

AII.G7 OPERAZIONE DI RECUPERO R8 – RECUPERO DEI PRODOTTI PROVENIENTI DAI CATALIZZATORI

RELAZIONE TECNICA

Motivazioni per le quali si chiede l'approvazione:

Le operazioni R8 prevedono il recupero dei prodotti provenienti dai catalizzatori. Nell'impianto di A. fagioli verrà messo in funzione il trattamento dei catalizzatori provenienti soprattutto dall'industria chimica, petrolchimica e farmaceutica ed automobilistica, per il recupero sia dei metalli che dei materiali secondari quali silico-alluminati.

Dopo il trattamento dei catalizzatori per il recupero dei metalli si ottengono delle frazioni risultanti costituiti da silice ed allumina, separati od in miscela a seconda del particolare supporto del catalizzatore. Questo materiale, una volta essiccato, può eventualmente essere macinato ed una volta verificata la composizione tramite i classici metodi di analisi essi potranno essere ceduti a terzi. Le aziende che potranno ricevere tale materia prima seconda sono, previa verifica delle specifiche tecniche, cementifici (allumina e silice come composti fondamentali della polvere di cemento), fonderie (utilizzabili come scorificanti) ed eventualmente come materiale da costruzione per rilevati stradali, stante la loro stabilità chimica.

Il recupero dei prodotti provenienti dai catalizzatori è sicuramente secondario rispetto al recupero dei metalli in essi contenuti: Il recupero dei metalli è infatti una attività già autorizzata ma che la A. Fagioli è intenzionata a potenziare nell'ottica di una sua parziale riconversione verso la lavorazione dei metalli preziosi e non ferrosi. Il valore intrinseco di tali catalizzatori è infatti molto elevato e quindi risulta essere molto vantaggioso recuperarne non solo i metalli ma anche possibili prodotti secondari: questo permette una ulteriore valorizzazione dei catalizzatori, in quanto questi prodotti secondari, altrimenti, dovrebbero essere smaltiti. L'impianto di idrometallurgia, oltre a riciclare alcune tipologie di catalizzatori, servirà anche a sperimentare nuovi processi che potranno essere sviluppati nel futuro prossimo per il trattamento delle varie tipologie di catalizzatori che arriveranno in stabilimento. L'impianto per il recupero dei catalizzatori, anche se di potenzialità limitata, sarà uno dei primi ad essere realizzato in Italia.

Questi catalizzatori saranno sottoposti ad un trattamento termico nell'arrostitore che potrà essere sia semi-pirolitico che ossidante a seconda delle necessità. L'ossidazione controllata delle specie organiche libererà la struttura porosa dell'allumina o della silice restituendo al catalizzatore gran parte dell'attività catalitica originaria.

Le operazioni richieste per il **trattamento di recupero R8** sono di seguito elencate:

- 1 Ossidazione termica:** tale operazione è effettuata nel caso di rigenerazione, attraverso cioè l'ossidazione termica di composti organici tra cui idrocarburi, coke, zolfo etc.. eventualmente in carenza di ossigeno (pirolisi) al fine di eliminare le sostanze che avvelenano i catalizzatori e liberare le cavità della struttura porosa onde restituire l'attività catalitica del materiale.
- 2 Essiccazione:** alcuni catalizzatori arrivano in stabilimento caratterizzati da elevata umidità, per cui c'è necessità di essicarli prima di sottoporli a qualunque altro trattamento di rigenerazione o recupero metalli. Questa operazione è richiesta anche per asciugare il residuo solido (supporto di allumina-silice) recuperato dopo la filtrazione della sospensione ottenuta nella fase di lisciviazione.
- 3 Macinazione:** la macinazione può essere richiesta su un catalizzatore entrante oppure per un prodotto intermedio o finale del processo idrometallurgico, qualora sia richiesta la riduzione granulometrica per rendere più efficace l'operazione successiva (per esempio la

lisciviazione).

- 4 Vagliatura:** si tratta di una operazione preliminare atta ad escludere i rings e le sfere di allumina o silice più grandi che intaserebbero i sistemi di carico.
- 5 Lisciviazione:** dopo i pretrattamenti meccanici, se necessari, i catalizzatori sono messi a contatto con acqua oppure con una soluzione alcalina o acida al fine di trasferire in soluzione i metalli di interesse. Dalla filtrazione seguente si ottiene il residuo silico-alluminato.
- 6 Filtrazione:** la filtrazione serve a separare il materiale solido dalla soluzione in cui è contenuto.
- 7 Centrifugazione:** tale operazione ha la stessa funzione della filtrazione ma sarà effettuata con una centrifuga. Questa apparecchiatura permette di separare meglio il solido di una determinata granulometria rispetto a filtri quali quelli a cartuccia o filtropressa.

8

Le operazioni R8 di recupero prodotti da catalizzatori saranno effettuate nel nuovo capannone C, all'interno dell'area 15, dove si svolgono anche le operazioni R4.

L'area 15 è delimitata da una striscia gialla e contornata dalla viabilità interna su due lati, al fine di agevolare con mezzi meccanici sia il carico che lo scarico dei materiali dalle varie apparecchiature. In questa area, ed in particolare nell'arrostitore CAL , sarà effettuata l'operazione di trattamento dei catalizzatori..

I catalizzatori arrostiti o essiccati (dipendentemente dalla tipologia) sono poi lavorati nella sezione idrometallurgica posizionata all'interno dell'area14. Il residuo solido della lisciviazione con acqua è composto per la maggior parte da allumina: tale residuo può essere valorizzato presso terzi per il recupero del resto dei metalli come cobalto e nichel. Per altre tipologie di catalizzatori, essi potranno essere lisciviati direttamente in uno dei reattori appartenenti all'area 38 con un acido forte. Dopo la filtrazione la soluzione va al recupero di terre rare mentre il residuo solido, dopo essere stato lavato ed asciugato, può essere stoccato in big bags e spedito ad un cementificio per la produzione del clinker.

I codici in ingresso per i quali si richiede autorizzazione sono i seguenti:

160801	catalizzatori esauriti contenenti oro, argento, renio, rodio, palladio, iridio o platino (tranne 16 08 07)
160802*	catalizzatori esauriti contenenti metalli di transizione (3) pericolosi o composti di metalli di transizione pericolosi
160803	catalizzatori esauriti contenenti metalli di transizione o composti di metalli di transizione, non specificati altrimenti
160804	catalizzatori esauriti da cracking catalitico fluido (tranne 16 08 07)
160805*	catalizzatori esauriti contenenti acido fosforico
160806*	liquidi esauriti usati come catalizzatori
160807*	catalizzatori esauriti contaminati da sostanze pericolose

Descrizione dei locali e delle aree in cui si intende procedere alla operazione di recupero R8 delle attrezzature e dei macchinari utilizzati :

Come evidenziato da planimetria allegata le aree interessate al trattamento R8 si trovano nel capannone H e sono le seguenti:

Area 15	A = 113 mq	peric. X non peric. X	
Caratteristiche dell'area:			
<p>L'area 15 è adibita a trattamenti fisico-meccanici e termici dei rifiuti da cui devono essere recuperati i metalli. L'area è dotata delle seguenti apparecchiature: un calcinatore elettrico rotativo con annesso ciclone e camera di post-combustione, mulino ed un aglio . Tutte le apparecchiature di trattamento meccanico sono sotto aspirazione e le polveri abbattute in un filtro a maniche collegato al camino E14. Il calcinatore è sempre collegato ad un impianto di abbattimento per i gas al camino E1. Tutte le apparecchiature operano in modalità batch (discontinua) ma alcune potranno passare in modalità continua dopo un certo periodo di tempo. Le operazioni di carico e scarico sono effettuate tramite tramogge, coclee oppure nastri. Anche le tramogge di carico avranno una aspirazione tangenziale al fine di limitare al massimo la polverosità che si genera durante il rovesciamento del materiale dalle ceste movimentate dai muletti. In questa area saranno trattati soprattutto catalizzatori, fanghi, sali ed altri residui solidi quali particolari elettronici ed elettrici.</p> <p>Il vibrovaglio servirà a vagliare materiali molto disomogenei in termini di dimensioni, per esempio per separare le sfere di allumina dai catalizzatori esausti dell'industria petrolifera o per ottenere un materiale omogeneo dopo la macinazione nel mulino.</p> <p>Il mulino sarà a martelli o a sfere e/o a lame e servirà per ridurre i materiali trattati tipo catalizzatori, fanghi essiccati e similari in pezzatura inferiore.</p> <p>Il calcinatore rotativo verrà impiegato per la rimozione di materiale organico e zolfo principalmente dai rifiuti contenenti metalli non ferrosi come ad es. i catalizzatori esausti dell'industria petrolifera. Il calcinatore potrà trattare qualunque materiale autorizzato che necessiti di essere ossidato per le lavorazioni idrometallurgiche a valle.</p> <p>Macchine operatrici: Muletti, transpallet.</p> <p>Emissioni: Le apparecchiature di pre-trattamento meccanico sono aspirate e le emissioni, composte essenzialmente da polveri, sono convogliate in un filtro a maniche e da qui al camino E1. Le apparecchiature, dove possibile, saranno chiuse con aspirazione diretta. Dove non sarà possibile si sofferirà con cappe aspiranti laterali o superiori. I fumi dell'arrostitore sono convogliati all'impianto di abbattimento collegato sempre al camino E1.</p>			
Area 14	A = 113 mq	peric. X non peric. X	
Caratteristiche dell'area:			
<p>L'area 14 è destinata al recupero per via idrometallurgica dei metalli da rifiuti. I reattori e tutte le attrezzature all'interno dell'area 14 saranno utilizzate ad esempio per il recupero dei metalli quali rame dall'industria galvanica e chimica, argento e oro dagli scarti dell'industria elettronica e orafo/argentiera, cerio e terre rare, vanadio e molibdeno da catalizzatori esausti dell'industria petrolifera. A seconda delle soluzioni e dei materiali che arriveranno in stabilimento i reattori potranno anche essere utilizzati per reazioni necessarie alla precipitazione ed al recupero di altri metalli di interesse quali nichel, lantanio e non ferrosi in generale.</p> <p>L'area è caratterizzata da due reattori tronco conici di volumetria variabile compresa tra 2 e 3 m³ e sono costituiti da reattori agitati..</p> <p>Per la movimentazione dei liquidi e delle sospensioni ci si avvale di pompe, ciascuna alloggiata sotto o di fianco ai reattori e serbatoi serviti. L'area 14 sarà anche delimitata da un cordolo di cemento impermeabilizzato in grado di contenere eventuali perdite di reattori e pompe utilizzate per l'idrometallurgia. Inoltre ciascun reattore, almeno quelli che trattano materie prime acide, avrà il proprio bacino di contenimento. Alcuni materiali arrostiti e macinati saranno stoccati in appositi contenitori. Il materiale è poi caricato tramite una coclea direttamente nel reattore. Il carico può anche</p>			

essere effettuato con tramoggia provvista di coclea.

L'impianto idrometallurgico comprenderà anche una centrifuga centrifuga.

Macchine operatrici: Muletti, transpallet.

Emissioni: non verranno prodotte emissioni

Altre attrezzature mobili che potranno essere utilizzate a seconda delle necessità tecniche-operative possono essere filtri, pompe, cisternette, serbatoi in plastica.

Nelle fasi del trattamento di recupero R8 verranno generati una serie di rifiuti che avranno i seguenti codici **CER di uscita**:

060106*	altri acidi
060199	rifiuti non specificati altrimenti
060205*	altre basi
060299	rifiuti non specificati altrimenti
060313*	sali e loro soluzioni, contenenti metalli pesanti
060314	sali e loro soluzioni, diversi da quelli di cui alle voci 060311 e 060313
060315*	ossidi metallici contenenti metalli pesanti
060316	ossidi metallici, diversi da quelli di cui alla voce 060315
060399	rifiuti non specificati altrimenti
060502*	fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti, contenenti sostanze pericolose
060503	fanghi prodotti dal trattamento in loco degli effluenti, diversi da quelli di cui alla voce 060502
160801	catalizzatori esauriti contenenti oro, argento, renio, rodio, palladio, iridio o platino (tranne 16 08 07)
160802*	catalizzatori esauriti contenenti metalli di transizione (3) pericolosi o composti di metalli di transizione pericolosi
160803	catalizzatori esauriti contenenti metalli di transizione o composti di metalli di transizione, non specificati altrimenti
160807*	catalizzatori esauriti contaminati da sostanze pericolose
190203	miscugli di rifiuti composti esclusivamente da rifiuti non pericolosi
190204*	miscugli di rifiuti contenenti almeno un rifiuto pericoloso
190205*	fanghi prodotti da trattamenti chimico-fisici contenenti sostanze pericolose
190206	fanghi prodotti da trattamenti chimico-fisici diversi da quelli di cui alla voce 190205
190299	rifiuti non specificati altrimenti
191001	Rifiuti di ferro e acciaio
191002	rifiuti di metalli non ferrosi
191005*	altre frazioni contenenti sostanze pericolose
191006	altre frazioni diverse da quelle di cui alla voce 191005
191202	metalli ferrosi
191203	metalli non ferrosi

Dall'operazione R8 potranno fuoriuscire anche prodotti secondo le definizioni delle norme UNI di riferimento.

Finalità dell'operazione

La finalità dell'operazione è quella di recuperare prodotti dai catalizzatori, per cui gli unici prodotti che si possono recuperare sono i supporti di allumina e silice. Il supporto può essere trattato in un

forno di fusione per la separazione ulteriore del composito silice-allumina dai metalli rimanenti. Alternativamente il supporto, cioè il residuo solido della prima lisciviazione, può essere valorizzato tal quale. Inoltre, l'altra finalità dell'operazione R8 può essere la rigenerazione degli stessi, cioè l'eliminazione tramite processo termico degli inquinanti (idrocarburi, coke, zolfo) per restituire al catalizzatore almeno una parte dell'attività catalitica perduta.

Elencare i vantaggi derivanti dalla operazione di gestione in materia di sicurezza ambientale (fattori di rischio: emissioni, odori, rumori, produzione di rifiuti, rischi di contaminazione dell'ambiente circostante, di incidenti e di incendi anche nelle operazioni di trasporto e stoccaggio):

Sono diversi gli aspetti ambientali coinvolti nell'operazione R8 legati alle finalità operative.

L'impatto legato all'odore è molto limitato sebbene alcune tipologie di catalizzatori, come quelli per idrodesolforazione, contengano solfuri, coke, per cui c'è un impatto odorigeno potenziale. I catalizzatori però arrivano in stabilimento in fusti chiusi ermeticamente, dopo di che, una volta aperti, sono immediatamente caricati nella tramoggia di alimentazione dell'arrostitore, posta sotto aspirazione. Per quanto riguarda le polveri la loro generazione è limitata perché tutte le operazioni meccaniche e fisiche sono effettuate sotto aspirazione. Alcuni dei catalizzatori come quelli per cracking catalitico sono già ossidati e sotto forma di polveri. Quando essi sono caricati nel reattore per la prima lisciviazione la generazione delle polveri è molto limitata in quanto la tramoggia di carico è aspirata. Il residuo solido silico-alluminato è inoltre bagnato quando scaricato dal sistema filtrante e quindi non emette polveri.

Le emissioni sono intercettate puntualmente e trattate negli appositi impianti prima di essere riversate nell'atmosfera dai relativi camini. Emissioni di reflui liquidi non sono previste perché tutte le eventuali soluzioni reflue delle lavorazioni batch o provenienti dall'impianto di idrometallurgia principale saranno stoccate in serbatoi di adeguata capacità o cisternette aventi opportuni bacini di contenimento e quindi smaltite all'esterno presso appositi impianti di trattamento reflui.

Non ci sono problemi di contaminazione nell'ambiente circostante durante le lavorazioni idrometallurgiche perché ci sono bacini di contenimento singoli nonché il bacino che circonda tutta l'area 14. In caso di perdite e fuoriuscite accidentali delle soluzioni non c'è dispersione nel terreno, anche perché la pavimentazione del capannone è impermeabilizzata. La movimentazione dei catalizzatori produce un certo quantitativo di polveri ma tutte le apparecchiature sono poste sotto aspirazione e le polveri abbattute tramite ciclone e filtro a maniche. Al di là dei pochi fanghi prodotti nella purificazione della soluzione, tutti i vari composti uscenti dal processo idrometallurgico sono valorizzabili, la produzione di rifiuti è quindi minima se comparata con altri processi idrometallurgici che per esempio trattano i minerali primari da cui si ricavano gli stessi metalli (nichel, vanadio, molibdeno, allumina, cobalto e terre rare).

Diminuiscono i trasporti necessari a trasferire i catalizzatori negli impianti di recupero in Europa più vicini, e quindi c'è una forte diminuzione dell'inquinamento ad essi legato. Infine, si aumenta il ciclo di vita delle materie recuperate: come auspicato e sostenuto dalla Direttiva Europea 2008/98 CE, con questo impianto viene privilegiato il riutilizzo, il riciclo e il recupero.

Le operazioni di trattamento sopra descritte interesseranno le seguenti matrici ambientali:

Impatto idrico

Non ci sono interferenze con la matrice emissioni idriche, tutte le soluzioni reflue dei processi effettuati nel capannone C sono stoccate in serbatoi o cisternette ed inviate ad appositi impianti di trattamento e smaltimento reflui.

Impatto acustico

Il rumore connesso all'operazione R8 è ovviamente legato ai macchinari principali ed ausiliari con

cui si effettuano le lavorazioni. Il rumore è però localizzato all'interno del capannone H con effetti all'esterno trascurabili; gli operatori saranno dotati di appositi DPI certificati CE.

Impatto aria

Le lavorazioni verranno effettuate sempre in apparecchiature poste sotto aspirazione tramite cappe e linee localizzate convogliate direttamente all'interno delle varie apparecchiature (serbatoi, reattori, etc..) pertanto le eventuali emissioni saranno trattate attraverso impianti di abbattimento specifici, cioè l' impianto E1.

Impatto suolo e sottosuolo

Lo stoccaggio dei materiali all'interno dei capannoni avviene su pavimentazione industriale realizzata tramite soletta in cemento armato dello spessore di 20 cm dotata di finitura superficiale al quarzo, giunti di dilatazione ed armata con rete elettrosaldata e aggiunta di fibre in materie plastiche antifessurazione. Il sottofondo è realizzato con massicciata in pietrisco calcareo, pertanto sono state adottate le migliori tecnologie disponibili per minimizzare il rischio di contaminazione del suolo.

Tutti i serbatoi che contengono soluzioni hanno il proprio bacino di contenimento, anche se non costituiscono stoccaggio.

Quantità max. giornaliera dell'operazione di gestione:

La potenzialità dell'impiantistica recupero materiali da catalizzatori è pari a 30 t/g.

Quantità max. annuale dell'operazione di gestione:

La potenzialità dell'impiantistica recupero materiali da catalizzatori è pari a 9.000 t/a.