro	Kg Cu(OH)2/100 Kg schede	13,5
	H2SO4 1M	KgH2SO4 1M/100 Kg schede	139
	elettrolita dopo deposito	L elettrolita/100 Kg schede	138
	Efficienza deposito	%	80
	Cu recuperato	Kg Cu/100 Kg schede	7,01
	Percentuale di recupero globale	%	96,05

Tabella 2.3-4 Fattori di produzione specifica subfiliera 2- Lisciviazione

Reagenti				
HNO3 68%	l/100 Kg schede	58		

Intermedi				
composti salini dei metalli nel lisciviato	Kg/100Kg schede	16,5		lisciviato
Metalli nei composti salini del lisciviato	Kg/100Kg schede	5,59		lisciviato
Altri metalli	Kg/100Kg schede	0,35		lisciviato
NO ₂	Kg/100Kg schede	2,7		fumi
Rifiuti				
Plastiche esauste	Kg/100Kg schede	38,1		filtrazione

Tabella 2.3-5 Fattori di produzione specifica sub filiera 2- Precipitazione

NaOH 100%	Kg/100Kg schede	27,35	NaOH 15%	157
-----------	-----------------	-------	----------	-----

Intermedio	Cu(OH) ₂	Kg/100Kgschede	8,43	base umida	31,5
------------	---------------------	----------------	------	------------	------

Rifiuto	Plastiche	Kg/100Kgschede	38,1		
Rifiuto	Lisciviato finale	l/100Kgschede	93*		249**

*Usando NaOH 99%; ** usando NaOH al 15%

Tabella 2.3-6 Fattori di produzione specifica sub-filiera 2- Raffinazione elettrochimica

1	Cu(OH) ₂ puro	Kg Cu(OH) ₂ /100 Kg schede	8,4
	H ₂ SO ₄ 1M	KgH ₂ SO ₄ 1M/100 Kg schede	87
	elettrolita dopo elettrodeposizione	l elettrolita/100 Kg schede	86
	Efficienza deposito	%	97
	Cu recuperato	KgCu/100 Kg schede	5,33
	Percentuale di recupero globale	%	95,3

2.4 L'analisi in scala industriale per la filiera sopra descritta

L'analisi in scala industriale della filiere di processo viene fatta stabilendo preliminarmente la possibile dimensione del centro di trattamento. Questa dimensione viene scelta sulla base:

- dei quantitativi di PCB raccogliabili in base agli AEE R4 domestici e professionali immessi sul mercato (PoM) nel 2011, assunti di pari misura nel 2019; per operare a garanzia di sicurezza non si considerano gli eventuali incrementi dei quantitativi dovuti alla soluzione della crisi economica e delle proiezioni della produzione in Ovest Europa dei PCB.
- della interregionalità del centro ed un raggio di azione di 200 Km;

- del fatto che le macchine da impiegare debbono essere industriali per l'ottimizzazione degli investimenti e dei costi di gestione.

La dimensione scelta è di 1200 ton per anno di PCB da PC e telefoni cellulari comprensivi dei componenti elettrici ed elettronici. La potenzialità dell'impianto è stabilita in 4 ton per giorno contando su 300 giorni lavorativi per anno.

Assunte le quantità recuperabili dei prodotti evidenziate nelle prove di laboratorio e definite le quotazioni di mercato (luglio 2015) dei metalli preziosi e nobili, il centro ha ricavi dell'ordine di 10 milioni di € all'anno; inoltre nell'ottica di un impianto industriale, dati anche i tempi di lavorazione, il centro di trattamento deve essere realizzato in due o tre linee parallele. Questo permette in caso di variazioni sostanziali del contenuto di metalli e di una eventuale scelta di uno sviluppo per stadi successivi, di realizzare inizialmente una o due linee e completare la realizzazione con il consolidamento dell'acquisizione a prezzi sostenibili della materia prima da lavorare.

Stabilito quanto sopra si è effettuato il bilancio di massa del centro di trattamento per più motivi:

- Individuare i flussi di reagenti per valutare il tipo di mercato a cui accedere per spuntare i migliori prezzi;
- Individuare i flussi di rifiuti e sottoprodotti per capire se contare per la loro ottimizzazione ad impianti industriali o artigianali;
- Individuare le prime dimensioni degli impianti necessari e quindi comprendere se è possibile accedere ad impianti pronti, invece di farli costruirli su progetto, per contenere gli investimenti e gli ammortamenti;
- Valutare una prima analisi finanziaria per stabilire la convenienza del centro di trattamento, quali ulteriori investimenti si possono fare per l'automazione di processo ed ottimizzare i costi di gestione.

2.4.1 Bilancio di massa in reagenti

I reagenti debbono essere acquistati concentrati ed in situ diluiti alla concentrazione necessaria al fine di ridurre i costi di trasporto e noli, i quantitativi annui permettono di accedere a mercati nazionali ed internazionali spuntando prezzi convenienti date le quantità in gioco, alcune perplessità esistono nell'uso di HNO₃ fumante per la sicurezza degli addetti per cui viene esposta l'alternativa dell' HNO₃ al 68%.

Tabella 2.4-1 Quantitativi di reagenti da acquistare su base annua

Reagenti	Quant. Prod. Comm.
	t/y
HNO ₃ 68%*	2700
HNO ₃ 98%	1873

Na ₂ SO ₄	138
Na ₂ SO ₄ 99%	139
NaOH 99%	1061
HCl 37%	235
H ₂ SO ₄ 98%	253

Nota; Quant. Prod. Comm. Quantità prodotto commerciale

*Valori indicati, il prodotto da acquistare è HNO₃ al 98%

2.4.2 Bilanci di massa Intermedi

La tabella di sintesi degli intermedi individua alcuni fattori importanti:

- Una grossa produzione di ipoazotide che merita il recupero per ottimizzare il consumo di reagenti e ridurre gli impatti;
- Grandi quantità di Sali di Pb ed Fe(OH)₃ per i quali si nutrono dubbi circa la loro raffinazione in quanto hanno uno scarso se non nullo valore commerciale;
- L'SnO₂ necessita della separazione delle eventuali plastiche fini presenti.

Tabella 2.4-2 Tabella di sintesi degli intermedi

Tabella di sintesi intermedi					
Tipo	t/y	Destino	Kg/d	Utilities	Stato fisico
Schede prive di componenti	528	lavorate in sub filiera 2	1762		
NO ₂	161	fumi recuperabili nel trattamento	535		
Componenti EE SMD e CPU	257	lavorare ulteriormente o collocare	857		
Componenti Slot e socket	171	collocare	569		
SnO ₂ (recuperato filtrazione)	59	lavorato in dissol e raffinazione	198		
SnO ₂ (recuperato filtrazione)*			494	stoccaggio potenziale	f
Sali di Pb**	276	da collocare	920	stoccaggio potenziale	f
Sali di Ag	0,46	lavorare ulteriormente o collocare	3,9	stoccaggio potenziale	f
Fe(OH) ₃	50	da collocare o smaltire	166	stoccaggio potenziale	f
Cu(OH) ₂	248	lavorato in dissol e raffinazione	4545	stoccaggio potenziale	f
Cu(OH) ₂	101	lavorato in dissol e raffinazione	1406	stoccaggio potenziale	f

**85% di secco

* 40% di secco

\$ 31% di secco

2.4.3 Bilanci di massa Prodotti

Nei prodotti finali si considerano inizialmente i soli metalli preziosi e nobili come risulta dalle prove di laboratorio, tutti ottenuti a meno dell'oro da raffinazione elettrochimica.

Tabella 2.4-3 Prodotti ottenuti

Prodotto	u.m.	Valore	Provenienza	Sub filiera 1		Sub filiera 2	
				Kg/d	ton/y	Kg/d	ton/y
Au	Kg/100 Kg schede	0,02	Separazione meccanica	0,800	0,240		
Ag	Kg/100 Kg schede	0,028	Diss raff	1,129	0,339		
Sn	Kg/100 Kg schede	3,77	Diss raff	151	45		
Cu	Kg/100 Kg schede	7,01	Diss raff	280	84		
Cu	Kg/100 Kg schede	5,33	Diss raff			213	64
Cu	totale					494	148

Nota: Diss. Raff. Dissoluzione e raffinazione elettrolitica

2.4.4 Bilanci di massa Rifiuti intermedi

Questa strana categoria deriva dal fatto che alcuni flussi finali sono certamente rifiuti, altri certamente intermedi da collocare nel mercato che li può destinare a recupero, altri sono attualmente impossibili da classificare in quanto se pur potenzialmente destinabili a recupero, le impurezze, la non conoscenza approfondita del mercato e la mancanza di una sperimentazione consigliano di destinarli nella fascia *limbica* di rifiuti/intermedi

In particolare, nei rifiuti si notano quantità notevoli di lisciviato esausto finale della sub filiera 1 e della sub filiera 2 e le 'plastiche della sub filiera 2.

Tabella 2.4-4 Dati di sintesi dei rifiuti

		Sub filiera 1			Sub filiera 2				
Rifiuti	Provenienza				Min			Max	
		Kg/d	ton/y	m3/y	Kg/d	ton/y	m3/y	Kg/d	m3/y
Plastiche fini	filtrazione	108	32,4						
Plastiche deformate	vagliatura	52,4	15,72						
Lisciviato finale(1)	precip filtr	21300		6390					
Plastiche (2)	filtrazione				1524	457			
Lisciviato finale (2)	prec filtr				3719		1116	9949	2985

(1) Sub filiera 1; (2) sub filiera 2

Negli intermedi, incerti se da considerare tali o rifiuti si collocano in primis tutti gli elettroliti esausti di una elettrodeposizione le cui quantità sono molto elevate e preoccupanti se debbono essere classificati come rifiuti.

Tabella 2.4-5 Intermedi elettroliti esausti

Rifiuti Intermedi	Provenienza	Sub filiera 1		Sub filiera 2	
		l/d	m3/y	l/d	m3/y
elettrolita dopo deposito Ag	elettrodep	22	6		
elettrolita dopo deposito Sn	elettrodep	5243	1573		
elettrolita dopo deposito Cu sub 1	elettrodep	5517	1655		
elettrolita dopo deposito Cu sub 2	elettrodep			3458	1037

2.4.5 Bilanci termici;

I bilanci entalpici hanno il ruolo di individuare i reattori da supportare con una centrale frigorifera e la dimensione di quest'ultima al fine di controllare la reazione. La tabella di sintesi redatta sulla base dei risultati di laboratorio individua una centrale che deve dare supporto sia al comparto di dissoluzione dei reagenti concentrati che al comparto di produzione organizzato nella sub filiera 1 e 2.

Nonostante i calcoli siano stati effettuati con una temperatura di processo di 40°C finali la dimensione della centrale è sostanzialmente determinata dall'uso di NaOH al 99% o al 15%, i bilanci ed il controllo di processo fanno propendere per l'uso del NaOH al 15% demandano l'ottimizzazione della sua quantità e del volume del lisciviato esausto alla ottimizzazione dei reagenti di lisciviazione.

In tal modo la centrale ha una dimensione di 0,2 MWe ed i reattori da supportare sono limitati alla dissoluzione dell'HNO₃ fumante per la preparazione del reattivo da usare in produzione, al lisciviatore della sub filiera 1 e 2 ed ai precipitatori della sub filiera 1 e 2.

Tabella 2.4-6 Dimensione massima della centrale termica

Comparto dissoluzione

Globale	Fr/h	87876	87876
---------	------	-------	-------

Comparto reazione

Sub 1		NaOH scaglie	NaOH 15%
dissoluzione	Fr/h	356941	43446
precipitazione	Fr/h	313495	0
Sub 2			
dissoluzione	Fr/h	23598	23598
precipitazione	Fr/h	217275	34958
totale una linea	Fr/h	911309	102002
totale tre linee	Fr/h	2733926	306006

Potenzialità globale	Fr/h	2821802	393882
	MWfr	3,3	0,5
	MWe ass	1,3	0,2

2.4.6 ottimizzazione dei reagenti e dei rifiuti di reazione

Questa fase è fondamentale in quanto viene guidata dall'accoppiamento ai costi di gestione che individuano una situazione negativa finanziariamente se si adottano le quantità e le filiere risultanti dalle prove di laboratorio e la considerazione che anche i rifiuti intermedi sono, nella peggiore delle situazioni, da considerarsi rifiuti.

Le misure da prendere in considerazione sono le seguenti:

- 1 Ottimizzare i reagenti di lisciviazione;
- 2 Effettuare il trattamento delle emissioni gassose in modo di recuperare HNO₃ in purezza da destinare alla riduzione del HNO₃ acquistato;
- 3 Cambiare la sub filiera 2 sostituendo il metodo idro metallurgico con metodi fisici;
- 4 Considerare le slot e socket come prodotti in quanto hanno un mercato anche a con ricavi specifici limitati;
- 5 Eliminare la raffinazione per elettrodeposizione ;
- 6 Considerare un metodo di raffinazione del SnO₂ ad elevato grado di purezza in quanto ha un notevole mercato.

Tutte le ottimizzazioni sopra descritte permettono di ridurre sostanzialmente i lisciviati esausti finali e gli elettroliti esausti, grazie anche alla considerevole riduzione del NaOH al 15% necessaria.

2.4.7 Logistica e risparmio energetico

Le prime considerazioni sulla logistica dello stabilimento muovono dai seguenti numeri: i flussi sono costituiti da 5 tipologie di merci e determinano una movimentazione annua di 5600 t di materiali solidi o acquistati a peso (reagenti) e 13.600 m³/y di intermedi e rifiuti liquidi. Il traffico merci è globale ed è costituito sia dai flussi in ingresso che da quelli in uscita. Il movimento risultante di 6 mezzi al giorno è sostenibile per le normali lavorazioni.

mezzi 10 m ³	mezzi 10 ton	container 25t	tot	num/d
1365	203	142	1710	6

Per la localizzazione del centro molto importanti sono i seguenti fattori:

- vicino (raggio max 100 km) a consorzi per la raccolta e selezione dei RAEE o centri di transferenza con selezione di RAEE;

- vicino ad un porto commerciale interessato al traffico con la Cina;
- in modo che sia ben servito dall'autostrada e la strada di collegamento deve permettere il transito di mezzi in grado di trasportare container da 25-30 ton o cisterne da 30 ton/m³ di carico;
- vicino (raggio 100 km max) a piattaforme di trattamento rifiuti liquidi e solidi P e NP per smaltire (nella condizione peggiore tutti i lisciviati esausti e gli elettroliti).

L'area di interesse dovrebbe essere un'area industriale non degradata in termini di qualità dell'aria per facilitare la fase autorizzativa dello stabilimento e non deve essere un sito contaminato, la sua estensione di larga massima è computata in tre Ha, ma può benissimo essere ristretta, in tal caso potrebbero non esserci zone di sviluppo futuro per altre attività collaterali.

Ulteriori, se pur minori esigenze sono:

- è necessario avere l'allaccio alla rete di acqua idropotabile anche se i consumi previsti variano tra 50 e 100 m³/y;
- è necessario avere la disponibilità di acqua di pozzo in quanto i consumi annui si prevedono di circa 20.000 m³, eventuali correzioni si possono effettuare per addolcimento o DEMI;
- è necessario avere l'allaccio alla pubblica fognatura, meglio se di un consorzio industriale nel quale generalmente ci sono deroghe allo scarico più elevate rispetto reti di acque reflue urbane;
- Parte dell'area è destinata alla raccolta e stoccaggio delle acque di pioggia, cautelativamente l'acqua di prima pioggia è stimata in 15mm, comunque si deve avere la raccolta e stoccaggio di tutte le acque di pioggia per la verifica della qualità prima dello scarico.

Tabella 2.4-7 Bilancio idrico

sintesi acque		approvvigionamento	scarico diretto	scarico dopo trattamento
Idropotabile	m ³ /y	50	50	
Processo+ lavaggi	m ³ /y	20048		8000
Acque di prima pioggia (15 mm)	m ³ /y	15000		15000

Il risparmio energetico

La potenza totale installata dal centro di trattamento, compresa la centrale termica, è circa 500 KW principalmente impegnata nei reattori di processo e nei sistemi di sollevamento.

La centrale termica avrà la dimensione di 0,2 MWe. Pertanto vista la potenza totale assorbita, con contemporaneità di tutte le utenze di circa 500 kW, non esistono le condizioni di attuare un risparmio

energetico quale la produzione in situ di energia con gruppi di cogenerazione perché lo stabilimento non richiede calore.

Una possibilità di risparmiare energia è la produzione tramite impianto fotovoltaico da porre sui tetti del centro, comunque non si prevede una produzione maggiore dei 500 KWe; però è bene che questo aspetto vada curato in un secondo tempo, a stabilimento avviato; in fase di progettazione si possono prevedere solamente le predisposizioni a tetto dei pannelli.

2.4.8 Organizzazione delle lavorazioni

Una prima ipotesi dello schema a blocchi dell'impianto è rappresentato in Figura 2.4-1. Lo schema permette di chiarire l'organizzazione delle lavorazioni.

In particolare, le lavorazioni sono organizzate nel seguente modo:

- esistono cinque Comparti funzionali per l'impianto:
 - comparto O, la pesa; tutto ciò che entra ed esce dall'impianto passa per la pesa al fine di verificare le quantità;
 - comparto 1 è il comparto di deposito dei RAEE in ingresso e dei reagenti, in realtà nel comparto è incorporata la sezione denominata preparazione reagenti della quale si è già parlato nel cap. bilanci termici; ovvero tutti i reagenti concentrati che arrivano all'impianto vengono prima diluiti alla concentrazione alla quale vengono utilizzati ameno del HNO₃ 98% il quale viene immediatamente diluito al 68% e stoccato per economizzare i volumi del deposito;
 - comparto2 Linee di processo, in questo comparto si effettua il recupero dei metalli sino al prodotto finale da vendere, il comparto è organizzato in tre linee parallele, ciascuna suddivisa in due linee parallele costituite dalla sub filiera 1 e 2; il comparto ospita anche il recupero degli elettroliti dopo raffinazione dei metalli in quanto il processo di recupero è elettrochimico e per affinità di vasche e utenze non può essere locato altrove;
 - comparto 3 deposito intermedi di lavorazione, ospita temporaneamente i precipitati che debbono essere ulteriormente lavorati nella raffinazione;
 - comparto 4 deposito rifiuti ed intermedi, ospita temporaneamente i rifiuti con autonomia di tempo necessario per la periodicità dei carichi destinati allo smaltimento, poiché i rifiuti debbono essere mantenuti distinti ed hanno stato fisico liquido o solido saranno realizzate vasche e aie; il comparto ospita anche gli intermedi che debbono essere considerati rifiuti sino a che non si trovano, se si trovano, le condizioni per la loro purificazione quindi i metodi per recuperare prodotti;
 - comparto 5 deposito prodotti, è il comparto più facile che verrà dimensionato in rapporto alle quantità prodotte ed alla autonomia che si vuole avere.

- Esistono ulteriori settori/impianti quali utilities costituiti da:
 - Trattamento emissioni gassose destinato al trattamento centralizzato o localizzato per comparto delle emissioni in rapporto alla disposizione planimetrica degli impianti ed alla diversità di composizione ed alla loro compatibilità;
 - Centrale termica che deve fornire sostanzialmente frigorifici al processo nei comparti 1 e 2;
 - Uffici per curare le pratiche amministrative;
 - Spogliatoi per gli addetti;
 - Impianto/Rete antincendio in quanto esistono combustibili quali HNO₃ 98% ;
 - Sala quadri elettrici e cabina di trasformazione della media tensione;
 - Laguna stoccaggio acque di pioggia-prima pioggia;
 - Impianto di depurazione effluenti.

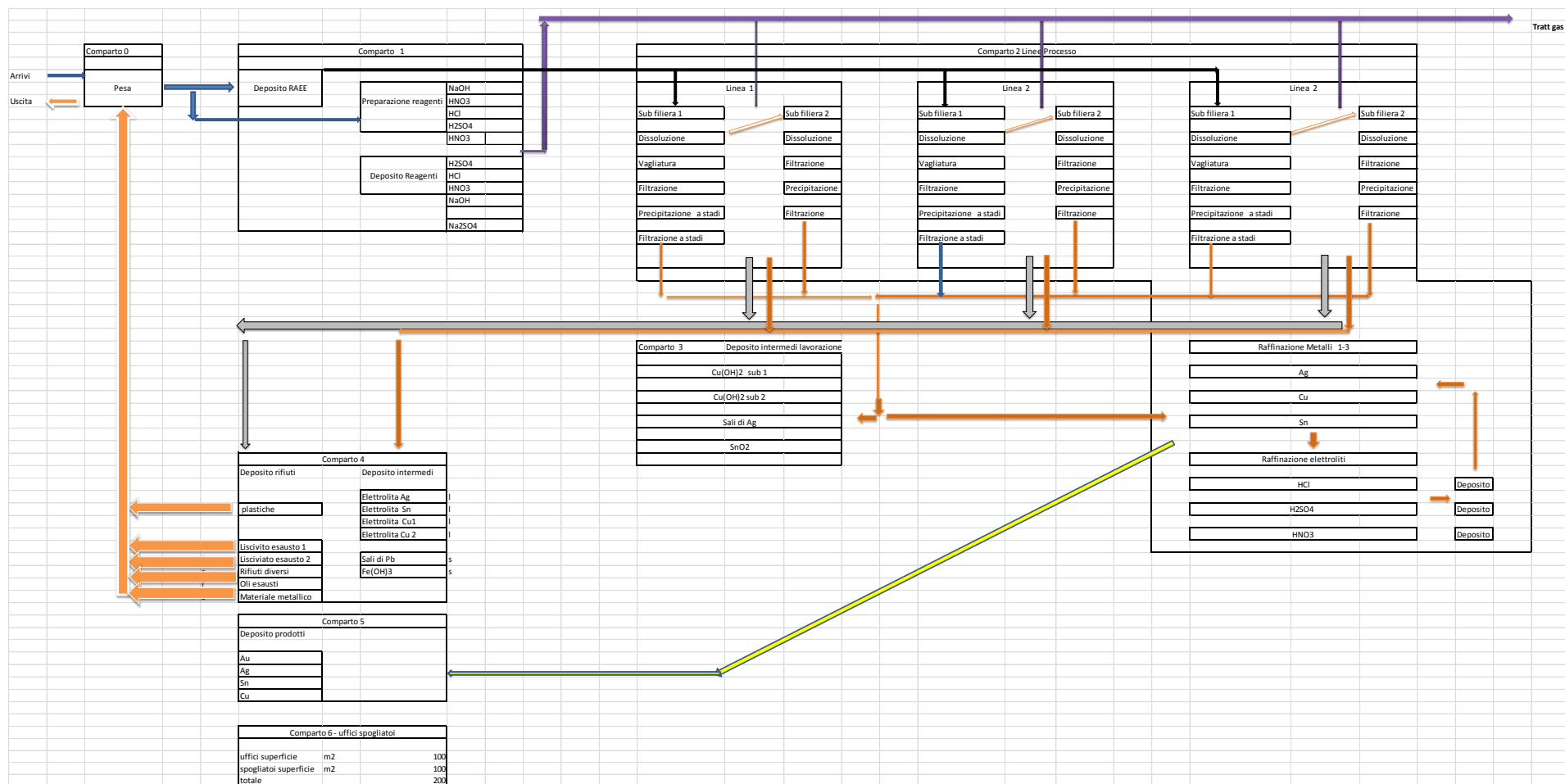
In base a quanto sopra l'organizzazione delle lavorazioni è la seguente:

1. Tutto il materiale (RAEE, Rifiuti, intermedi, ect.) viene pesato in ingresso e in uscita, la pesa è collegata allo SCADA di impianto per storicizzare i dati;
2. I reagenti in ingresso vengono temporaneamente ospitati in aree di *quarantena* il tempo necessario perché siano diluiti alla concentrazione in cui vengono utilizzati nei processi, a meno del HNO₃ al 68%, e stoccati;
3. Le lavorazioni sono costituite da sub filiera 1 e 2 in tre linee parallele, per motivi di sicurezza è bene organizzare un blocco da tre linee parallele di dissolutori 1 ed un blocco di dissolutori D2 in quanto entrambi debbono avere un ambiente confinato e tenuto sotto aspirazione con intercettazione e trattamento delle emissioni; quindi due blocchi, ciascuno composto da tre linee, di precipitatori tipo 1 e tipo 2;
4. Terminate le lisciviazioni D1 si effettua la separazione solido liquido ed il lisciviato si stocca temporaneamente in vasca-serbatoio intermedi dedicati;
5. Terminate le lisciviazioni in D2 si effettuano le separazioni solido liquido e si stocca temporaneamente in vasca-serbatoio intermedi, diversa dalla precedente;
6. Il lisciviato del D1 viene caricato nel reattore apposito, si procede con gli stadi di precipitazione e filtrazione; il lisciviato esausto viene inviato alla vasca-serbatoio di contenimento; i prodotti raccolti vengono inviati nelle vasche-dedicate; la filtrazione è attuata con filtri pressa che servono sia il blocco dei dissolutori che dei precipitatori del lisciviato;
7. L'operazione di cui al punto 6 si ripete per le tre linee parallele;
8. Il lisciviato del D2 viene caricato nel precipitatore apposito, si procede con l'unico stadio di precipitazione previsto, quindi si filtra; il lisciviato esausto viene inviato alla vasca-serbatoio dedicato, il precipitato accumulato temporaneamente nell'area dedicata.

9. L'operazione di cui al punto 8 si ripete per le tre linee parallele;
10. Il reparto di raffinazione necessita della dissoluzione dei materiali da trattare, quindi si effettua l'elettrodeposizione, terminata l'elettrodeposizione si raccoglie il metallo e si trasporta al deposito, l'elettrolita esausto passa al recupero nello stesso reparto o va in deposito temporaneo, per essere trattato esternamente, in apposite vasche se rifiuto.

L'organizzazione delle lavorazioni comporta l'occupazione di 8 persone con i ruoli distinti secondo la seguente tabella in cui il trasporto dall'esterno e verso l'esterno sono a carico di ditte terze.

Figura 2.4-1 Lay out stabilimento e movimentazione dei flussi



2.4.9 Costi di realizzazione

I costi di realizzazione sono stati calcolati di larga massima secondo i risultati delle prove di laboratorio, pertanto non risentono delle ottimizzazioni dei reagenti esposte e dell'eventuale recupero dei lisciviati esausti e degli elettroliti usati.

Tutti i costi non considerano il valore dell'area in quanto ha prezzi variabili in rapporto alla sua collocazione topografica e geografica, inoltre deve essere condivisa l'estensione in rapporto alla disponibilità di zone di espansione futura.

L'impianto è stato concepito come impianto industriale in cui ogni utenza elettromeccanica ha la riserva e tutto l'impianto ha un elevato grado di automazione per ridurre al minimo la manodopera ed avere la massima sicurezza degli addetti.

L'investimento ha un importo lavori di 7,8 M€ ed un quadro economico di 9,22 M€

2.4.10 Costi operativi

Nei costi operativi sono compresi le voci:

- Personale;
- Energia Elettrica;
- Acquisto RAEE (PCB);
- Smaltimento rifiuti;
- Acque approvvigionamento;
- Acque reflue tariffa per scarico in rete fognaria;
- Manutenzioni ordinarie (m.o. pari al 3% dell'investimento);
- Manutenzioni straordinarie (m.s. pari al 3% annuo dell'intero impianto).

I costi operativi che risultano dall'intera **analisi sono superiori** all'ammontare dei ricavi, per cui al fine di rendere redditivo l'investimento debbono essere prese in considerazione tutte le ottimizzazioni proposte anche in virtù del fatto che analisi di dettaglio suffragano il cambiamento della sub filiera 2 ed una diversa raffinazione del SnO₂.

2.4.11 Referenze

- [1] Masi M., Matlab – Politecnico Milano, Final report, Milano January 2012
- [2] Alibaba.com 16 maggio 2015
- [3] J.P. Malhado et al., "Study of Reversible Gas Phase Reaction: An Integrated Physical Chemistry Project", Chem. Educator 2004, 9, 32-38.
- [4] J. Kurokka, "Removal of Nitrogen Oxides from Flue Gas in a Packed Column" Environment Protection Engineering, 2011, vol. 37, No. 1.
- [5] <http://www.h2o2.com/industrial/applications.aspx?pid=101&name=Nitrogen-Oxides-Abatement>
- [6] Japanese Patent 4815766 to Kanto Denka, Kogyo Co., Ltd. "N-Oxide Removal From Exhaust Gas," February 18, 1973.
- [7] Japanese Patent 8083-069 to T. Ozawa, "Absorbing Nitrogen Oxides From Exhaust Gases," November 6, 1973.
- [8] Dimov V. et al. "Tnf. Zasc Atm.", 1986 (2), 131 (in Czech).
- [9] Andrea Mecucci and Keith Scott, "Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards", J Chem. Technol Biotechnol 77: 449-457, 2002
- [10] August Klein-Schmidt, "Monatsh.", 1918, 39, (149-178).
- [11] Jung Lee et al., "Selective recovery of Sn from copper alloy dross and its heat-treatment for the synthesis of SnO₂", 9th Int. Conf. on Fracture & Strength of Solids, June 9-13 2013, Jeju Korea.
- [12] <http://coasty.com/it/itmetastannic.html>
- [13] <http://www.keelingwalker.co.uk/catalog/product/view/id/14/category/3/?tab=details>
- [14] <http://coasty.com/it/ittinoxide.html>
- [15] http://www.internationaltin.com/it/schede_sicurezza/SDS_TINOX50_REACH_ita.pdf
- [16] <http://italian.alibaba.com/trade/search?SearchText=ossido+di+stagno+sno2&selectedTab=products>

3 Macro obiettivo B

Valuta la scalabilità a livello industriale del processo idro metallurgico per il recupero di elementi pregiati da schede elettroniche brevettato da ENEA

Per conseguire l'obiettivo vengono affrontati i seguenti punti:

- Definizione dei dati a base progetto;
- Definizione delle filiere di processo, accettazione delle modifiche;
- Schema a blocchi dell'intero stabilimento;
- Reattori serbatoi ed impianti necessari;
- Opere in cemento armato;
- Opere a corredo per l'esecuzione delle lavorazioni;
- L'impianto elettrico;
- Aree organizzate;
- Disposizione planimetrica delle opere ed impianti;
- Bilancio di massa;
- Bilanci di energia;
- Sistemi di controllo dei processi e della produzione;
- Trattamento emissioni gassose.

Che hanno permesso di eseguire: l'Analisi finanziaria dell'impianto industriale e definire gli Accertamenti sperimentali a conferma della validità delle scelte operate.

3.1 Sintesi dei dati a base progetto

Come già stabilito lo stabilimento avrà la dimensione per trattare 1200 t/anno di schede elettroniche con provenienza da PC o telefoni cellulari.

3.2 Sintesi delle filiere di processo

3.2.1 Sub filiera 1

La sub filiera 1 rimane invariata a meno della lavorazione dello Stagno che subisce le seguenti modifiche:

- Viene eliminata la fase di dissoluzione ed elettrodeposizione della miscela SnO_2 H_2SnO_3 per quanto emerso circa la parziale solubilizzazione in HCl;
- Le fasi sopra indicate vengono sostituite con la classificazione idraulica per la separazione delle plastiche fini, quindi si procede all'essiccamento e calcinazione; la purezza del 97-98% del prodotto finale ne assicurerà la vendita diretta.
- Raffinazione elettrochimica dei Sali di Ag sostituita dalla Cementazione per il recupero di Ag metallico.

3.2.2 Sub filiera 2

La sub filiera 2 viene sostituita integralmente in base a quanto emerso sull'analisi dei costi di gestione in comparazione con i ricavi, vengono inoltre aggiunti alcuni pretrattamenti (lavaggio, essiccazione e vagliatura del materiale) finalizzati alla preparazione delle schede per essere lavorate e per recuperare le slot e socket che hanno un valore di mercato. Le modifiche sostanziali sono:

- Vengono eliminate le fasi di dissoluzione, precipitazione e raffinazione elettrochimica del rame;
- Vengono inserite le fasi di triturazione, vagliatura e separazione pneumatica- balistica.

3.3 Schema a blocchi dell'intero stabilimento

Prima di dimensionare i reattori, i serbatoi e gli impianti è importante definire lo schema a blocchi dello stabilimento al fine di comprendere l'organizzazione generale e la movimentazione dei flussi.

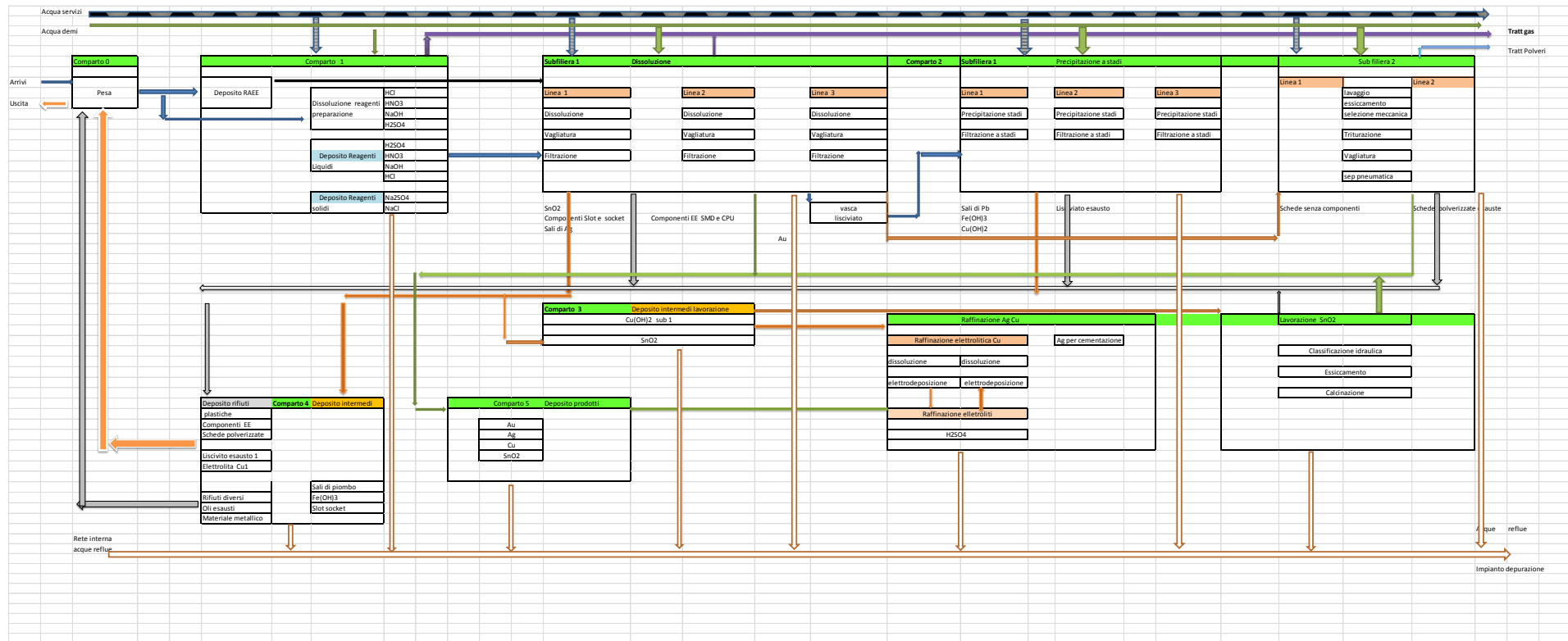
3.3.1 Organizzazione dello stabilimento – I comparti

L'impianto è organizzato in sette comparti numerati da 0 a 6 a cui si debbono aggiungere gli *impianti a corredo* necessari per il funzionamento dei comparti. L'esigenza di creare comparti deriva dalla procedura AIA-VIA che lo stabilimento dovrà ottenere prima della costruzione. Secondo esperienza in piattaforme di trattamento rifiuti liquidi P (pericolosi) ed NP (non pericolosi), e secondo le BAT è bene realizzare zone omogenee per classificazione e contenuti (rifiuti, intermedi, processi e prodotti) al fine di non generare confusione, quindi per la sicurezza degli addetti e la riduzione dei rischi di eventi accidentali, nonché per permetterne l'identificazione immediata del contenuto.

Pertanto ogni comparto e sub comparto dovrà essere organizzato in aree distinte ed omogenee (i.e. deposito liquidi, deposito solidi, linee o filiere parallele di reattori che eseguono lo stesso processo, etc..)

Pertanto lo schema a blocchi dell'intero stabilimento risulta modificato come nella figura allegata.

Figura 3.3-1 Schema a blocchi dello stabilimento

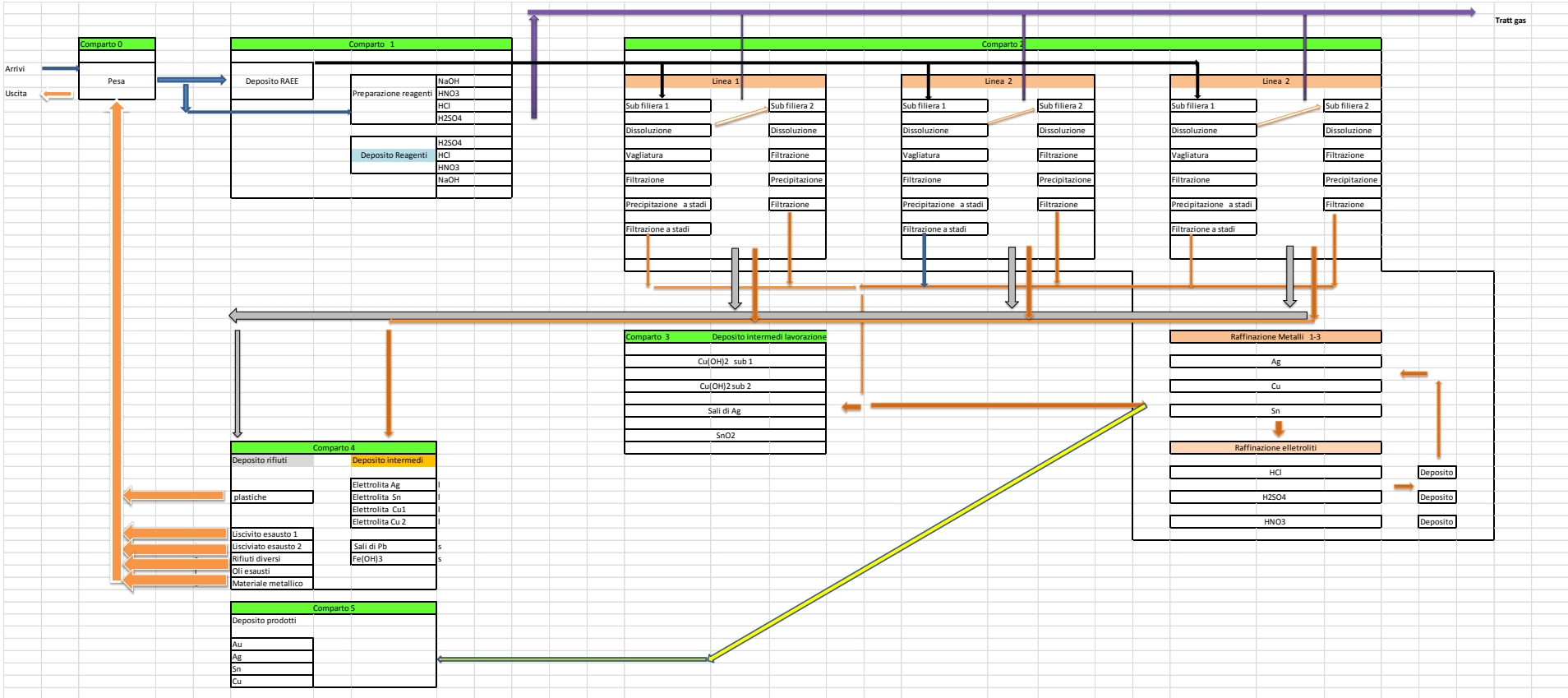


3.3.2 La movimentazione dei flussi

I flussi in gioco sono costituiti dai reagenti, i RAEE, gli intermedi di reazione, i rifiuti liquidi e solidi, i prodotti.

Nella Figura 3.3-2 si rappresenta la movimentazione dei flussi dei reagenti intermedi, rifiuti e prodotti.

Figura 3.3-2 Schema a blocchi con i principali flussi



3.4 Reattori, serbatoi e impianti necessari

I reattori, i serbatoi e gli impianti vengono decisi sulla base del layout di comparto che viene presentato congiuntamente al loro dimensionamento.

I punti di interesse sono il lisciviatore ed il precipitatore della sub filiera 1.

Per quanto attiene il lisciviatore si presentano due soluzioni di reattore con camicia di raffreddamento e ricircolo del reagente. Il primo per estrazione periodica dei componenti, il secondo lasciando i componenti all'interno. Le alternative dovranno comunque essere sperimentate nell'impianto pilota in allestimento.

Per quanto attiene il precipitatore la soluzione adottata è unica, ovvero l'aggiustamento del pH con NaOH e la miscelazione classica con mezzi meccanici.

Un'ultima strategia progettuale adottata sull'intero impianto è che per economizzare gli investimenti ed installare macchine industriali anche se di materiali particolari, quando i reattori hanno tempi di reazione elevati si sviluppano in tre linee parallele, quando gli impianti interessati hanno tempi di lavorazione brevi si realizzano in linea unica per acquistare macchine automatiche ed industriali.

3.5 Opere a corredo -Impianto di depurazione

L'impianto di depurazione non può essere pensato nella sua forma migliore se non si conoscono le analisi di caratterizzazione delle acque reflue, pertanto viene proposto un impianto classico per questo settore il quale effettua l'accumulo in due vasche di equalizzazione delle acque di processo ed eventuale correzione di pH in quanto queste sono prevedibilmente acide.

Un successivo stadio chimico fisico di precipitazione dei metalli pesanti a pH controllato e con aggiunta di Na₂S, polielettrolita etcc. dovrebbe permettere la formazione di fanghi chimici nel chiariflocculatore.

I fanghi intercettati ed accumulati in un ispessitore statico, vengono periodicamente disidratati in una delle filtro presse del reparto di produzione utilizzate per il Sali di piombo o Fe(OH)₃.

L'impianto è dimensionato per 15 m³/h anche se alcuni reparti (i.e. filtrazione su telo) utilizzano macchine industriali che hanno portata superiore a quella di progetto. Tutti i reattivi saranno utilizzati direttamente con le cisterne da 1m³ con relativa pompa fornite con la consegna del reagente.

Tabella 3.5-1 Impianti per impianto di depurazione

ITEM			LUNG/(diam)m	LARGH	H	superficie	volume	Portata tratt	Potenza
			m	m	m	m ²	m ³	m ³ /h	Kwe
VEQ1	vasca equalizzazione 1	1	5	5	4	25	100		
VEQ1-P1	Pompa rilancio	1							2

VEQ2	vasca equalizzazione2	1		5	5	4	25	100		
VEQ2-P1	Pompa rilancio	1								2
VFM	Vasca flash mixing	1		2	2	4	4	16		
VFM-M	Miscelatore	1								1,5
VCF	Vasca chiariflocculazione	1		3	3	4	9	36		
VCF-M	Miscelatore	1								1,5
CFL	Chiariflocculatore	1	(8)			4	50,24	200,96	15	
CFL-PF	pozzo fanghi	1		1	1	4				
CFLPf1	pompa estrazione fanghi	1							15	2
DEP-VF	Ispess statico fanghi	1				3	3,14	9,42		
CFL-Pf2	pompa fanghi	1								2
FTE	filtrazione su tessuto	1							50	8
PZR	pozzo di rilancio	1					1			
PZR-P	pompa ril. scambio ionico	1								2
FRSI	filtro resine a scambio ionico	1							15	
FIE-DEMI	Fabbri.to imp. Elettr. demi			4	6	3,8	24	91,2		

3.6 Opere a corredo - Centrale frigorifera

Le centrale frigorifera, come dettagliato nei bilanci entalpici, deve servire il dissolutore D1 (in tre linee parallele) della sub-filiera 1. La potenza frigorifera, a garanzia di sicurezza è calcolata in circa 300.000 KCal/h. Per lo scopo è stato scelto un gruppo frigorifero raffreddato ad aria con potenza installata di kW 120 ed assorbita di kW 102. Munito di pompe di rilancio ai reattori muniti di camera di raffreddamento esterna.

La localizzazione è in zona baricentrica tra i due punti di utilizzo Fabbri.to dissoluzione e Comparto 2 Sub filiera 1 dissoluzione per minimizzare le spese degli impianti di raccordo.

3.7 Opere a corredo - L'impianto elettrico e di telecontrollo

3.7.1 Architettura dell'impianto elettrico

Si prevede la realizzazione di un nuovo impianto elettrico a servizio del nuovo impianto di potenza massima installata pari a circa 490KW e potenza massima assorbita stimata pari a circa 415KW considerando un fattore di contemporaneità pari a 1.

L'impianto elettrico verrà dimensionato per una potenza massima di esercizio pari a circa 650KW, garantendo un margine di potenza di circa 245KW per eventuali ampliamenti futuri.

A confine in ingresso impianto verrà realizzata una cabina in moduli prefabbricati, denominata MT. Tale cabina sarà suddivisa in tre ambienti, LOCALE ENEL con accesso dall'esterno dell'impianto, LOCALE MISURE con doppio accesso sia dall'esterno che dall'interno dell'impianto, LOCALE UTENTE con accesso dall'interno dell'impianto, tutti provvisti di impianto elettrico ed estrattore d'aria eolico omologato ENEL.

Tutti gli scomparti di media tensione saranno dotati di idonei blocchi di sicurezza, nonché le apparecchiature elettroniche saranno dotate di alimentazione da gruppo di continuità UPS da 2KVA previsto in cabina.

All'esterno della cabina MT e del nuovo locale quadri elettrici, saranno presenti dei pulsanti di emergenza con vetro a rottura a pressione per eventuale necessità di apertura dei circuiti di alimentazione principale in cabina MT.

Il gruppo elettrogeno previsto avrà una potenza di 630KVA in modo tale da garantire l'alimentazione di emergenza in caso di assenza ENEL per l'intera potenza dell'impianto.

L'architettura dei quadri di Bassa Tensione è stata realizzata tenendo presente la massima possibilità di continuità di esercizio in condizioni di eventuali guasti, in maniera tale da non provocare la messa fuori servizio dell'impianto.

Infatti il quadro di potenza alimenta e protegge indipendentemente con interruttori automatici magnetotermici differenziali diversi quadri MCC e quadri locali forniti con le elettromeccaniche previste.

Le canalizzazioni, tubazioni in campo in corrispondenza delle vasche, dei pozzi e delle elettromeccaniche, saranno realizzate in acciaio INOX AISI 304.

Anche le canalizzazioni interne ai locali verranno realizzate in acciaio INOX AISI 304, così come le tubazioni, guaine e scatole di derivazione.

La distribuzione all'esterno sarà realizzata anche mediante l'interro di tubo flessibile di idonea sezione, a doppia parete corrugato esternamente e liscio internamente, in polietilene ad alta densità, ad elevata resistenza chimica alle sostanze acide e basiche, idrocarburi, detersivi, infiammabili ed acqua, con resistenza allo schiacciamento $\geq 750N$. e pozzetti di idonea dimensione atte a ricevere il numero di polifore assegnato. Per l'infilaggio dei cavi si dovranno prevedere adeguati pozzetti sulle tubazioni interrate.

Il nuovi Quadri MT e BT e le nuove utenze saranno protette adeguatamente contro i contatti indiretti dalla protezione magnetotermica differenziale posta a monte su Quadro Q.PC a cui farà capo il PE del nuovo impianto. L'impianto di terra sarà del tipo TN-S.

Tutte le parti metalliche dei quadri MT e BT, e delle apparecchiature elettromeccaniche ed elettroniche dovranno essere connesse alla rete di messa a terra unica generale d'impianto con bandella in rame opportunamente sagomata e bulloneria.

Il nodo equipotenziale del quadro Generale verrà connesso alla rete di terra con cavo di rame di sezione adeguata e dimensionata nel rispetto delle normative.

Tutti i cavi di terra attestati nel nodo equipotenziale dovranno essere individuabili con apposite targhette indelebili.

3.7.2 Architettura del sistema di telecontrollo

L'architettura del sistema di gestione dell'impianto sarà basato su un controllore a logica programmabile (PLC) del tipo a schede modulari fissate su telaio rack o su bus, con ampliamento attraverso l'integrazione di ulteriori schede e rack di estensione.

Per il comando e controllo delle nuove opere previste c/o verrà considerato un nuovo quadro di interfaccia e telecontrollo denominato QTLC posto all'interno della palazzina servizi.

Al quadro interfaccia e telecontrollo QTLC saranno inviati tutti i segnali I/O digitali provenienti dalle varie sezioni dell'impianto:

- dalla cabina elettrica MT;
- dal quadro di potenza generale Power Center;
- dai quadri QMCC di progetto posizionati come riportato sopra;
- dai segnali delle utenze del processo e/o delle altre utenze generali dotate di quadro a bordo macchina;
- dalle strumentazioni di processo.

Il quadro QTLC sarà poi collegato in rete al PC FISSO di supervisione previsto sempre all'interno della palazzina servizi.

Dal quadro QTLC si prevede di collegare via profibus tutte le eventuali apparecchiature previste, quali inverter, softstart, analizzatori, UPS, eccetera.

Il sistema PLC sarà di tipo aperto e permette ampliamenti in ogni direzione.

Il sistema di supervisione installato sul PC FISSO collegato direttamente con il PLC a mezzo di una rete Ethernet TCP/IP interna, asservirà le funzioni di telecontrollo locale con possibile reinstallazione remota delle stesse pagine video in esso implementate.

L'acquisizione dal campo avverrà attraverso segnali sia di tipo digitale ed analogico collegati al PLC con contatti n.a. o n.c. liberi da potenziale, avendo cura di realizzare sistemi del tipo hard-wired (a sicurezza positiva) per tutte quelle segnalazioni o consensi necessari ai fini della sicurezza di funzionamento dell'impianto.

Tutte le misure provenienti dal campo saranno del tipo normalizzato current loop 4-20 mA separati galvanicamente dai restanti circuiti; verrà adottato lo stesso tipo di segnale per le regolazioni dirette verso il campo, le quali saranno anch'esse a corrente impressa 4-20 mA.

Il PLC conterrà tutte le sequenze di automazione previste per il funzionamento del depuratore ed in esso saranno implementate le logiche funzionali che saranno definite in fase di cantierizzazione con il committente e la D.L.

Il sistema di automazione sarà quindi attivo e permetterà attraverso le logiche in esso implementato il funzionamento automatico di tutte le utenze previste in impianto quando inserite in automatico sul quadro locale nonché le possibilità di attivare le varie utenze a mezzo le pagine grafiche implementate sul sistema di supervisione.

Oltre la visualizzazione grafica, il software dovrà prevedere la gestione degli allarmi, della protezione per mezzo di password, dei trend, dei report, ecc...

In caso di qualunque anomalia al sistema di automazione, per tutte le utenze sarà necessario l'intervento in impianto di un operatore che commuti in modalità di MANUALE le utenze desiderate.

3.8 Opere in c.a.

Sotto questa voce vanno i fabbricati industriali ed uffici che comunque utilizzeranno strutture prefabbricate, salvo alcune parti del fabbricato prodotti. Nell'elenco sotto riportato sono state aggiunte le vasche gettate in opera destinate ai rifiuti liquidi e quelle dell'impianto di depurazione.

Tabella 3.8-1 Opere in c.a.

		volume
Comparto		
Comparto 1	Vasche dissoluzione	532
	Magazzino Reagenti	399
	fabbricato deposito PCB	1800
Comparto 4	Vasca lisciviato esausto	280
	vasca elettrolita Cu	36
Comparto 5	Deposito prodotti	365
Comparto 6	Uffici	360
Comparto 2	Fabbricato sub filiera 2	1140
	Fabbricato Raffinazione SnO2	1140
	Fabbricato Raffinazione Cu	1140
Opere a corredo	Impianto depurazione	
	vasca equalizzazione 1	100
	vasca equalizzazione2	100
	Vasca flash mixing	16
	Vasca chiariflocculazione	36
	Chiariflocculatore	201
	impianti elettrici eDEMI	

3.9 Aree organizzate

Le aree organizzate debbono intendersi quelle in cui si creano depositi all'aperto, non rientrano in questa categoria i fabbricati già elencati come opere in cemento armato.

Nella Tabella 3.9-1 si elencano oltre alle aree descritte anche quelle che servono alle opere a corredo. In particolare le opere a corredo che vengono posizionate in aree attrezzate sono il demineralizzatore e la

centrale frigorifera ed il trattamento emissioni gas, tra le tre quello che occupa un'area significativa è il trattamento emissioni.

Tabella 3.9-1 Aree organizzate

Comparto	ITEM		lunghe	largh	altezza	superficie	volume
			m	m	m	m2	m3
C1	AREA1	deposito reagenti	22	7,6		167,2	
C3	AREA-INTERMEDI		8	16		128	
C4	AREA-DEPOSITO	Deposito rifiuti solidi	8	20	6	160	
	V1-2LE	Vasca lisciviato esausto	8	10	3,5	80	280
	V1ECu	vasca elettrolita Cu	4	3	3	12	36
	AREA intermedi	area intermedi solidi	8	21		168	
C2	AREA Sub fil. 1 D1 e PRE	Comparto 2 Linee di processo	6	66		400	
	AREA sub fil. 1 PRE	Comparto 2 Linee di processo	6	66		400	
OC	DEMI	Demineralizzatore	2	4		8	
	TRATEG	Trattamento emissioni gas				61	
	CEFR	Centrale frigorifera	4	5		20	

C comparto

OC opere a corredo

3.10 Disposizione planimetrica delle opere ed impianti

Le opere e gli impianti hanno una disposizione planimetrica riassunta nell'**Errore. L'origine riferimento non stata trovata.**, l'occupazione del suolo ha i dati riassunti in Tabella 3.10-1.

In particolare lo stabilimento occupa un'area di circa 2,1 ettari, dei quali:

- 12000 m2 aree verdi per potenziali sviluppi futuri (56%);
- Aree di pertinenza dei comparti 1354 m2 (6,4%);
- Superfici coperte 2067 m2 (9,7%);
- Superficie carrabile (5800 m2 (27%).

Tabella 3.10-1 Occupazione del suolo

SUPERFICIE TOTALE	m2	21313	%	100
perimetro esterno	m	654		
aree di pertinenza ai vari comparti(rettangoli verdi)	m2	1354	%	6,4
area impianto di depurazione	m2	521		
aree verdi	m2	12012	%	56,4
superficie coperte	m2	2067	%	9,7

superficie pesa	m2	49	%	0,2
superficie carrabile	m2	5831	%	27,4

Qualora si debbano avere ulteriori riduzioni di costo per l'acquisto dell'area è possibile ridurre le aree verdi con una disposizione planimetrica delle opere leggermente diversa dall'attuale, in questo caso però si rischia di progettare un sistema chiuso. La decisione verrà presa in rapporto al costo specifico dell'area.

3.11 Bilanci di massa

I bilanci di massa nello stato di progetto risentono sia dei cambiamenti di filiera che delle ottimizzazioni nell'uso dei reagenti. Nel seguito vengono sintetizzati i risultati finali organizzati a due livelli: i fattori unitari di produzione e/o consumo parametrizzati su 100 Kg di schede lavorate; le quantità coinvolte nel centro di trattamento.

3.11.1 Sub filiera 1

La sub-filiera 1 subisce una modifica definita ibrida e costituita dal rapporto volume peso schede di 2,2 a 1, quindi il riutilizzo del lisciviato per il trattamento di una seconda partita di schede. Ovviamente questo permette di ridurre l'HNO₃ in eccesso e si produce una quantità di lisciviato pari a 84 l/100 Kg schede.

Il processo di precipitazione è invariato cambiano solamente i reagenti impiegati ed il valore del lisciviato esausto prodotto. I reagenti consumati sono parametrizzati su 100 Kg di schede ed ammontano a :

Solfati	Kg/100Kg Schede	11,5
NaOH 15% tot	l/100Kg schede	188

Gli intermedi intesi come precipitato raccolto su base umida e secca sono indicati nella tabella seguente. Il lisciviato finale esausto ammonta a 375 litri per 100 Kg di schede.

Intermedio	SnO ₂	Kg SnO ₂ /100 Kg schede	4,94	base umida	8,98	TS%	55
Intermedio	Sali di Pb	Kg sali di Pb/100 Kg schede	1,96	base umida	2,30	TS%	85
Intermedio	Sali di Ag	Kg Sali di Ag/100Kgschede	0,039	base umida	0,097	TS%	40
Intermedio	Fe(OH) ₃	KgFe(OH) ₃ /100Kgschede	1,265	base umida	4,14	TS%	31
Intermedio	Cu(OH) ₂	Kg Cu(OH) ₂ /100Kgschede	20,70	base umida	113,60	TS%	18

Rifiuto	Lisciviato finale	l/100Kgschede	375
---------	-------------------	---------------	-----

Processo di dissoluzione purificazione elettrolitica

Il processo di purificazione elettrolitica riguarda solamente il Cu(OH)₂ ottenuto nel precipitatore.

3.11.2 Bilancio di massa sub filiera 1 Impianto di trattamento

I dati del bilancio di massa della sub filiera 1 vengono tradotti in quantità industriali calcolate per la dimensione del centro di trattamento. I dati che seguono sono globali pertanto debbono essere divisi per il numero delle linee parallele.

Reagenti

Per quanto concerne i reagenti si mantiene la decisione di acquistare reagenti concentrati per economizzare sui costi di acquisto e trasporto a meno del HNO₃ al 98%. L'indagine iniziale dei potenziali fornitori è stata estesa al mercato nazionale da cui è emersa la disponibilità a prezzi convenienti se considerati comprensivi di noli e trasporto.

I costi di fornitura ed i quantitativi minimi di ordine sono riportati in Tabella 3.11-1, sulla base dei quali è stato redatta la valutazione finanziaria dell'investimento.

Tabella 3.11-1 Reagenti presenti sul mercato nazionale e costi unitari franco Lazio

Tipo flusso	Ordine	Quant. Prod. Commerc.	€/ton	€/y
	t	t/y		
HNO ₃ 68%	28	921	243	223743
Na ₂ SO ₄ 99%	25	141	208	29287
NaOH 99%	25	397	515	204690
H ₂ SO ₄ 98%	28	156	172	26785
H ₂ O ₂ 30%	28	198	235	46475

La Tabella 3.11-2 presenta le quantità impiegate giornalmente per processare 4 ton di PCB da RAEE,

Tabella 3.11-2 Sub filiera 1 -Quantitativi di reagenti consumati giornalmente

			l/d	Kg/d
HNO ₃ 30%	l/1000Kg schede	1781	7125	
Na ₂ SO ₄	Kg/100 Kg Schede	11,5		460
NaOH 15% tot	l/100Kg Schede	188	7519	
H ₂ SO ₄ 1M	KgH ₂ SO ₄ 1M/100 Kg schede	139	5256	5572

Per la preparazione dei reagenti gli impianti necessari sono di due tipi:

1. Impianti per la dissoluzione del reagente concentrato;
2. Depositi per lo stoccaggio del reagente concentrato e diluito al fine di avere una autonomia pari o superiore ai tempi di reintegro del reagente.

Intermedi

In questo paragrafo gli intermedi vengono distinti per operazione o processo unitario al fine di fornire i dati per dimensionare le opere a corredo per il loro stoccaggio, deposito, trasporto interno allo stabilimento, per questo i quantitativi vengono distinti su base annua e giornaliera.

Nella tabella di sintesi sottostante non si rappresentano i Sali dei metalli da recuperare che, presenti nel lisciviato, sono soggetti a successiva precipitazione, la loro gestione è la stessa del lisciviato. Le quantità di fanghi recuperati ed indicate in Tabella 3.11-3 sono tutte riferite al fango tal quale.

Tabella 3.11-3 Gli intermedi della sub filiera 1

Intermedio	u.m.	valore	s.f.	Kg/d	ton/y
Lisciviazione					
Schede prive di componenti	Kg/100Kg schede	44,04	Sol. secc	1762	528
NO2	Kg/100Kg schede	13,38	gas	535	161
Vagliatura					
Componenti EE SMD e CPU	Kg/100Kg schede	21,42	Sol. secc	857	257
Componenti Slot e socket	Kg/100Kg schede	14,22	Sol. secc	569	171
filtrazione					
SnO2 (recuperato filtrazione)	Kg/100Kg schede	8,98	fango	359	108
Precipitazione + filtrazione					
Sali di Pb	Kgsali Pb/100 Kg schede	2,30	fango	92	28
Sali di Ag	Kg Sali Ag/100Kgschede	0,097	fango	3,87	1,16
Fe(OH)3	KgFe(OH)3/100Kgschede	4,14	fango	166	50
Cu(OH)2	Kg Cu(OH)2/100Kgschede	113,62	fango	4545	1363

s.f stato fisico

Le osservazioni che si possono trarre sono le seguenti:

- L'NO2 è considerato un intermedio perché verrà utilizzato per il recupero di HNO3;
- Le componenti Elettriche ed elettroniche, se pur non sono state oggetto di prove di recupero, possono essere considerate un intermedio per gli elementi che contengono anche se la convenienza economica del recupero di massa non è nota;
- Le componenti slot e socket **sono plastiche rivendibili** in quanto si mantengono inalterate nelle caratteristiche per questo sono sia un intermedio che un prodotto;
- Il PbSO4 viene considerato un intermedio perché il recupero di Pb non è pagante, deve però essere collocato anche se a beneficio zero; certamente la quantità di 273 ton per anno ed il contenuto in secco (85%) sono interessanti per il recupero del Pb per via pirolitica esterna allo stabilimento;
- Fe(OH)3 costituisce un caso analogo al PbSO4 con la differenza che Fe(OH)3 è in piccole quantità e su base umida ha un contenuto in secco buono (31%);

- In previsione del fatto che Sali di Pb, Fe(OH)₃, Sali di Ag, Cu(OH)₂ potrebbero essere raffinati o smaltiti periodicamente si riportano le quantità su base umida al fine di prevedere adeguato stoccaggio.
- Le opere a corredo necessarie sono indicate nella Tabella 3.11-4.

Tabella 3.11-4 Le opere a corredo per gli intermedi della sub filiera 1

Tipo	Stato fisico	Destino	Kg/d	Utilities	Time
Schede prive di componenti	ss	lavorate in sub filiera 2	1762	deposito temporaneo	Max 7d
NO ₂		fumi recuperabili nel trattamento	535	recupero nel tratt.	riutilizzo
Componenti EE SMD e CPU	ss	lavorare ulteriormente o collocare	857	deposito temporaneo	max 30d
Componenti Slot e socket	ss	collocare	569	deposito temporaneo	Max 30d
SnO ₂ (recuperato filtrazione)	f	lavorato in class. draulica, etc.	359	deposito temporaneo	Max 7d
Sali di Pb**	f	da collocare	920	deposito temporaneo	Max 30d
Sali di Ag	f	da raffinare	3,9	stoccaggio potenziale	Max 30d
Fe(OH) ₃	f	da collocare o smaltire	166	stoccaggio potenziale	Mx 30d
Cu(OH) ₂	f	da raffinare	4545	stoccaggio potenziale	Max 7d

Prodotti finali

I prodotti finali sono costituiti da Au, Ag e Cu. I quantitativi calcolati derivano dalle prove di laboratorio e dalla supposta dissoluzione e raffinazione per via elettrolitica, che rimane da indagare a conferma delle percentuali di recupero di Ag e Cu. Lo Sn viene recuperato come SnO₂. Tali prodotti possono essere integrati con altri attualmente elencati nella classe di intermedi nella misura in cui si individua che esiste un mercato.

Tabella 3.11-5 Prodotti ottenuti

Prodotto	Provenienza	Sub filiera 1		Sub filiera 2	
		Kg/d	ton/y	Kg/d	ton/y
Au	Vagliatura	0,800	0,240		
Ag	Dissoluzione raffinazione	1,129	0,339		
SnO ₂	class idraul essicc. calcinazione	198	59		
Cu	Diss raff elettrochimica	280	84		
Cu	separazione balistica			159	48
Cu totale				440	132
Slot e socket		569	171		

Rifiuti intermedi e rifiuti

Questa speciale categoria è costituita dai rifiuti certi da inviare a smaltimento e da altri componenti che possono essere intermedi se si individuano le condizioni e la convenienza per il recupero, altrimenti sono rifiuti da smaltire.

Per quanto concerne i rifiuti questi sono costituiti dalle **plastiche fini** e deformate e dal **lisciviato esausto**.

Per questo ultimo possono e debbono essere trovate soluzioni per evitarne lo smaltimento.

Tabella 3.11-6 Dati di sintesi dei rifiuti

Rifiuti	u.m.	Valore	Provenienza	Sub filiera 1		
				min	Kg/d	ton/y
Plastiche fini	Kg/100Kg schede	2,7	filtrazione		108	32,4
Plastiche deformate	Kg/100Kg schede	1,3	vagliatura		52,4	15,7
Lisciviato esausto finale	l/100Kgschede	375	precip filtr		15019	4506

Gli intermedi/rifiuti sono costituiti dagli **elettroliti esausti finali** dopo elettrodeposizione dei metalli Tabella 3.11-7. Questi sono certamente recuperabili e riutilizzabili per ulteriori dissoluzioni in quanto l'elettrodeposizione dei metalli ripristina l'acido usato inizialmente per la dissoluzione del sale, l'unica indeterminazione è costituita dal fatto che non si conoscono esattamente le impurezze presenti in quanto il processo di elettrodeposizione non è stato indagato nelle prove di laboratorio. Comunque le quantità sono inferiori (circa 1.700 m3/y) a quelle dei lisciviati esausti che ammontano a min. 4.500 m3/y.

Tabella 3.11-7 Intermedi elettroliti esausti

Rifiuti Intermedi	Provenienza	Sub filiera 1		Sub filiera 2	
		l/d	m3/y	l/d	m3/y
elettrolita dopo deposito Cu sub 1	elettrodep	5517	1655		

3.11.3 Sub filiera 2 ed opere a corredo

I bilanci di massa nello stato di progetto risentono della modifica sostanziale di eliminare la dissoluzione sostituendola con il lavaggio, essiccamento, separazione delle schede, quindi triturazione e separazione balistica/pneumatica recuperando il 75% del Cu metallico presente.

Tabella 3.11-8 Parametri di produzione specifica

Schede	Kg	100
Schede esauste triturate	Kg /100 Kgschede	44,04

Cu	%	5,59
Altro	%	0,35
purezza	Cu%	94,11
recupero schede nel range di interesse	%	95
	Kg /100 Kgschede	41,84
recupero Cu metallico	%	75
	Kg /100 Kgschede	3,98
	Kg/d	159
Rifiuto		
Schede triturate dopo selezione pneumatica + scarti triturazione	Kg/100 Kg schede	40,1
	Kg/d	1602

In definitiva la subfiliera comporta la produzione di un rifiuto pari a 40,1 Kg /100 Kg di schede di materiale plastico da smaltire, un prodotto costituito da 3,98 Kg/100 Kg schede costituito da Cu metallico ad una purezza del 94-97%.

3.11.4 Bilancio di massa sub filiera 2 Impianto di trattamento

I dati del bilancio di massa della sub filiera 2 vengono tradotti in quantità industriali calcolate per la dimensione del centro di trattamento. I dati che seguono sono globali pertanto debbono essere divisi per le tre linee parallele.

Intermedi

Gli intermedi da considerare sono:

Schede prive di componenti	Kg/d	1762
Componenti EE SMD e CPU	Kg/d	857
Componenti Slot e socket	Kg/d	569
Totale		3187

Le quantità giornaliere costituiscono i dati a base progetto per il lavaggio e l'essiccamento mentre le sole schede essiccate per la triturazione, il vaglio e la selezione pneumatica.

Gli impianti di pretrattamento previsti sono:

- Una linea di lavaggio con capacità sino a 3,5 ton/d;
- Una linea di essiccazione di pari capacità;
- Una linea di vagliatura con selezione delle schede liscivate, e dei componenti slot e socket.
- Una linea compatta di triturazione, e separazione pneumatica.

Prodotti finali

Prodotto	u.m.	Valore	Provenienza	Sub filiera 2	
				Kg/d	ton/y
Cu	Kg/100 Kg schede	3,98	Selez. pneumatica	159	48

Rifiuti

L'unico rifiuto prodotto dalla sub filiera 2 è costituito dalla plastiche residue alla selezione pneumatica e lo scarto di vagliatura.

Tabella 3.11-9 Dati di sintesi dei rifiuti

Rifiuti	u.m.	Valore	Sub filiera 2	
			Kg/d	ton/y
Plastiche residue trasporto pneumatico	Kg/100Kgschede	40,1	1644	481

3.12 Bilanci di energia

3.12.1 Bilanci entalpici

Le modifiche introdotte determinano una riduzione sostanziale dell'esotermia di reazione per cui la centrale termica ha dimensioni più ridotte di quanto previsto in precedenza. A garanzia di sicurezza è prevista una centrale di raffreddamento della capacità frigorifera di 190.000 Kcal pari ad una potenza di 120 kW. Il solo reattore che necessita di una camicia di raffreddamento è il dissolutore 1.

Tabella 3.12-1 Dimensione massima della centrale termica

Comparto 1

Globale	Fr/h		0
---------	------	--	---

Comparto 2

Sub 1

			NaOH 15%
dissoluzione	Fr/h		60618
precipitazione	Fr/h		0

Sub 2

dissoluzione	Fr/h		0
precipitazione	Fr/h		0
totale una linea	Fr/h		60618
totale tre linee	Fr/h		181855

Potenzialità globale	Fr/h	0	190.000
----------------------	------	---	---------

MWfr	0,0	0,3
MWe ass	0,0	0,12

3.12.2 Consumi elettrici

I consumi elettrici vengono calcolati sulla base della tavola macchine aggiornata con:

- le nuove filiere di process;
- le tecnologie scelte per alcune di loro in base alle offerte tecnico economiche;
- le ore lavoro dei vari reparti desunte sulla tempistica di filiera e la potenzialità di lavoro macchine.

L'unica opera a corredo per la quale è tutto ipotizzato è l'impianto di depurazione per il quale al di là della portata di acque reflue non è chiara la composizione chimico fisica delle stesse, quindi le utenze di filiera coinvolte.

L'intero impianto, a meno dell'illuminazione avrà una potenza di circa 500 KW ed un consumo energetico di circa 2000 kWh giorno per 300 giorni all'anno.

3.13 Sistemi di controllo dei processi e della produzione

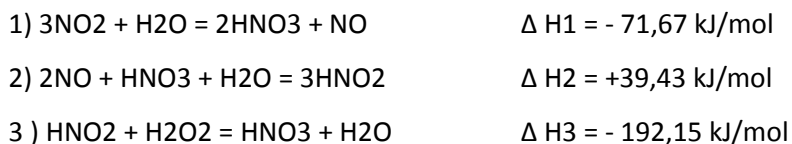
Il Comparti: 1 e 2 sub-filiera 1 dissolutore e precipitatore sono dotati di sistemi di misura costituiti da:

Controllo livello	20
Misura portata	5
Celle carico	1
Pressostati	5
Misura on-line N-NO3	1
Misura temperatura	7
Misura conducibilità	4

Questo costituisce la base del sistema di controllo della produzione. Tale sistema ha il ruolo principale di monitorare e permettere la successione delle fasi lavorative con controllo di processo.

3.14 Trattamento emissioni gassose

I processi emettono NO₂ nei reattori di dissoluzione D1 che è realizzato in tre linee parallele che lavorano in contemporanea o sfalsati. Le reazioni dell'ipozotite (NO₂) che avvengono nello scrubber sono le seguenti



Il calore complessivo di reazione risulta: $-71,67 + 0,5 \times 39,43 + 1,5 \times (-192,15) = -340,16 \text{ kJ/mol}$

Il calore sviluppato per mole di NO₂ risulta: $-340,16/3 = -113,4 \times 0,239 = -27,1 \text{ kcal/mol NO}_2$

In base alla letteratura si pensa di usare come liquido di lavaggio HNO₃ al 10% allo 0,2-1,2% di H₂O₂.

In base alla stechiometria di reazione ed all'entalpia di reazione è possibile osservare quanto segue:

- L'NO₂ viene prodotto in ragione di 535 Kg/d nei tre reattori D1 lavorando 4 ton di PCB;
- L'H₂O₂ richiesta per l'ossidazione della NO₂ a HNO₃ ammonta a 659 Kg/d al 30%;
- I carichi massimi conferibili di H₂=2 al 30% sono di 28 ton/carico corrispondenti a circa 25 m³, per cui si prevedono due serbatoi da 16 m³ per un totale di 32 m³, questo garantisce adeguata autonomia.
- L'esotermia di reazione NO₂+H₂O+ H₂O₂ è tale per cui in ragione del volume di liquido di lavaggio (3,6,9 m³) impiegato a fine giornata si produrrà HNO₃ ad elevata purezza variabile rispettivamente dal 27% al 16,6%;
- La vasca di lavaggio lavorerà in modalità batch ed a fine giornata l'HNO₃ prodotto viene inviato a riutilizzo;
- L'esotermia di reazione è tale che in rapporto al liquido utilizzato si può registrare un aumento di temperatura per ora da 12°C (3 m³ di liquido di lavaggio) a 4°C (9 m³ di liquido di lavaggio); in realtà non avendo considerato il calore disperso dai circa 3000 Nm³/h di aria che attraversa gli scrubber si considera la variazione termica nulla.

3.15 Trattamento per il recupero dei reagenti

Con le scelte operate il recupero dei reagenti utilizzati per la dissoluzione-lisciviazione e precipitazione a stadi non è più necessario in quanto con le scelte operate l'eccesso di acido nitrico è stato notevolmente ridotto; inoltre con il trattamento gas si recupera circa il 17% del HNO₃ da acquistare. Quanto sopra specificato ha anche comportato una notevole riduzione del NaOH per la precipitazione a stadi.

Infine, vanno sottolineati i cambiamenti introdotti nella sub filiera 2 che hanno totalmente eliminato la parte idro-metallurgica per sostituirla con metodi fisici.

Resta comunque un duplice problema:

1. la ottimizzazione dell'elettrolita esausto che deriva dalla elettrodeposizione del rame, che viene prodotto nella misura di 138 l/100Kg schede, il che equivale a 1655 m³/y ed una spesa per lo smaltimento stimata in 165.000 €/y al netto di IVA; in particolare la via tracciata nella prima fase del lavoro è la possibile purificazione elettrochimica dell'elettrolita per il suo riutilizzo, il successo

del metodo dipende però dalle impurezze presenti, **pertanto è necessaria una fase sperimentale in grado di stabilire le modalità ed i costi del recupero;**

2. **il lisciviato esausto il quale, a meno delle impurezze, è sostanzialmente una soluzione al 10% di NaNO_3 , la produzione specifica è 375 l/100 Kg schede ovvero 4500 m³/y, per un costo di circa 450.000€/y;** in questo caso **il primo obiettivo** è la certezza di poter smaltire il rifiuto, **il secondo obiettivo** è la minimizzazione delle impurezze per avere uno smaltimento garantito, **il terzo obiettivo** è lo studio, utilizzando il lisciviato prodotto nell'impianto pilota in allestimento, di metodi economicamente sostenibili per il recupero del NaNO_3 ; tali metodi comportano anche l'eliminazione delle impurezze residue nel lisciviato dopo la precipitazione del Cu(OH)_2 .

4 Analisi finanziaria dell'impianto industriale

4.1 Il calcolo del V.A.N. - Metodologia

L'analisi finanziaria applicata prevede l'utilizzo del calcolo del VAN (valore attuale netto). L'analisi viene condotta considerando quali dati di input:

- la valutazione preliminare dei costi di impianto;
- gli oneri economici di esercizio;
- i recuperi economici dalla vendita degli intermedi e dei prodotti ottenuti;

Sono di seguito costruite le analisi dei rispettivi VAN, per ciascuna delle ipotesi che verranno considerate. Tutte le voci di costo relative alle opere civili ed elettromeccaniche devono essere intese, visto lo stadio attuale di progettazione preliminare, cautelative. L'affinamento degli importi non può infatti prescindere da un ambito progettuale di livello definitivo od esecutivo.

Va sottolineato il fatto che tutti gli scenari di calcolo sono determinati considerando di dover finanziare totalmente le opere in proprio.

4.2 L'investimento iniziale

L'investimento previsto nel Macro Obiettivo A viene sostanzialmente ridimensionato per le modifiche alle linee di lavorazione. In modo sintetico l'importo lavori ammonta a 5,3 M€, i reparti che più incidono sono ovviamente il Comparto 2 costituito dalle linee di produzione (47%) e le opere a corredo (30%); nelle opere a corredo sono particolarmente onerosi l'impianto elettrico, comprensivo del telecontrollo e la cabina di trasformazione, l'impianto Demi e di depurazione, le sistemazioni stradali e la viabilità.

Il quadro economico che definisce, al netto dell'IVA, l'investimento iniziale per la progettazione e costruzione dell'impianto a meno del valore dell'area, viene redatto nel rispetto della normativa attuale per

le opere pubbliche, secondo tale metodologia l'importo dell'investimento ammonta a 6,4M€ e verrà usato come Co nell'analisi finanziaria.

QUADRO ECONOMICO			
A	Importo Lavori - oneri Sicurezza inclusi	€	5.332.089,39
	Sommano €	€	5.332.089,39
B	Somme a disp. dell'amministrazione:		
B1	FPO di PLC e di sistema di telecontrollo e implementazione software	€	100.000,00
B2	Spese tecniche di progettazione direzione lavori, contabilità	€	533.208,94
B3	Rilievi, Accertamenti ed Indagini Geologiche	€	30.000,00
B4	Lavori in economia ed imprevisti	€	266.604,47
B5	Allacciamenti a servizi e reti tecnologiche	€	30.000,00
B6	Acquisizione aree e servitù	€	-
B7	Spese di pubblicità e diritti di segreteria	€	15.000,00
B8	Spese per accertamenti e collaudi	€	60.000,00
	Sommano €	€	1.034.813,41
	QUADRO ECONOMICO AL NETTO D'I.V.A.	€	6.366.902,80
	IVA 10% di A - B1- B4	€	569.869,39
	IVA 21% di B2-B3-B5-B6-B7-B8-B9-B10	€	140.323,88
	QUADRO ECONOMICO LORDO D'I.V.A.	€	7.077.096,07

In questo scenario occorre ribadire quanto segue:

- La voce di costo dell'impianto DEMI è stata fissata a garanzia di sicurezza in quanto è stato ipotizzato l'uso di acqua di pozzo;
- L'impianto di depurazione così concepito può permettere economie sui costi se si conoscono le caratteristiche chimico fisiche delle acque di processo;
- L'impianto elettrico è progettato con tutte le caratteristiche necessarie per la tipologia di stabilimento, fra queste un telecontrollo per raggiungere un elevato grado di sicurezza, un gruppo elettrogeno per l'intera potenza installata per garantire la sicurezza agli addetti tramite la continuità funzionale di tutti gli impianti;
- Gli intermedi di lavorazione e molti dei rifiuti prodotti vengono sottoposti a cicli di lavaggio asciugatura per rispettare un elevato standard di pulizia di tutto ciò che lascia lo stabilimento;
- Tutti gli impianti sono stati concepiti come impianti industriali, quindi è stata prevista una riserva calda per ogni tipologia di elettromeccanica al fine di garantire la funzionalità dei reattori-serbatoi-vasche preparazione reagenti.

Tutte queste avvertenze se ridotte permettono un significativo risparmio dell'investimento che non può essere preso in considerazione in questa fase.

4.3 I costi operativi

Nei costi operativi vengono considerate le seguenti voci:

- C1 Personale
- C2 Energia elettrica
- C3 Reagenti
- C4 Acquisto RAEE
- C5 Intermedi liquidi-Elettrolita Cu esausto
- C6 Intermedi solidi - Componenti EE-SMD-CPU
- C7 Rifiuti liquidi- lisciviato esausto
- C8 Rifiuti solidi plastiche fini e deformate
- C9 Rifiuti solidi- plastiche esauste selezione pneumatica
- C10 Acqua approvvigionamento
- C11 Acque reflue
- C12 m.o. (manutenzioni ordinarie)
- C13 m.s. (manutenzioni straordinarie).

Il costo in €/y viene calcolato sulla base dei costi specifici e delle quantità consumate o prodotte già esposte nei capitoli precedenti

Tabella 4.3-1 Costi operativi

		u.m.	Costi specifici	Costi operativi
				€/y
C1	Personale			
C2	Energia elettrica	€/kWh	0,15	
C3	Reagenti			
C4	Acquisto RAEE	€/ton	5000	
C5	Intermedi liquidi-Elettrolita Cu esausto	€/ton	100	
C6	Intermedi solidi - Componenti EE-SMD-CPU	€/ton	70	
C7	Rifiuti liquidi- lisciviato esausto	€/ton	100	
C8	Rifiuti solidi plastiche fini e deformate	€/ton	70	
C9	Rifiuti solidi- plastiche esauste selez pneum	€/ton	70	
C10	Acqua approvvigionamento	€/m3	1,5	
C11	Acque reflue	€/m3	0,67	
C12	m.o.	%	3	
C13	m.s.	%	3	
	Totale			€ 7.972.765,81

Nell'analisi finanziaria il termine Cn viene calcolato come sommatoria delle 13 voci di costo.

4.4 I benefici

I benefici considerati sono costituiti dai ricavi che derivano dalla vendita dei prodotti (B1) e delle slot e socket (B2). Come si può vedere dalla Tabella 4.4-1 lo SnO2 viene considerato un prodotto.

Tabella 4.4-1 Benefici espresso in €/y

Benefici	u.m.				
Au	t/y	0,24	€/ton	34308000	€ 8.233.920,00
Ag	t/y	0,34	€/ton	482000	€ 163.264,97
SnO2	t/y	59,27	€/ton	14000	€ 829.755,68
Cu	t/y	131,93	€/ton	6930	€ 914.300,97
Totale					€ 10.141.241,62
Slot e socket	t/y	171	€/ton	1000	€ 170.640,00

4.5 L'Analisi finanziaria – risultati

L'analisi viene effettuata su tre ipotesi:

- **Prima ipotesi** costi e benefici pari a quanto emerso ai punti precedenti;
- **Seconda ipotesi:** riduzione del costo per riutilizzo elettrolita esausto Cu (C5) quantificato nel riutilizzo per 10 volte dello stesso elettrolita e con compensazione dei costi di trattamento con i risparmi per il minore acquisto di H2SO4;
- **Terza ipotesi:** riutilizzo del lisciviato esausto per il recupero di NaNO3 con riduzione del 50% della quantità da smaltire, considerato l'obiettivo massimo raggiungibile pensando di:
 - recuperare NaNO3,
 - smaltire le acque recuperate nell'impianto di depurazione,
 - compensare i costi di trattamento con la vendita del NaNO3.

La sintesi dei risultati viene presentata in Figura 4.5-1 e sintetizzata in Tabella 4.5-1.

In definitiva i risultati raggiunti individuano che il tempo di rientro dell'investimento oscilla da 3 anni e 11 mesi (HP 1) a 3 anni e 6 mesi (HP 3), quindi risulta un investimento proficuo da questo punto di vista. Per quanto attiene il valore dell'opera al termine della vita degli impianti e della elettromeccanica, ma non dei fabbricati, ovvero 15 anni, il valore netto oscilla da 19,2 M€ (HP 1) a 23,3M€ (HP3). Quindi l'investimento è perfettamente sostenibile e redditizio a meno dei punti critici esposti nel capitolo seguente.

Figura 4.5-1 V.A.N tre ipotesi

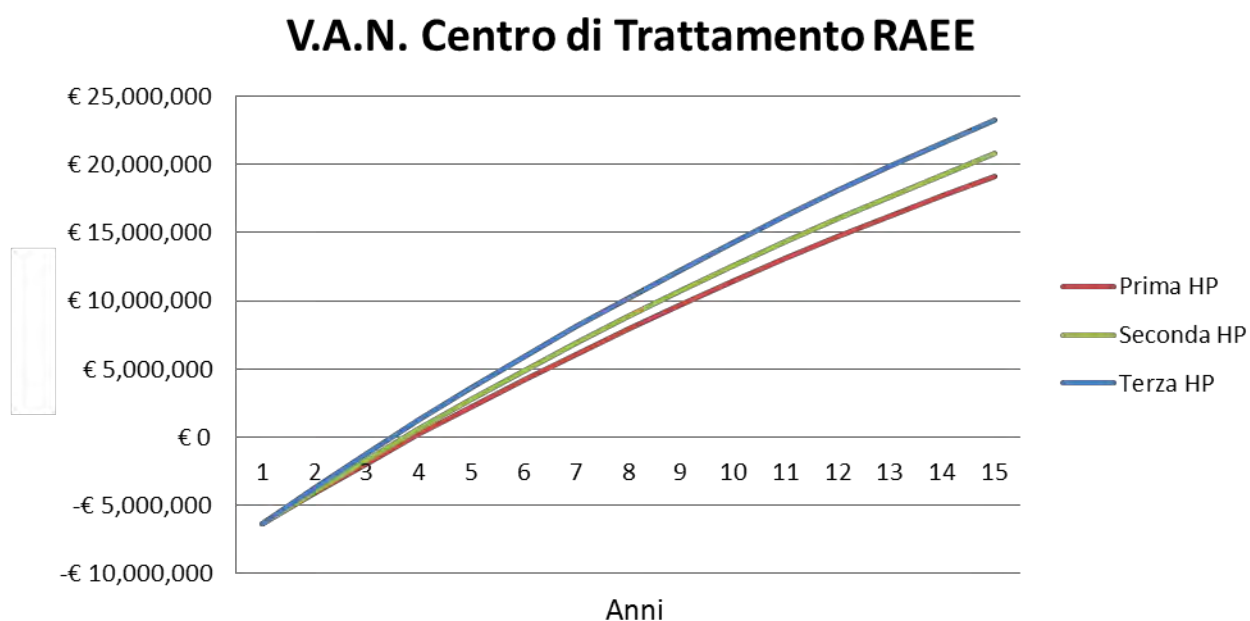


Tabella 4.5-1 Sintesi dell'analisi finanziaria

Scenario	Investimento	VAN a 20 anni	Rientro Investimento
	€	€	anni, mesi
Prima ipotesi - max cautela	6.366.902,80	€ 19.177.458,80	3 anni 11 mesi
Seconda HP- riutilizzo elettrolita Cu	6.366.902,80	€ 20.804.052,17	3 anni 9 mesi
Terza HP - recupero lisciviato esausto	6.366.902,80	€ 23.264.201,62	3 anni 6 mesi

4.6 Individuazione degli elementi critici per la sostenibilità delle produzioni

I costi operativi ed i ricavi individuano alcuni elementi di particolare criticità che vengono di sotto presentati.

In particolare si rileva tra i costi operativi che:

- L'acquisto dei PCB incide per il 75% sui costi operativi dello stabilimento, questo tasso di incidenza è particolarmente preoccupante per più motivi:
 - Se il costo specifico dei PCB cambia repentinamente può annullare la convenienza economica dello stabilimento;
 - Il valore reale e la remuneratività dei PCB è strettamente legata alla composizione in metalli pregiati oltre allo Stagno e Rame,
 - Data l'attuale evoluzione dell'organizzazione dei sistemi di raccolta c'è una indeterminazione nel prossimo futuro circa il destino di tali materiali; infatti come è già accaduto per altre tipologie di rifiuti con un cospicuo valore, questi sono rimasti nelle mani delle istituzioni/ amministrazioni/ consorzi che ne curavano la raccolta anche per la fase successiva di trattamento al fine di realizzare un ulteriore ricavo e guadagno; è chiaro che questo scenario individua potenziali piccoli utilizzatori del Brevetto ENEA per il recupero di metalli preziosi, cosa possibile se il processi sono idrometallurgici quindi relativamente semplici, impossibile se pirometallurgici in quanto richiedono grandi impianti;
- I reagenti hanno costi specifici variabili strettamente dipendenti dal rapporto di cambio dollaro USA ed €; comunque la ridotta incidenza (6,7%) sui costi totali limita gli effetti di tali variazioni.

Tra i prodotti:

- Tutti i metalli nobili hanno quotazioni che seguono il mercato delle materie prime (Cu e Sn) ed il mercato finanziario (Au); l'incidenza dell'oro sul totale ricavi (82%) preoccupa particolarmente anche in virtù delle forti oscillazioni che ha subito nell'ultimo quinquennio; comunque il valore di vendita dell'oro recuperato usato nell'analisi finanziaria è quasi il minimo degli ultimi 5 anni;

Tabella 4.6-1 Incidenza delle voci di costo operativo

		Costi operativi	Incidenza
		€/y	%
C1	Personale	€ 334.000,00	4,19
C2	Energia elettrica	€ 86.567,40	1,09
C3	Reagenti	€ 530.979,35	6,66
C4	Acquisto RAEE	€ 6.000.000,00	75,26

C5	Intermedi liquidi-Elettrolita Cu esausto	€ 165.498,15	2,08
C6	Intermedi solidi - Componenti EE-SMD-CPU	€ 17.992,80	0,23
C7	Rifiuti liquidi- lisciviato esausto	€ 450.555,36	5,65
C8	Rifiuti solidi plastiche fini e deformate	€ 3.368,40	0,04
C9	Rifiuti solidi- plastiche esauste selez pneum	€ 33.647,99	0,42
C10	Acqua approvvigionamento	€ 81,00	0,00
C11	Acque reflue	€ 30.150,00	0,38
C12	m.o.	€ 159.962,68	2,01
C13	m.s.	€ 159.962,68	2,01

Tabella 4.6-2 Prodotti- incidenza sui ricavi dei diversi prodotti

	Ricavi	Incidenza
	€/y	%
Au	€ 8.233.920,00	€ 81,19
Ag	€ 163.264,97	€ 1,61
SnO2	€ 829.755,68	€ 8,18
Cu	€ 914.300,97	€ 9,02
Totale	€ 10.141.241,62	€ 100,00

In base a quanto osservato è indispensabile disporre di un laboratorio di analisi interno allo stabilimento in grado di:

- Analizzare il materiale in arrivo allo stabilimento, PCB e reattivi;
- Essere di supporto allo staff tecnico per i controlli interni:
 - sulle linee di processo,
 - del deposito reagenti,
 - delle acque reflue pre e post trattamento;
 - dei prodotti e dei rifiuti.

Infine, risulta basilare adottare metodi anche non standard di campionamento dei PCB, ma convenuti con gli eventuali fornitori, al fine di comprendere la esatta composizione in metalli pregiati e nobili e subordinare a questa il prezzo di acquisto per salvaguardare la convenienza finanziaria del trattamento.

4.7 Test di laboratorio da eseguire nello sviluppo delle attività per definire processi alternativi

I test di laboratorio e sul pilota in allestimento sono molteplici, tutti rivolti a chiarire alcuni assunti fatti nella progettazione per i quali non ci sono riscontri sperimentali. Tali prove vengono comunque riassunte in questo capitolo.

1. Dissolutore D1- data la quantità di schede che ogni dissolutore lavora (1,333 ton); due sono le tipologie di reattori individuati, il primo cilindrico con fondo conico che ospita una coclea senza asse intubata, il secondo senza coclea. L'attività da svolgere, magari modificando il lisciviatore dell'impianto pilota, è di scegliere tra i due tipi di dissolutori di cui sora, infine di mettere a punto alcune modifiche che possono aumentarne la funzionalità;
2. E' importante verificare la quantità di lisciviato che si recupera operando in condizioni diverse da quelle di laboratorio; l'attività che viene richiesta è la misura nella nuove condizioni sperimentali sul pilota dimostrativo della quantità di lisciviato ottenuto per Kg di schede;
3. La nuova sub filiera 2 deve essere verificata nella funzionalità ed efficacia si separazione delle schede, delle slot e socket; l'attività da svolgere è preparare circa 200 Kg di schede liscivate, unirle ai componenti EE ed alle slot e socket, quindi di testarli nella filiera di lavaggio, essiccamento e separazione al fine di dare una configurazione precisa alla macchina in rapporto ai risultati;
4. La seconda parte della filiera 2 è costituita da una macchina compatta che realizza la doppia triturazione delle schede e la separazione balistica del rame dalle plastiche; l'attività da svolgere è

di usare le schede lavate, essiccate e separate nella sperimentazione al punto sopra, per testare la macchina, scegliere la granulometria più efficace per la massima resa in rame;

5. La raffinazione elettrolitica del rame non è mai stata testata, ed è quindi necessario avviare con un centro di elettrochimica prove su campioni reali di $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ottenuto in pilota per verificare le modalità operative ottimali per il deposito del rame ed il trattamento per il riuso dell'elettrolita;
6. La raffinazione del SnO_2 dai residui di lavorazione per via idraulica è stata ipotizzata; l'attività sperimentale da svolgere è testare la velocità di risalita più idonea alla separazione di tali residui; tale attività si può fare solamente producendo circa 50 Kg di SnO_2 e testando un classificatore idraulico;
7. Il pilota in allestimento permette di lavorare quantità significative di schede e produrre quantità significative di intermedi; l'attività che si chiede di svolgere è di seguire i lavaggi degli intermedi come descritto nella presente relazione, quindi di caratterizzare da un punto di vista chimico fisico le acque di processo ottenute nonché di prendere nota delle quantità di acqua demi e servizi necessarie;
8. Trattamento emissioni gas: la struttura dell'impianto pilota per il trattamento delle emissioni gassose è pari a quella dell'impianto in piena scala progettato; l'attività che si chiede di svolgere è di cambiare il liquido di lavaggio gas con HNO_3 al 10% e H_2O_2 , quindi di verificare la capacità di far reagire nei tempi di contatto l'ipozotite e di caratterizzare il gas effluente;
9. Lisciviato residuo dopo precipitazione del $\text{Cu}(\text{OH})_2$; l'attività che si chiede di svolgere nell'impianto pilota in allestimento è di effettuare prove secondo quanto indicato nel progetto per la sua caratterizzazione chimico fisica.



6 Riferimenti bibliografici

Referenze Cap. 2.2

- [1] D. Lvo 14 marzo 2014, n. 49 Attuazione della direttiva 2012/19/UE sui rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) GU n. 73 del 28 marzo 2014 Supplemento Ordinario n. 30.
- [2] Direttiva 2002/95/CE—European Community <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:PT:PDF>
- [3] Hall WJ, Williams PT (2007) Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. *Resour Conserv Recycl* 51:691–709
- [4] U.M. Veit, A.M. Bernardez, *Electronic Waste, recycling techniques*, Springer ISBN 978-3-319-15713-9 ISBN 978-3-319-15714-6 Springer International Publishing Switzerland 2015
- [5] Kasper AC, Berselli GBT, Freitas BD, Tenório JAS, Bernardes AM, Veit HM (2011) Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper. *Waste Manag* 31:2536–2545
- [6] F. Magalini et al, *Household WEEE generated in Italy*, United Nations University, 2012
- [7] Catherine Thomasson, MD PBDE's: the 21st Century PCB, Oregon PSR, 2006
- [8] Gartner IDC
- [8b] Statista, Inc. 45 Broadway; Suite 710 New York, NY 10006 United States Vendors' sales of mobile phone sales to end users worldwide from 2010 to 2013 (in million units), by quarter <https://www.statista.com/register/basic-plus-connection> April 19/2015
- [9] Dr. Hayao Nakahara PCB World Production and Market, NTI Digest, March, 2010
- [10] WECC -2010, WECC Global PCB Production Report For 2011, Pub. Sept. 2012
- [11] E Yazıcı¹, H Deveci², I Alp³, A Akçıl⁴ and R Yazıcı, Characterization of computer printed circuit boards for hazardous properties and beneficiation studies, in *Proceedings of XXV INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS (IMPC) 2010 PROCEEDINGS / BRISBANE, QLD, AUSTRALIA / 6 - 10 SEPTEMBER 2010*, pp 4009 – 4015
- [12] USEPA, 1997. Test methods for evaluating solid waste – physical chemical methods, SW-846, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC [online]. Available from: <<http://www.epa.gov/SW-846/main.htm>> [Accessed: 12.11.2009]
- [13] ASTM, 2006. Standard test method for shake extraction of solid waste with water, D 3987-06.
- [14] U.S. Government Printing Office. Environmental Protection Agency—Part 261: Identification and Listing of Hazardous Waste; In *Code of Federal Regulations Title 40 - Protection of Environment*; Office of the Federal Register National Archives and Records Administration: Washington, DC, USA, 2011; p. 67

- [15] Waldir A. Bizzo, Renata A. Figueiredo and Valdelis F. de Andrade, Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation . *Materials* 2014, 7, 4555-4566;

Referenze Cap. 2.4

- [1a] Huisman J, Magalini F, Kuehr R et al (2008) Review of directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). United Nations University, Bonn, 2007
- [1b] **UNEP**, 2006. The Environment in the News, UNEP (United Nations Environment Programme), December 11, 59 p. circa i 50 milioni ton di WEEE all'anno
- [2] Greenpeace—The e-waste problem—Greenpeace International.
<http://www.greenpeace.org/international/campaigns/toxics/electronics/the-e-waste-problem#>.
Accessed 11 Jun 2014
- [3] Robinson BH (2009) E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. *Sci Total Environ* 408:183–191
- [4] Drechse, C.H., 2006. Mechanical Processes for Recycling Waste Electric and Electronic Equipment with the Rotor shredder and Rotor Impact Mill, *AufbereitungsTechnik*, p. 47
- [5] Oliveira, P.C.; Cabral, M.; Nogueira, C.A.; Margarido, F. Printed circuit boards recycling: Characterization of granulometric fractions from shredding process. *Mater. Sci. Forum* **2010**, 636–637, 1434–1439
- [6] Great Potential to Improve Collection, Recycling of Europe's Electronic Waste [online]. United Nations University Report, [cit. 2009-02-10]. Available from: <http://www.vie.unu.edu>
- [6b] Huisman J. Review of Directive 2002/96 on WEEE, Final Report, United Nations University, 2007
- [6c] Cobin N., Toxic tech: not in our backyard, Greenpeace.org 2008
- [7] Hino, T.; Agawa, R.; Moriya, Y.; Nishida, M.; Tsugita, Y.; Araki, T. Techniques to separate metal from waste printed circuit boards from discarded personal computers. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2009**, 11, 42–54
- [8] UNEP (2012) United Nations Environment Programme. <http://www.unep.org>. Accessed 11, Apr 2014
- [9] EPA (United States Environmental Protection Agency) (2004) The life cycle of a mobile phone—solid waste and emergency response
- [10] Guo, J., Rao, Q. and Xu, Z. (2008). "Application of Glass Non-metals of Waste Printed Circuit Boards To Produce Phenolic Moulding Compound". *Journal of Hazardous Materials*. 153: 728-734
- [11] Waste & Resources Action Program Project, WRAP 2009
- [12] Dalrymple, I.; Wright, N.; Kellner, R.; Bains, N.; Geraghty, K.; Goosey, M. & Lightfoot L. (2007). integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling. *Circuit World*, Vol. 33, No 2, pp 52–58, ISSN 0305-6120

- [13] Dr Hugh McCoach, Carys White and Cliff Laundon WRAP, Techniques for Recovering Printed Circuit Boards (PCBs), Project code: IMT002-016, March 2014
- [14]] U.M. Veit, A.M. Bernardez, Electronic Waste, recycling techniques, Springer ISBN 978-3-319-15713-9 ISBN 978-3-319-15714-6 Springer International Publishing Switzerland 2015
- [15] Ricardo Montero, Alicia Guevara and Ernesto de la Torre, Recovery of Gold, Silver, Copper and Niobium from Printed Circuit Boards Using Leaching Column Technique, Journal of Earth Science and Engineering 2 (2012) 590-595
- [16] J.B. Legarth, L. Alting, G.L. Baldo, Sustainability issues in circuit board recycling, IEEE International Symposium on Electronics & the Environment, pp. 126–131, (1995)
- [17] S. Zhang, E. Forssberg, Electronic scrap characterization for materials recycling, J. Waste Manage. Resour. Recov. 3 (4) (1997) 157–167.
- [18] L. Theo, Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd, Ronnskar smelter, IEEE International Symposium on Electronics & the Environment, pp. 42–47 (1998)
- [19] Hagelüken, C., 2006a. Recycling of electronic scrap at Umicore precious metals refining. Acta Metallurgica Slovaca 12, 111–120
- [20] Andrea Mecucci and Keith Scott Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards J of Chem Technol. Biotechn. 77, 449 - 457, (2002)
- [21] Hagelüken C (2006) Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling. In: Proceedings of the 2006 IEEE international symposium on electronics and the environment A holistic approach for interface optimization between pre-processing and integrated metals smelting and refining, IEEE International Symposium on Electronics and the Environment pp 218–223
- [22] Kasper AC, Berselli GBT, Freitas BD, Tenório JAS, Bernardes AM, Veit HM (2011) Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper. Waste Manag 31:2536–2545
- [23] E Yazıcı¹, H Deveci², I Alp³, A Akçıl⁴ and R Yazıcı⁵ XXV International Mineral Proceeding Congress (IMPC) 2010 PROCEEDINGS / BRISBANE, QLD, AUSTRALIA / 6 - 10 SEPTEMBER 2010 pp 4009 – 4015
- [24] Yazıcı, E.Y., Deveci, H., Alp, İ., Akçıl, A., Yazıcı R., 2010. Characterization of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies. Int Mineral Processing Congress, vol. XXV, IMPC 2010, 6–10 September, Brisbane Australia, pp. 4009–4015.
- [25] Yoo, J.M.; Jeong, J.; Yoo, K.; Lee, J.C.; Kim, W. Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill. Waste Manag. 2009, 29, 1132–1137.
- [26] Ricardo Montero, Alicia Guevara and Ernesto de la Torre Recovery of Gold, Silver, Copper and Niobium from Printed Circuit Boards Using Leaching Column Technique Journal of Earth Science and Engineering 2 (2012) 590-595

- [27] Polák M, Drápalová L (2012) Estimation of end of life mobile phones generation: the case study of the Czech Republic. *Waste Manag* 32:1583–1591
- [28] Waldir A. Bizzo 1,*, Renata A. Figueiredo 1 and Valdelis F. de Andrade Characterization of Printed Circuit Boards for Metal and Energy Recovery after Milling and Mechanical Separation *Materials* 2014, 7, 4555-4566; doi:10.3390/ma7064555 pp 4555 - 4566
- [29] Masi, Sciuto, Azzone, E-waste lab. – Report finale, 2012, pp http://www.google.it/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCQQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.consorzioremedia.it%2Fmedia%2F200880%2Freport_finale_e_waste_lab_-_gen_2013_def.pdf&ei=0DVeWOB8qrPJXggbAC&usg=AFQjCNHZFVY9mMa8MpKHpW_BYhHHLgnT4w&sig2=9mlmwVuUHEPyd5iewf-T2A
- [30] Zhang S, Forssberg E (1997) Mechanical Separation-Oriented Characterization of Electronic Scrap. *ResourConservRecycl* 21:247–269
- [31] Guo C, Wang H, Liang W, Fu J, Yi X (2011) Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). *Waste Manag* 31:2161–2166
- [32] Yoo JM, Jeong J, Yoo K, Lee JC, Kim W (2009) Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp Mill. *Waste Manag* 29:1132–1137
- [33] Kinoshita T, Akita S, Kobayashi N, Nii S, Kawaizumi F, Takahashi K (2003) Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing. *Hydrometallurgy* 69:73–79
- [34] L.A. Castro, A.H. Martins (2009), Recovery of Tin and Copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 649-657
- [35] Cherif AT, Molenat J., Elmidaoui A., Nitric acid and sodium hydroxide generation by electro dialysis using bipolar membranes 27, 1069-1074 (1997)
- [36] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, ↑, E.Y. Yazici, H. Deveci, Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling *Minerals Engineering* 25 (2012) 28–37
- [37] Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Aydın, U., Yazıcı, R., Akcil, A., 2010. Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions. In: *Proceedings of Going Green-CARE INNOVATION 2010 Conference*, 8-11 November, Vienna, Austria, p. 45
- [38] Quinet, P., Proost, J., Van Lierde, A., 2005. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Minerals Metallurgical Process* 22, 17–22.
- [39] Oh, C.J., Lee, S.O., Yang, H.S., Ha, T.J., Kim, M.J., 2003. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. *Air & Waste Management Association* 53, 897–902.

- [40] Madenoglu, H., 2005. Recovery of Some Metals from Electronic Scrap. EgeUniversity, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemical Engineering, Master Thesis, 138 pp.
- [41] Koyama, K., Tanaka, M., Lee, J.C., 2006. Copper leaching behavior from waste printed circuit board in ammoniacal alkaline solution. *Materials Transactions* 47 (7), 1788–1792.
- [42] Sheng, P.P., Etsell, T.H., 2007. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aquaregia. *Waste Management and Research* 25, 380–383.
- [43] Park, Y.J., Fray, D.J., 2009a. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1152–1158.
- [44] Li, J.Y., Huang, L., 2010. The leaching gold and silver from E-waste by LSSS method. In: *Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE)*, 2010 4th International Conference, pp. 1–4.
- [45] Havlik, T., Orac, D., Petranikova, M., Miskufova, A., Kukurugya, F., Takacova, Z., 2010. Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment. *Journal of Hazardous Materials* 183 (1–3), 866–873.
- [46] Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Aydın, U., Yazıcı, R., Akcil, A., 2010. Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidizing conditions. In: *Proceedings of Going Green-CARE INNOVATION 2010 Conference*, 8–11 November, Vienna, Austria, p. 45.
- [47] Lee, C.H., Tang, L.W., Popuri, S.R., 2010. A study on the recycling of scrap integrate circuits by leaching. *Waste Management & Research*, 1–9.
- [48] M.S. Prasad, R. Mensah-Biney, R.S. Pizarro, Modern trends in gold processing. Overview, *Miner. Eng.* 4 (12) (1991) 1257–1277.
- [49] S.R. La Brooy, H.G. Linge, G.S. Walker, Review of gold extraction from ores, *Miner. Eng.* 7 (10) (1994) 1213–1241.
- [50] M.I. Jeffrey, S.D. Brunt, The quantification of thiosulfate and polythionates in gold leach solutions and on anion exchange resins, *Hydrometallurgy* 89 (1–2) (2007) 52–60.
- [51] P.L. Breuer, M.I. Jeffrey, Copper catalyzed oxidation of thiosulfate by oxygen in gold leach solutions, *Miner. Eng.* 16 (1) (2003) 21–30.
- [52] D. Zipperian, S. Raghavan, J.P. Wilson, Gold and silver extraction by ammoniacal thiosulfate leaching from a rhyolite ore, *Hydrometallurgy* 19 (3) (1988) 361–375.
- [53] Jirang Cui *, Lifeng Zhang 1 Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 228–256
- [54] M.A. Faramarzi, M. Stagers, E. Pensini, et al., Metal solubilization from metal-containing solid materials by cyanogenic *Chromobacterium violaceum*, *J. Biotechnol.* 113 (1–3) (2004) 321–326.
- [55] H. Brandl, R. Bosshard, M. Wegmann, Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi, *Hydrometallurgy* 59 (2–3) (2001) 319–326.

- [56] M.-S. Choi, K.-S. Cho, D.-S. Kim, et al., Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*, J. Environ. Sci. Health – Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng. 39 (11–12) (2004) 2973–2982
- [57] G. Deschenes, Literature survey on the recovery of gold from thiourea solutions and the comparison with cyanidation, CIM Bull. 79 (895) (1986) 76–83.
- [58] Veit HM, Bernardes AM, Ferreira JZ, Tenorio JAS, Malfatti CF, “Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and elettrometallurgy.” J Hazard Mater B 137: 1704-1709, 2006.
- [59] Kasper AC, Berselli GBT, Freitas BD, Tenorio JAS, Bernardes AM, Veit HM, “Printed wiring boards for mobile phones, characterization and recycling of copper.” Waste Manag 31:2536-2545, 2011.
- [60] Ioda N, Rashchi F, Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps. Sep Purif Techlog 92:36-42, 2012.
- [61] Youssef Chehade et al., “Recovery of Gold, Silver, Palladium and Copper from Waste Printed Circuit Boards”, International Conference on Chemical Civil, and Environment engineering, (ICCEE 2012) March 24-25, 2012 Dubai.
- [62] Andrea Mecucci and Keith Scott, “Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards” , Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77:449- 457, 2002.
- [63] Kejvalee Pruksathorn et al., “Lead Recovery from Waste Frit Glass Residue of Electronic Plant by Chemical-Electrochemical Methods”, Korean J. Chem. Eng., 22(6), 873-876 (2005).
- [64] <http://www.slideshare.net/khileshkrbhandari/novel-electrowinning-technologiesppt-copy>
- [65] <http://www.electrometals.com/emew%20AE-innovation-electrowinning>
- [66] <http://www.efftech.co.uk/wp-content/uploads/2013/12/RENOCELL%20AE-TECHNOLOGY2.pdf>
- [67] J.E. Terrazas-Rodriguez et al., “A comparison of electrochemical recovery of palladium using a parallel flat plate flow-by reactor and rotating cylinder electrode reactor”, Electrochimica Acta 56 (2011) 9357-9363.

Breve Curriculum Scientifico Gruppo di ricerca Impianti Chimici-Coordinamento Prof. Paolo Battistoni

L'attività del gruppo ricerca di Impianti Chimici coordinato dal Prof. Paolo Battistoni è relativa allo sviluppo ed alla gestione di impianti e processi tecnologici per il trattamento e la valorizzazione di acque reflue urbane ed industriali e di rifiuti liquidi e solidi. In particolare i principali obiettivi di ricerca sono: 1-lo studio di processi ed impianti di depurazione biologica di liquami urbani ed industriali; 2-lo sviluppo di tecnologie per il controllo automatico degli impianti di trattamento di reflui; 3- il recupero di energia e materiali attraverso processi di stabilizzazione biologica di frazioni organiche provenienti da rifiuti solidi urbani e dall'industria agroalimentare; 4-la valutazione di processi per la rimozione ed il recupero dei nutrienti (azoto e fosforo); 5- la rimozione di microinquinanti e sostanze pericolose da acque reflue tramite filtrazione su membrana del mixer liquor e studio dei fenomeni di bioassorbimento; 6-la determinazione delle emissioni di gas serra dai comparti biologici degli impianti di depurazione di acque reflue urbane e di reflui zootecnici. Il gruppo con una forte vocazione di ricerca applicata è rivolto al continuo interscambio con aziende ed enti di settore ed è inquadrato in forte collaborazione con il panorama nazionale degli atenei. L'attività di ricerca e sviluppo supportata dal profondo know how teorico nel settore dell'ingegneria chimica e sanitaria ha permesso e permette di effettuare numerose attività scientifico-progettuali. La particolare vocazione applicativa nel settore ambientale associata al background teorico dell'ingegneria chimica rendono le attività svolte innovative, in termini di ricerca e sviluppo per le realtà industriali, e decisive per lo sviluppo scientifico e la produzione bibliografica.