



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101989900086318
Data Deposito	26/10/1989
Data Pubblicazione	26/04/1991

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	M		

Titolo

PROCEDIMENTO PER IL TRATTAMENTO DI PILE ESAUSTE

26 OTT. 1989

22146A/89

Descrizione dell'invenzione avente per titolo:

"PROCEDIMENTO PER IL TRATTAMENTO DI PILE ESAUSTE"

della NUOVA SAMIM S.p.A.

Riassunto

Viene descritto un procedimento per il trattamento di pile esauste di qualsiasi tipo comprendente essenzialmente i seguenti stadi:

- a) frantumazione delle pile esauste, seguita da un'agitazione in acqua e da una vagliatura da cui si ottiene una torbida acquosa polverulenta (sottovaglio) ed una frazione grossolana (sopravaglio);
- b) agitazione della torbida acquosa polverulenta effettuata ad un pH superiore a 7, seguita da una filtrazione mediante cui i solidi vengono separati dalla soluzione acquosa che viene inviata ad un trattamento acque;
- c) eliminazione del mercurio sia dalla frazione grossolana di cui al punto (a) sia dai solidi separati di cui al punto (b) in un forno di demercurizzazione ottenendo dei residui essenzialmente privi di mercurio.

Descrizione

La presente invenzione riguarda un procedimento

per il trattamento di pile esauste.

Il motivo per cui le pile esauste vengono trattate è fondamentalmente ecologico: la separazione, l'eliminazione ed il recupero sia del mercurio, il componente ritenuto il più nocivo, sia di altri componenti nocivi quali Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, Ni, Cl^- , NH_4^+ , KOH, Cr ect. Un altro motivo è dato dal fatto di poter recuperare alcuni componenti delle pile (manganese, ferro, zinco, cadmio, nichel, etc.).

I processi di trattamento pirometallurgici convenzionali consistono essenzialmente nei seguenti stadi:

- frantumazione delle pile
- trattamento termico in forno mediamente a $600-800^\circ\text{C}$
- condensazione e separazione del mercurio sviluppatosi dai gas nel forno
- trattamenti diversi del residuo del forno per la separazione grossolana dei componenti principali (Fe, Mn, Zn).

Sono conosciuti, inoltre, altri processi di tipo idrometallurgico che comprendono, dopo la frantumazione delle pile, una dissoluzione del materiale macinato in uno o più opportuni agenti dissolventi

(acido nitrico, cloridrico, solforico, acetico, ect.), ottenendo una prima separazione dei vari componenti delle pile, seguita da trattamenti noti (tipo elettrolisi, cementazione, precipitazione, etc.) per ottenere una separazione più spinta in modo da avere un prodotto commerciale.

In generale si può dire che i maggiori inconvenienti di detti processi sono dati sia dal loro costo di esercizio, sia dalla loro pericolosità in quanto per esempio nel trattamento termico nel forno si vengono a formare combinazioni gassose di mercurio, cloruri, sostanze organiche, ammoniaca, metalli pesanti (cadmio, piombo, zinco, etc,) che richiedono un alto ed accurato controllo.

Anche nei processi che utilizzano agenti dissolventi possono formarsi, dall'attacco con acidi forti, composti tossici tipo idrogeno, nebbie acide, etc.

Inoltre sono processi molto complicati in quanto la dissoluzione effettuata con un determinato acido, pur risolvendo il problema di un particolare componente, porta però ad una intima miscelazione degli altri componenti (ad esempio in soluzione comune) tale che la loro riseparazione

posteriore diventa estremamente complicata.

Un altro tipo di procedimento noto è quello descritto nella domanda di brevetto DE 247023.

Detto procedimento comprende essenzialmente:

- una fase iniziale, molto complicata, di macinazione, vagliatura e separazione magnetica dei componenti dalla quale si ottengono quattro correnti:
 - una prima corrente contenente rottami magnetici (Fe)
 - una seconda costituita soprattutto da pile alcaline non frantumatesi
 - una terza non-magnetica (carta, plastica, pile non aperte)
 - una quarta corrente costituita dalla parte polverulenta dei sottovagli (massa nera fine).
- la quarta corrente preventivamente addizionata della massa nera e della parte non magnetica proveniente dalla prima e seconda corrente viene lavata con acqua per eliminare i sali alcalini e d'ammonio, indi riunita alla terza e trattata in un forno di demercurizzazione da cui esce una corrente gassosa contenente mercurio e composti organici, che viene quindi

- sottoposta a post-combustione e condensazione del mercurio, e un residuo inviato a sua volta in un forno WAELZ per la separazione di Zn, Cd, Pb in cui si forma un altro residuo il quale viene trattato con acido solforico per ottenere un residuo di biossido di manganese ed una soluzione di solfato di manganese;
- la prima corrente viene demercurizzata in un forno ed il residuo viene rimacinato e riseparato meccanicamente ottenendo un prodotto finito di ferro ed un fine residuo che viene riunito al ciclo principale del fine (quarta corrente);
 - la seconda corrente viene sottoposta a macinazioni in appositi mulini e ad un trattamento termico formando infine una parte magnetica riunita alla prima corrente e una parte polverulenta non-magnetica che viene riunita alla quarta corrente.

Più in particolare si può osservare dallo schema descritto nel brevetto DD-247023 che la terza corrente va direttamente al forno di demercurizzazione senza alcun lavaggio precedente e che la prima corrente e la seconda corrente prima di essere state lavate subiscono dei trattamenti

termici sopra i 300°C (rispettivamente 700°C e 318°C max).

Tutto ciò porta agli stessi inconvenienti, seppure in misura lievemente minore, riscontrati nei processi anteriori sopra citati in quanto sia nei trattamenti termici, sia nel forno di demercurizzazione in particolare, si formano le nocive combinazioni gassose di mercurio, cloruri, sostanze organiche, metalli pesanti, ammoniaca, etc. Noi abbiamo trovato un procedimento che supera gli inconvenienti riscontrati nei processi anteriori e presenta i seguenti sostanziali vantaggi:

- una elevata igiene ambientale in quanto lavoriamo con acqua a temperatura ambiente ed al forno di demercurizzazione operiamo con temperature mediamente più basse ed in assenza in pratica di cloruri, di ammonio, potassa, etc, evitando in tal modo la formazione di qualunque composto nocivo e/o imprevedibile;
- una praticamente assoluta demercurizzazione dei residui fino a 1:2 g/t finale di Hg;
- bassi costi operativi e alta sicurezza di marcia.

Il procedimento, oggetto della presente invenzione, per il trattamento di pile esauste di

qualsiasi tipo, comprende essenzialmente i seguenti stadi:

- a) frantumazione delle pile esauste, seguita da un'agitazione in acqua, effettuata per un periodo di tempo preferibilmente compreso fra 5 e 15 minuti, e da una vagliatura da cui si ottiene una torbida acquosa polverulenta (sottovaglio) ed una frazione grossolana (sopravaglio);
- b) agitazione della torbida acquosa polverulenta effettuata ad un pH superiore a 7, seguita da una filtrazione mediante cui i solidi vengono separati dalla soluzione acquosa che viene inviata ad un trattamento acque;
- c) eliminazione del mercurio sia dalla frazione grossolana di cui al punto (a) sia dai solidi separati di cui al punto (b) in un forno di demercurizzazione ottenendo dei residui essenzialmente privi di mercurio.

I residui del forno di demercurizzazione possono costituire materia prima per l'industria del manganese e delle ferro-leghe oppure possono essere inviati ad impianti metallurgici tipo WAELZ o Imperial Smelting per il recupero di zinco, piombo, cadmio e la scorificazione o recupero del

manganese e del ferro oppure possono subire l'eliminazione della parte magnetica seguita da un attacco con separazione idrometallurgica (elettrolisi, cementazione, etc.) del residuo deferrizzato volta alla separazione principale Zn-Mn.

Un'altra alternativa consiste nel sottoporre detti residui ad una vagliatura dalla quale si ottiene una frazione fine (in buona parte MnO_x ed una frazione grossolana sulla quale viene effettuata una separazione ottenendo, divisi, rottami di ferro e di zinco.

Il forno di demercurizzazione opera ad una temperatura preferibilmente minore di $700^{\circ}C$ e più preferibilmente compresa fra 500 e $630^{\circ}C$.

L'agitazione della torbida polverulenta è preferibilmente effettuata preferibilmente ad un pH compreso fra 8 e 10 per un tempo compreso fra 10 e 30 minuti.

Alla soluzione acquosa ottenutasi dalla filtrazione della torbida acquosa polverulenta, prima di essere inviata al trattamento acque, può essere eventualmente ridotto il contenuto in ammoniaca.

Per quanto riguarda la frazione grossolana (sopravaglio) di cui al punto (a) la stessa può essere eventualmente suddivisa (prima di essere

demercurizzata) allo scopo di ottenere la separazione delle plastiche dagli altri componenti metallici e non-metallici; le plastiche sono poi lavate recuperando i residui polverosi che vengono addizionati insieme all'acqua di lavaggio alla torbida acquosa polverulenta di cui al punto (a), mentre i componenti metallici e non-metallici sono inviati al forno di demercurizzazione di cui al punto (c).

L'invenzione sarà ora meglio descritta avvalendoci dello schema della fig. 1 allegata che ne rappresenta una realizzazione ma che non deve considerarsi una limitazione all'invenzione stessa.

(Gli stadi non obbligatori, cioè preferiti o eventuali, sono tratteggiati nello schema).

La carica (1) costituita da pile a secco di qualunque tipo (alcaline, acide, nichel-cadmio, mercurio, etc.) viene prima frantumata in un mulino a coltelli (2), indi lavata in un tamburo dilavatore (3) con acqua (4) (portando in soluzione tutti i cloruri, facendo precipitare tutti i sali solubili di zinco, manganese ed altri metalli pesanti, favorendo inoltre la altrettanto importante separazione e pulitura dei pezzi macinati con susseguente più facile separazione

delle plastiche dalle parti metalliche ad esse attaccate), vagliata in un vaglio (5) rotativo a scosse con maglie da 2 a 4 mm, tenuto sotto pioggia d'acqua (6), mediante cui si ottengono due correnti, una torbida acquosa polverulenta (7) ed una frazione grossolana (8) di pezzi con dimensioni medie 0,8 x 1 cm.

Sulla frazione grossolana (8) può essere eventualmente effettuata una separazione in una macchina idro-gravimetrica (9), alla quale viene alimentata anche acqua (10), allo scopo di separare per galleggiamento le plastiche (11) dai componenti pesanti metallici e non-metallici (12). Sulle plastiche (11) viene effettuato un lavaggio (13) con una soluzione acquosa debolmente acida contenente 1-2 ppm di un tensioattivo industriale; indi vengono risciacquate su vaglio con acqua (14) in modo da lavare via i residui polverulenti, eventualmente ancora attaccati, i quali (15) insieme all'acqua di lavaggio vengono riuniti alla torbida (7).

La corrente (16) rappresenta le plastiche lavate che possono essere inviate a discarica.

Sulla torbida (7) viene effettuata un'agitazione in una tina (17) ad un pH 9-9,5, aggiungendo

alcuni ppm (di NaHs), cui segue una filtrazione (18) per separare i solidi (contenenti mercurio) (19) che vengono uniti alla corrente (12); il pannello di filtrazione viene lavato con acqua.

Le correnti (12) e (19) riunite vengono inviate in un forno di demercurizzazione (20) dal quale il mercurio esce sotto forma di gas (21) (per essere condensato).

Il residuo (22) del forno di demercurizzazione viene eventualmente vagliato in un vaglio a scosse (23) dividendolo in una parte polverulenta (24) ed in una parte grossolana (25), la quale ultima viene eventualmente inviata ad una separazione magnetica (26) separando rottami di ferro (27) e di Zn, ottone e grafite (28).

La soluzione acquosa (29) uscente dalla filtrazione (18) viene inviata ad un trattamento acque (30).

Viene ora fornito un esempio effettuato mediante lo schema di fig. 1 senza gli stadi tratteggiati in figura.

Esempio

- Carica (1): Kg. 1000 di pile alcaline, acide, nichel-cadmio, mercurio, etc.
- Acqua di lavaggio (4): litri 8000

- Frazione grossolana (8): kg 379 così suddivisi:

kg 220 di Fe (0,0175% Hg contenuto)

kg 36 di plastica (0,013% Hg)

kg 75 di Zn (0,0415% Hg)

kg 35 di grafite (0,0415% Hg)

kg 10 di ottone

kg 3 di carta (0,015% Hg)

(Cl⁻ praticamente assente)

- Torbida polverulenta (7): contiene:

- acqua (in soluzione Cl⁻, NH₄⁺, K⁺)

- MnO, MnO₂, MnO₃ (solidi)

- ZnO (solido)

- nerofumo-polvere di grafite (solido)

- polveri di zinco (solido)

- fibre di carta

- Solidi (19): kg 460 solido secco così suddiviso

percentualmente (in peso):

Zn 22%

Mn 37%

Cd 0,0065%

Hg 0,26%

nerofumo 8,8%

Cl⁻ 0,06%

- Soluzione acquosa (29): litri 7940 (pH 8,9)

contenente:

Hg	100	mg/l
Zn	600	"
Cd	6	"
K	15.000	"
Cl ⁻	24.000	"
NH ₄ ⁺	6.300	"

Riguardo alla carta possiamo dire che parte si spappola nei vari lavaggi, parte rimane attaccata ai vagli da cui viene eliminata mediante raschiatura con spazzole riducendola a fibre per cui di fatto va nei solidi (19).

- temperatura media del forno di demercurizzazione: 480°C
- Residuo (22) forno di demercurizzazione:
Hg = 0,00014% (1,4 g/t).

Rivendicazioni

- 1) Procedimento per il trattamento di pile esauste di qualsiasi tipo comprendente essenzialmente i seguenti stadi:
 - a) frantumazione delle pile esauste, seguita da un'agitazione in acqua e da una vagliatura da cui si ottiene una torbida acquosa polverulenta (sottovaglio) ed una frazione grossolana (sopravaglio) ;

Hg	100	mg/l
Zn	600	"
Cd	6	"
K	15.000	"
Cl ⁻	24.000	"
NH ₄ ⁺	6.300	"

Riguardo alla carta possiamo dire che parte si spappola nei vari lavaggi, parte rimane attaccata ai vagli da cui viene eliminata mediante raschiatura con spazzole riducendola a fibre per cui di fatto va nei solidi (19).

- temperatura media del forno di demercurizzazione: 480°C
- Residuo (22) forno di demercurizzazione:
Hg = 0,00014% (1,4 g/t).

Rivendicazioni

- 1) Procedimento per il trattamento di pile esauste di qualsiasi tipo comprendente essenzialmente i seguenti stadi:
 - a) frantumazione delle pile esauste, seguita da un'agitazione in acqua e da una vagliatura da cui si ottiene una torbida acquosa polverulenta (sottovaglio) ed una frazione grossolana (sopravaglio) ;

- b) agitazione della torbida acquosa polverulenta effettuata ad un pH superiore a 7, seguita da una filtrazione mediante cui i solidi vengono separati dalla soluzione acquosa che viene inviata ad un trattamento acque;
 - c) eliminazione del mercurio sia dalla frazione grossolana di cui al punto (a) sia dai solidi separati di cui al punto (b) in un forno di demercurizzazione ottenendo dei residui essenzialmente privi di mercurio.
- 2) Procedimento come da rivendicazione 1 dove l'agitazione della torbida acquosa polverulenta viene effettuata ad un pH compreso fra 8 e 10.
 - 3) Procedimento come da rivendicazione 1 dove il forno di demercurizzazione opera ad una temperatura minore di 700°C.
 - 4) Procedimento come da rivendicazione 3 dove il forno di demercurizzazione opera ad una temperatura compresa fra 500 e 630°C.
 - 5) Procedimento come da rivendicazione 1 dove i residui del forno di demercurizzazione vengono sottoposti ad una vagliatura dalla quale si

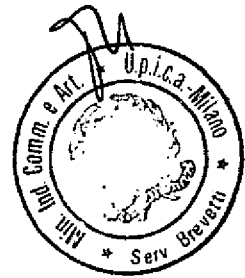
ottiene una frazione fine ed una frazione grossolana sulla quale viene effettuata una separazione ottenendo divisi rottami di ferro e di zinco.

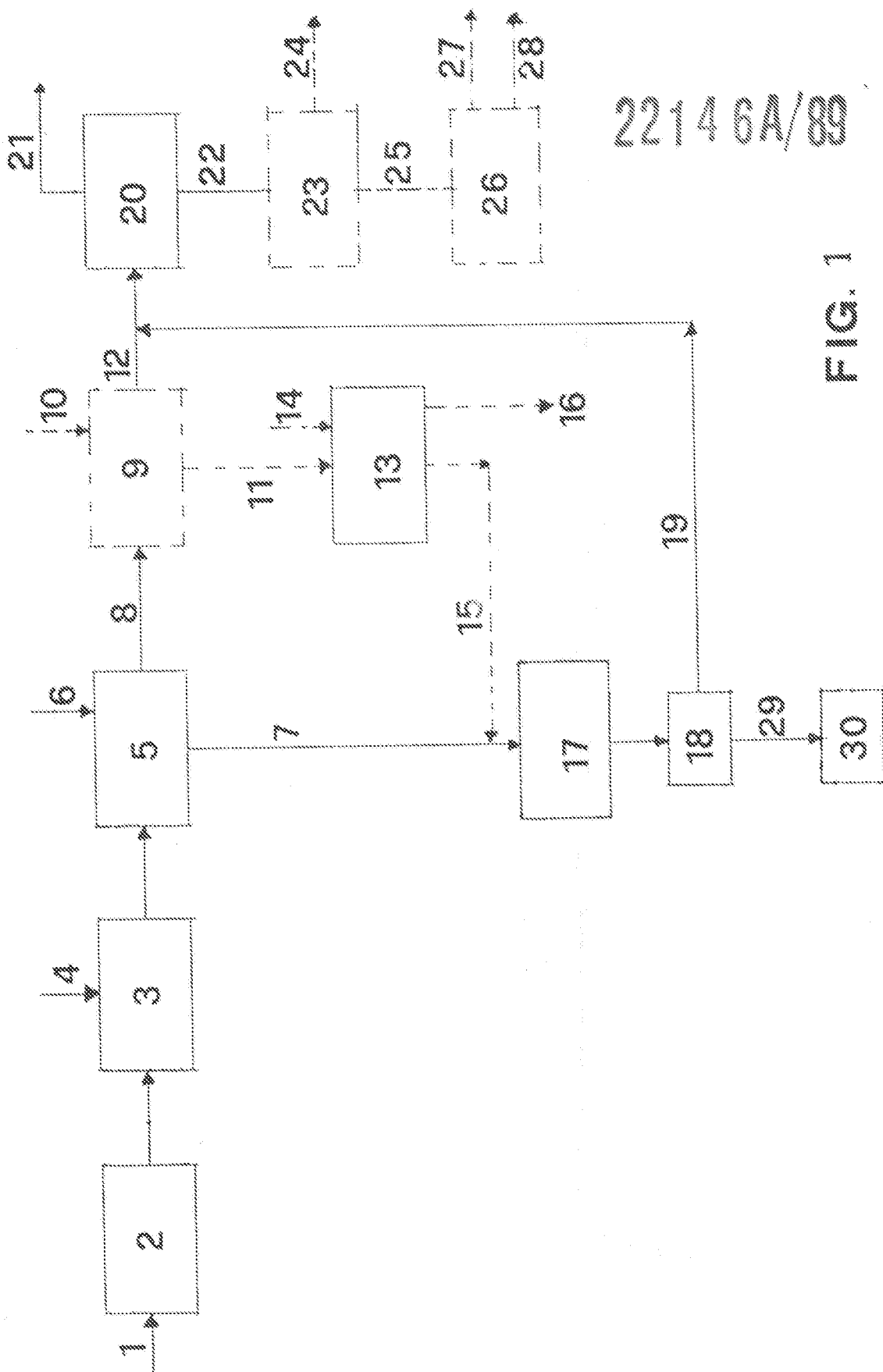
- 6) Procedimento come da rivendicazione 1 dove l'agitazione in acqua delle pile frantumate viene effettuata per un periodo di tempo compreso fra 5 e 15 minuti.
 - 7) Procedimento come da rivendicazioni 1 e 2 dove l'agitazione della torbida acquosa polverulenta viene effettuata per un periodo di tempo compreso fra 10 e 30 minuti.
 - 8) Procedimento come da rivendicazione 1 dove la frazione grossolana (sopravaglio) di cui al punto (a) viene suddivisa ottenendo la serapazione delle plastiche dagli altri componenti metallici e non-metallici, essendo poi le plastiche lavate recuperando i residui polverosi che vengono addizionati insieme all'acqua di lavaggio alla torbida acquosa polverulenta di cui al punto (a) e i componenti metallici e non-metallici inviati al forno di demercurizzazione di cui al punto (c).
-

Il mandatario Dott. CIONI Carlo



26 OTT. 1989

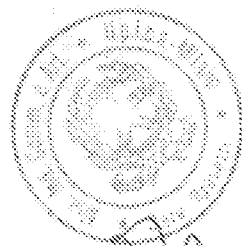




22146A/89

FIG. 1

Handwritten signature



Handwritten signature