



CHIARA FRANZINI CAPPELLETTI
INNOCHEM SERVICE
CHIARA.FRANZINI@INNOCHEMSERVICE.COM

KG, NON TRACCE: RECUPERARE METALLI PREZIOSI E ALTRO DALLE ACQUE REFLUE DELLE RAFFINERIE

Nelle raffinerie di metalli preziosi, al termine di tutti i processi di estrazione, rimangono in soluzione tracce minime di oro, argento e altri metalli che la chimica moderna sta cercando di recuperare, in modo da non perdere materiale ad alto valore. In contemporanea, la ricerca si occupa del recupero di materiale fino ad ora poco considerato, quali metalli meno nobili (selenio e rame), e sali (nitrato di sodio) in modo da scaricare acque reflue che non solo rispettano i limiti ambientali, ma che possono saltare la fase di post-trattamento in impianto di depurazione.



Non cocodrilli, ma oro nelle fogne Svizzere

Nell'ottobre del 2017 un articolo pubblicato su *Il Sole 24 Ore* [1] raccontava che in Svizzera gli scienziati dell'Istituto delle Tecnologie e delle Scienze Acquatiche avevano scoperto che ogni anno circa 43 chilogrammi di oro - corrispondenti a un valore

di mercato di oltre 1,8 milioni di dollari - finivano negli impianti di trattamento delle acque perdendosi nelle fognature. In particolare, l'articolo riportava l'affermazione dei ricercatori, secondo i quali in alcune zone del Paese, come nel Sud della regione del Ticino, «le concentrazioni nei fanghi di depurazione sono così alte da giustificare un recupero».

Si può quindi affermare che anche le fognature

valgono oro in Svizzera? In un certo senso sì. Molto semplicemente, la ragione dell'elevata concentrazione di residui di minerali preziosi nelle acque reflue si spiega con la presenza nella regione di un elevato numero di raffinerie di oro, reputate in tutto il mondo per la loro qualità. La Svizzera infatti

è il principale “hub” mondiale per la lavorazione e il trattamento dell’oro: almeno il 70% del metallo prezioso immesso sul mercato mondiale ogni anno passa attraverso le raffinerie della Confederazione Elvetica.

Considerati questi enormi volumi, le raffinerie sia svizzere sia quelle collocate in Paesi, quali Cina, India e Sud America sono costantemente e sempre più impegnate nello studio di soluzioni innovative per il trattamento delle acque di lavorazione.

Il processo tipico di affinaggio in raffineria di oro e argento prevede numerosi passaggi da stato liquido a solido dei metalli (grazie a processi di dissoluzione, precipitazione ed elettrolitici) per ottenere oro fino che raggiunge il 99,999% di purezza.

Come è noto, prima di essere scaricate nelle canalizzazioni pubbliche, per essere poi convogliate agli impianti consortili di depurazione, le acque reflue dei processi di raffinazione sono raccolte in impianti di pretrattamento concepiti in maniera tale da equalizzare il carico in uscita tramite grandi vasche, dove gli sbalzi tipici della produzione sono assorbiti ed equilibrati, ottenendo così uno scarico distribuito omogeneamente.

Nel processo di affinaggio dei metalli preziosi, queste acque provengono da tre fonti principali: acque di lavorazione dei processi chimici, che contengono un’altissima quantità di metalli disciolti (fino a centinaia di grammi per litro); acque di raffreddamento e di lavaggio, che contengono perlopiù metallo prezioso in forma solida (polveri) e acque acide dei circuiti di abbattimento, contenenti perlopiù acido nitrico, acido cloridrico e acido solforico diluiti, che hanno trascinato con sé tracce di metallo sia disciolto sia solido. I principali elementi e composti sono oro, argento, platino, palladio, rame, ferro, selenio; a questi si aggiungono nitrati, ammonio, cloruri e solfati.

Le quantità di acqua di lavorazione corrispondono a diverse migliaia di litri al giorno che, prima di essere inviati ai depuratori locali, devono essere trattati *in-house*, per recuperare i metalli disciolti. La lavorazione avviene esclusivamente presso le aziende medesime: le ragioni sono ovvie e derivano dagli altissimi carichi di metalli preziosi contenuti nelle acque.

Il trattamento dei metalli “vili”

Negli impianti di depurazione, in cui l’efficacia epurativa è basata in gran parte su processi biologici, i metalli pesanti sono molto tossici per la microfauna delle vasche biologiche e rappresentano perciò un alto fattore di rischio poiché non biodegradabili. Se prendiamo in considerazione le raffinerie svizzere, il controllo del rispetto dei limiti dell’OPAc (Ordinanza Protezione Acque - vedi Tab. 1) per gli scarichi industriali delle aziende riveste una particolare importanza [2, 3].

Per quanto riguarda alcuni metalli pesanti, le raffinerie eseguono uno screening molto selettivo già a partire dalle fonti del metallo prezioso. L’obiettivo prioritario, per quello che le riguarda, è infatti quello di ridurre nella massima misura possibile il carico tramite misure preventive da realizzare soprattutto alla fonte: pertanto le miniere fornitrici non possono avere concentrazioni superiori a pochi ppm di metalli quali piombo, cadmio e cromo. Bisogna inoltre sottolineare che le regole internazionali sul commercio di metalli preziosi richiedono che in azienda sia sempre presente personale con il compito specifico di visitare e analizzare il materiale delle miniere prima che venga firmato un contratto di fornitura (procedure di *Due Diligence* - cioè di valutazione della miniera anche dal punto di vista del rispetto della legislazione ambientale e del lavoro locale e del rispetto degli standard internazionali richiesti alle società di estrazione di metalli preziosi [4]).

Concentrazione limite	OPAc (mg/l)
piombo	0,5
cadmio	0,1
cromo	2
cobalto	2
rame	1
nichel	2
zinco	2
gadolinio	0,25

Tab. 1 - Concentrazioni massime di metalli pesanti nelle acque di scarico industriali limiti OPAc



Per quanto riguarda metalli quali rame e ferro, si procede con processi di precipitazione a sali e idrossidi; i solidi vengono generalmente inviati ad aziende specializzate nel trattamento di rifiuti pericolosi. Tali aziende dovranno tuttavia recuperare eventuali tracce di metalli preziosi ivi contenuti (anche in questo caso le ppm di oro possono rappresentare o addirittura superare il valore del costo totale di trattamento del rifiuto stesso).

Il recupero dei metalli preziosi

A differenza di quanto accade per i metalli pesanti, una quantità alta di metalli preziosi “sfugge” dagli impianti^a.

Il trattamento depurativo che devono subire le soluzioni di raffineria consta di diversi step intervallati da tempi di decantazione che possono variare dalle 4 alle 18 ore in vasche di capacità compresa fra 1.000 e 5.000 litri. La riduzione per i metalli preziosi va dalle decine di grammi/litro (10-250 g/l) nelle soluzioni di prima raffinazione ai grammi/l (1-10) grazie a dei trattamenti di precipitazione, sedimentazione e riduzione selettiva. Si procede per via iterativa fino ad arrivare a meno di 0,1 g/l.

Grazie a degli ulteriori trattamenti, che possono durare anche giorni, basati generalmente su due metodi principali (precipitazione tramite basificazione/acidificazione in presenza di agenti flocculanti e passaggio in colonne di resina a scambio ionico) le centinaia di ppm/l residue diventano 0,1-3 ppm. Possono essere inoltre presenti impianti di *electrowinning*, anche detta elettroestrazione, ossia elettrodeposizione di metalli a partire da una miscela di metalli disciolta in opportuni solventi: nel caso dell'argento, per esempio, si utilizza una soluzione ad alta concentrazione di AgNO_3 , contenente anche rame e metalli vili che rimarranno in soluzione alla fine del processo.

Prima dello scarico finale non manca ovviamente il controllo del pH, della temperatura e del contenuto di composti organici (COD-BOD); questi ultimi tuttavia non hanno mai valori tali da dover richiedere un trattamento specifico.

Le quantità totali annue di metalli “persi” sono tuttavia nell'ordine delle centinaia di grammi e in alcuni casi si raggiunge e si supera anche il chilo/anno. In particolare i metalli platinici (PGM) sono quelli più

difficili da catturare totalmente poiché in soluzione con nitrati, cloruri e ammonio formano dei complessi (ancora non del tutto identificati nella loro struttura) che è molto difficile trattenere con l'utilizzo delle tecniche di chimica inorganica tradizionale.

Negli ultimi anni si sono dunque affacciati nuovi metodi di trattamento di acque reflue industriali da raffineria che hanno destato l'interesse di molti produttori.

I metodi innovativi in uso in raffineria

Resine di coordinazione

Da uno spin off dell'Università di Parigi, oggi brillantemente assorbita da una delle maggiori industrie chimiche italiane, nascono delle resine *scavenger* basate sulla coordinazione selettiva di metalli, quali platino e palladio, grazie alla presenza di gruppi a base fosforo OPX_3 (X arilico o alchilico) in grado di resistere a condizioni estreme, come pH tra 0 e 2, acque cloridriche ammoniacali, acque fortemente nitriche, sature di cloruri o contenenti alte concentrazioni di altri metalli che però non influiscono sulla cattura dei PGM [5, 6]. Questa metodologia è già in uso a livello industriale per il trattamento di volumi fino a 1.500 l/h.

Il recupero dei nitrati

Il trattamento del nitrato di sodio e di potassio costituisce una parte importante del trattamento liquidi. L'uso di altissime quantità di acido nitrico e di soda o potassa nei processi di dissoluzione dell'argento fa sì che il limite orario di scarico sia dovuto ai valori soglia di NO_3 e NO_2 consentiti (e non alle quantità di metalli residui, come si potrebbe pensare); se superati, questi possono anche bloccare tutto il ciclo di lavorazione della raffineria poiché le vasche di trattamento non possono accogliere altri liquidi.

È il motivo per cui sono nati diversi progetti di gestione innovativa dei nitrati: uno basato sull'uso di processi biologici, un altro basato sul recupero del sale come prodotto secco e purificato.

Gli impianti di trattamento biologico anaerobico e aerobico [7] sono già utilizzati per le acque di scarico domestiche e industriali ma sono una novità se costruiti per impianti con alte concentrazioni di nitrati (1 kg/l NaNO_3). La necessità di spazio per la costruzione di vasche di denitrificazione rimane spesso

^aA causa delle tecniche estremamente costose, degli impianti altamente specializzati e delle quantità non equiparabili nella materia prima, in questa trattazione il recupero di rodio e iridio non verrà considerato

il maggiore ostacolo nella definizione del progetto, poiché il processo in sé è semplice: nella denitrificazione eterotrofa le fonti di carbonio utilizzate sono principalmente metanolo, etanolo e acido acetico, mentre la denitrificazione autotrofa (che costituisce una scelta ancora con ampi margini di sviluppo) è già riuscita a evitare l'uso di fonti di carbonio organico come elettrone-donatore grazie a batteri che usano come fonti CO_2 o H_2CO_3 . Il substrato richiesto è idrogeno e ioni solfuro (H_2S , S , S_2O_3).

Un'ulteriore opzione di recupero dei nitrati è costituito dalla concentrazione e dall'essiccazione dei sali: il nitrato di sodio e il nitrato di potassio vengono utilizzati non solo come fertilizzanti, ma anche nell'industria degli esplosivi, nella produzione di vetro ad alta resistenza e, in minor misura nell'industria alimentare per la conservazione delle carni e nell'industria farmaceutica e possono costituire un importante metodo di scarico zero nelle acque. Lo scarico finale è infatti saturo di nitrato e quasi del tutto esente da metalli: la fase di purificazione tramite estrazione non è necessaria ed è sufficiente concentrare il sale fino al livello di umidità desiderato.

Alla raffineria moderna non interessa solo l'oro

La precipitazione dei fanghi metallici costituisce una solo parziale risoluzione del problema poiché si eli-

minano dall'acqua ma non si rimuovono dal ciclo dei rifiuti, cambiando esclusivamente destinatario per lo smaltimento. Ecco perché oltre al nitrato di sodio altri due elementi possono essere affinati internamente e venduti come prodotto: il selenio e il rame.

La purezza potenziale è vicina al 99% (nulla a competere con le purezze di oro e argento del 99,99% e oltre), ma questi metalli possono costituire un'interessante apertura a mercati alternativi con prodotti che sono richiesti per numerosi usi, venendo anch'essi considerati, nell'industria moderna, come "semi-preziosi".

Uno dei rifiuti più particolari di una raffineria è costituito dal selenio, presente in piccole percentuali nella materia grezza (i blocchi provenienti dalle miniere detti *doré*), ma che in un anno può essere raccolto sino a decine di chili. Anche questo elemento può essere affinato, diventando un prodotto da vendere. Il selenio si forma principalmente come selenito di argento durante la fase di pre-affinaggio del *doré*, cioè la separazione dell'oro dagli altri metalli tramite dissoluzione con acido nitrico. Il nitrato di argento ottenuto sarà ricco di rame e selenio e proprio quest'ultimo elemento sarà precipitato tramite aggiunta di soda caustica alla soluzione. Il fango così ottenuto potrà essere lavato e disciolto con acido



Fig. 1 - Selenio metallico

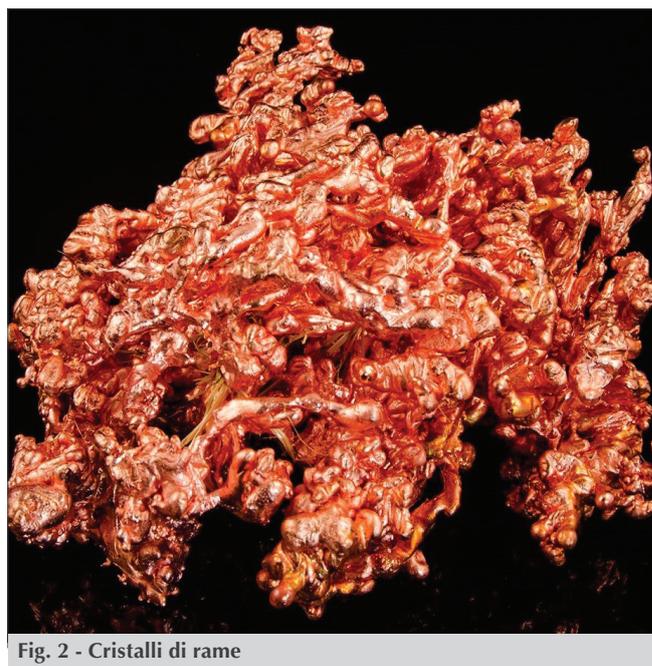


Fig. 2 - Cristalli di rame



cloridrico. L'acido selenioso verrà successivamente ridotto e il metallo asciugato in forni rotativi (Fig. 1). Il selenio ha un valore di mercato di qualche centinaio di dollari al chilo e questo processo permette alla raffineria di coprire alcuni dei costi del ciclo di depurazione delle acque.

Il rame è decisamente il metallo più presente in una raffineria dopo oro e argento e spesso, come descritto in precedenza, viene ancora trattato esternamente. Le opportunità di installazione di un impianto di elettrowinning del rame (Fig. 2) e della vendita diretta costituiscono un naturale passaggio se la raffineria vuole aumentare il suo profitto e al tempo stesso ridurre i rifiuti.

Risulta quindi evidente come sia sempre più necessario attivarsi con investimenti specifici per avere un livello decrescente di impatto ambientale, utilizzando al tempo stesso tutti i composti presenti nella materia di partenza creando prodotti nuovi e scaricando di conseguenza acque che non necessitano di ulteriori trattamenti.

Le potenzialità di una raffineria moderna sono costituite da una continua ricerca e volontà di utilizzare sempre meno acidi, basi e acqua ed energia elettrica proveniente da fonti non rinnovabili grazie all'utilizzo di tecnologie innovative: un primo esempio è costituito dalla tecnologia ALS (*Acidless*) basata sull'uso di un apparato sottovuoto [8]. Un secondo esempio può essere quello di aumentare il proprio portfolio prodotti tramite la sintesi diretta di composti secondari contenenti metallo prezioso e perciò fornire all'industria chimica grandi quantità di materiali che dovrebbero essere altrimenti sintetizzati da terzi a partire dal metallo prezioso (ricorrendo a ulteriori composti chimici, acqua ed energia) [9].

La raffinazione dei metalli preziosi si basa da decine di anni sugli stessi principi, ma con le nuove richieste definite dai principi della *Green Chemistry* noi chimici abbiamo ben più di una sfida da affrontare. Bisogna saper accettare dunque, quella complessità che la scienza stessa, nella sua storia, impone. Senza dubbio, come scrive il grande epistemologo Gaston Bachelard, «La conoscenza del reale è una luce che proietta sempre da qualche parte delle ombre» [10]. Ma proprio per tale motivo, lo sviluppo scientifico deve saper superare gli ostacoli che sono nella storia delle sue stesse procedure, nella consapevolezza

che nel procedere della scienza le negazioni di idee e teorie correggono per estensione ideale e teorica. Risolvere dunque alcuni importanti problemi “tecnici” significa semplicemente seguire lo sviluppo scientifico in quella prospettiva che caratterizza la sua sempre attuale modernità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.ilsole24ore.com/art/mondo/2017-10-15/in-svizzera-trovati-43-chili-d-oro-fognature-110143.shtml?uid=AehMaynC>
- [2] <https://www4.ti.ch/dt/da/spaas/upaai/temi/acqua-protezione-e-approvigionamento/basi-legali/basi-legali/>
- [3] <https://www.ub.unibas.ch/ub-hauptbibliothek/>
- [4] <http://www.lbma.org.uk/>
- [5] A. Musina et al., *New Journal of Chemistry*, 2018, **10**.
- [6] Q. Ricoux et al., *Chemical Engineering Journal*, 2015, **264**, 772; DOI <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.139>
- [7] A. Mohseni-Bandpi et al., *Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, 2013, **11**, 35.
- [8] G. Faoro et al., WO 2016128109A1, IKOI Srl.
- [9] J.J. Wilson, S.J. Lippard, *Chem Rev.*, 2014, **114**(8), 4470.
- [10] G. Bachelard, *Il razionalismo applicato*, Bari, Dedalo, 1993, p. 71.

Kg, not Traces: Recover Precious Metals and Other from Waste Water from Refineries

In a precious metals refinery, wastewater treatment is a taught activity. It is necessary to be compliant with current regulation regarding heavy metals disposal and, at the same time, recover all the precious content such as gold, silver, platinum and palladium. What seems to be few milligrams of material, sums up to kilograms every year. The new challenge for chemists is to be able to discharge nearly pure drinking water. Concurrently the refinery has the opportunity of cost saving thanks to innovative ways of using all material that today is only waste.