



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di processi eco innovativi per il recupero di metalli ad elevato valore aggiunto da RAEE

D. Fontana, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati, G.N. Torelli

SVILUPPO DI PROCESSI ECO INNOVATIVI PER IL RECUPERO DI METALLI AD ELEVATO VALORE AGGIUNTO DA
RAEE

Fontana Danilo, Pietrantonio Massimiliana, Pucciarmati Stefano, Torelli Giorgia Nadia (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

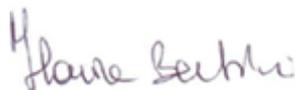
Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso di energia elettrica

Progetto: Risparmio nei settori: civile, industria e servizi

Obiettivo: Sviluppo di processi eco innovativi per il recupero di metalli ad elevato valore aggiunto da RAEE

Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	9
2.1 RECUPERO DEL PALLADIO DA SCHEDE ELETTRONICHE	9
2.1.1 <i>Descrizione del campione</i>	10
2.1.2 <i>Caratterizzazione</i>	11
2.1.3 <i>Lisciviazione</i>	12
2.1.4 <i>Recupero selettivo del Palladio in forma metallica</i>	13
2.2 RECUPERO DI METALLI E TERRE RARE DA LAMPADINE A FLUORESCENZA.....	17
2.2.1 <i>Descrizione del campione</i>	18
2.2.2 <i>Caratterizzazione</i>	19
2.2.3 <i>Lisciviazione</i>	20
2.2.4 <i>Studio dell'efficacia delle tecniche di separazione e purificazione</i>	22
2.3 RECUPERO DI METALLI E TERRE RARE DA MAGNETI PERMANENTI	32
2.3.1 <i>Descrizione del campione</i>	32
2.3.2 <i>Caratterizzazione</i>	33
2.3.3 <i>Determinazione della cinetica e delle migliori condizioni di lisciviazione</i>	35
2.3.4 <i>Studio dell'efficacia delle tecniche di separazione e purificazione</i>	36
2.4 STUDIO PRELIMINARE DEL TRATTAMENTO DEL REFLUO PRODOTTO DAL PROCESSO IDROMETALLURGICO SVILUPPATO DA UTTAMB PER IL RECUPERO DI CU, PB, SN, AG, AU (BREVETTO ENEA N.ITRM20130549).....	41
2.4.1 <i>Descrizione del campione</i>	41
2.4.2 <i>Caratterizzazione</i>	42
3 CONCLUSIONI.....	47
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	49
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	50

Sommario

La crescente domanda di materie prime strategiche essenziali per la maggior parte dei dispositivi elettrici ed elettronici ha causato criticità nel loro approvvigionamento in relazione anche al fatto che la produzione di alcuni di questi elementi risulta attualmente concentrata in un ristretto numero di Paesi, per lo più extra europei (Cina, Russia, Brasile, Sud Africa, etc.).

Il Laboratorio di Sostenibilità dei sistemi produttivi e territoriali-Usa efficiente delle risorse ha sviluppato le attività descritte in questo report con l'obiettivo di valorizzare i Rifiuti provenienti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche.

Tali attività hanno avuto come finalità il recupero di palladio da schede elettroniche, di metalli e terre rare da lampade a fluorescenza e da magneti permanenti; sono inoltre stati effettuati degli studi preliminari per ridurre l'impatto ambientale del refluò prodotto dal processo idrometallurgico sviluppato da ENEA (Brevetto n.ITRM20130549).

Data l'estrema eterogeneità e complessità delle matrici oggetto di studio, ad una prima fase di caratterizzazione è seguito lo studio, attraverso tecniche idrometallurgiche della separazione, purificazione e recupero delle materie prime di interesse.

La metodologia seguita è stata quella di un approccio integrato, definito "Prodotto Centrico", basata su una visione sistemica di tutti gli elementi contenuti in un prodotto complesso a fine vita. Tale approccio si riflette sia nelle metodologie analitiche che di processo con la finalità di verificare in ogni fase di studio i bilanci di materia e la possibilità di recuperare più specie chimiche (dove possibile) per favorire la sostenibilità economica dei processi e ridurre l'impatto ambientale.

In questa ottica anche lo studio del refluò prodotto in un processo idrometallurgico diviene un chiaro esempio di approccio integrato nella valutazione di un processo di recupero/riciclo di materiali da rifiuti complessi.

Per quanto riguarda il palladio è stato studiato un metodo che permette di recuperare quantitativamente (100%) tale elemento in forma metallica dai microcircuiti ceramici ottenuti come rifiuto solido del processo idrometallurgico sopra citato.

Nel caso delle lampade a fluorescenza si è riusciti a recuperare le seguenti quantità rispetto a quelle presenti nella matrice:

- l'80% dell'Sb ed il 30% del Cu con grado di purezza elettrolitico (superiore al 98%);
- il 90% dell'Y ed il 40% dell'Eu.

Per i magneti permanenti si è ottenuta una separazione quantitativa del Fe dal Nd che costituiscono oltre il 90% in peso dei magneti.

Per quanto riguarda gli studi preliminari effettuati sul refluò del processo idrometallurgico sviluppato da ENEA sopra indicato, il trattamento con NaOH ha ridotto la concentrazione di Mn, Ni, Cu, Zn e Pb di oltre il 99%.

1 Introduzione

Nell'ambito dell'Accordo di Programma stipulato in data 4 marzo 2013 tra il Ministero dello Sviluppo Economico (nel seguito MSE) ed ENEA in base al quale è concesso il finanziamento delle attività di ricerca affidate all'ENEA all'interno del Piano Triennale della Ricerca nell'ambito del Sistema Elettrico Nazionale 2012-2014, approvato con il Decreto Ministeriale 9 novembre 2012, il Laboratorio di Sostenibilità dei sistemi produttivi e territoriali-Usa efficiente delle risorse (SSPT-USER-R4R) ha sviluppato diverse attività con l'obiettivo di valorizzare i Rifiuti provenienti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE).

Il rapido sviluppo tecnologico degli ultimi decenni ha portato ad una crescente domanda di materie prime strategiche essenziali per la maggior parte dei dispositivi elettrici ed elettronici ormai indispensabili in tutte le economie avanzate causando criticità nel loro approvvigionamento. Infatti la produzione di alcuni di questi elementi risulta attualmente concentrata in un ristretto numero di Paesi, per lo più extra europei (Cina, Russia, Brasile, Sud Africa, etc.) [1, 2, 3].

Questo ha portato nel 2008 al lancio dell'Iniziativa Europea sui Raw Materials, che mira a garantire la sicurezza di approvvigionamento di materie prime per la crescita economica del continente. In particolare, gli esperti selezionati dalla Commissione Europea hanno individuato 20 elementi critici (Fig.1) [4], molti dei quali sono potenzialmente recuperabili da RAEE.

I parametri utilizzati per questo tipo di valutazione sono stati :

- Il rischio di approvvigionamento, calcolato in base alla sostituibilità della materia prima, al tasso di riciclo dei prodotti a fine vita che la contengono e alla concentrazione dei prodotti stessi in paesi con restrizioni sull'esportazione.
- L'importanza economica, che prescinde sia dalla dimensione del mercato che dal prezzo delle singole materie prime, ma che mira ad individuare i benefici che queste hanno per l'economia manifatturiera europea.

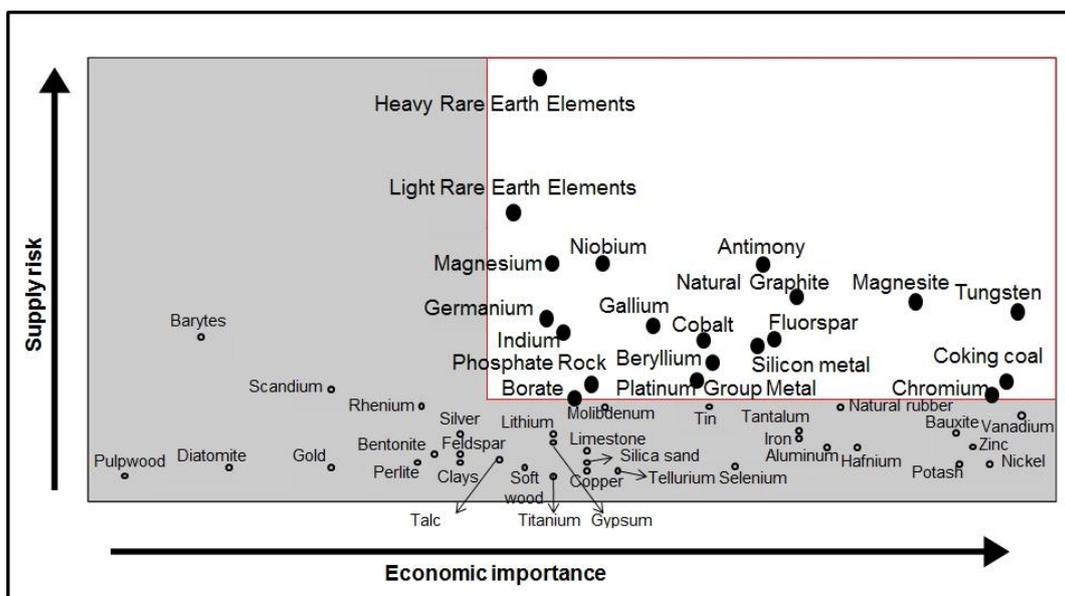


Figura 1. Materie prime critiche (CRM) individuate dalla Commissione Europea (Maggio 2014)

In Fig.2 è riportata una panoramica di apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) in funzione delle opportunità di recupero delle materie prime in relazione al loro fine vita, ove si evidenziano anche le aree di difficoltà, dovute a problematiche tecnologiche o più propriamente economiche [5].

Recuperabilità per applicazione	PMs (metalli preziosi)		PGMs (gruppo dei platinoidi)		Terre rare			Altri					
	Ag	Au	Pd	Pt	Y	Eu	Altri	Sb	Co	In	Ga	W	Ta
Lavatrici	Green	Green	Green										
Grandi elettrodomestici	Green	Green	Green										
Apparecchiature video	Green	Green	Green				Green	Red					Green
DVDs	Green	Green	Green				Red	Red					Green
Unità Hi-Fi	Green	Green	Green				Red	Red					Green
Apparecchiature radio	Green	Green	Green				Red	Red					Green
Tubi a raggi catodici	Green	Green	Green				Red	Red					Green
Telefoni cellulari	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Red	Red	Red		Yellow	Green		Yellow	Green
Lampade a fluorescenza					Green	Green	Green						Green
LED					Green	Green	Green			Green	Yellow	Red	
Monitor LCD	Green	Green	Green							Green			
Batterie (NiMH)					Green	Green	Green		Yellow				

Figura 2. Complessità dei prodotti in funzione delle opportunità di recupero dei metalli

-  esistenza di adeguate tecnologie
-  fattibilità con limitazioni
-  assenza di adeguate tecnologie

I RAEE, contenendo una così grande varietà di materie prime, rappresentano anche un problema ambientale in quanto alcune di esse sono considerate pericolose e quindi soggette a normative specifiche di smaltimento. La Nuova Direttiva RAEE (WEEE Directive 2012/19/UE), recepita in Italia con D. Lgs. 49/2014, fissa come obiettivo minimo di raccolta 4Kg di rifiuti per abitante fino al 31 dicembre 2015, ma prevede incrementi progressivi a partire dal 2016.

La normativa ha definito anche un nuovo modo di calcolare il volume di rifiuti, che non verrà più espresso in chilogrammi per abitante ma in quantità di RAEE raccolti normalizzati per il volume di prodotti tecnologici immessi nel mercato nei 3 anni precedenti. Utilizzando il vecchio metodo di calcolo e facendo una proiezione sulla base dei dati OCSE di vendita a disposizione, si prevede che l'Italia dovrà passare da una media pro capite di 4,2 kg ai circa 7,5 richiesti entro il 2016 e i 10 kg/ab nel 2019.

La direttiva rafforza anche il sistema di vigilanza e controllo per contrastare il traffico illegale di rifiuti elettronici che ha assunto dimensioni allarmanti in Europa: sfuggono infatti al controllo circa tre quarti dei RAEE del mercato Europeo e una stima di Ecodom (Consorzio Italiano Recupero e Riciclaggio Elettrodomestici) conferma questo dato anche per l'Italia [6]. Ancora secondo questo studio un terzo dei rifiuti elettrici ed elettronici raccolti è stato adeguatamente trattato e riciclato, mentre gli altri due terzi sono in parte finiti nelle discariche ed in parte riciclati al di fuori dell'Europa, con sistemi di riprocessamento inadeguati o al di fuori degli standard europei. Il materiale elettronico così ricavato è stato poi immesso nuovamente in Europa, creando anche problemi di "dumping" ambientale ed economico

I RAEE rappresentano una tangibile opportunità di crescita sostenibile per il sistema Europa ed in particolare per il nostro Paese notoriamente povero di risorse primarie, e la loro corretta gestione potrà avere effetti positivi sia dal punto di vista ambientale che economico.

Attualmente i tassi di riciclo per molti materiali pregiati (compresi anche elementi strategici e critici) sono molto bassi: non vengono recuperati dai prodotti hi tech a fine vita a causa della loro presenza in bassa concentrazione in piccoli componenti (il 100% di terre rare, il 70% di metalli preziosi e il 100% di tantalio, per esempio, non vengono recuperati).

I trattamenti attuali, dopo il disassemblaggio manuale, prevedono spesso un pre-trattamento di triturazione/macinazione che ha effetti di ulteriore diluizione di questi materiali che rende inefficaci le strategie di recupero successive.

Un approccio sostenibile dovrebbe essere sviluppato in modo da:

- connettere le fasi di pretrattamento con quelle di riciclo vero e proprio dei materiali;
- tenere conto di tutti i materiali potenzialmente recuperabili, in modo da rendere sostenibile l'intero processo (metalli preziosi, terre rare, metalli di più ampio utilizzo e altre materie prime come le plastiche).

Una soluzione tecnologica così progettata risponde alla necessità di generare un'economia green, che valorizzi i prodotti complessi a fine vita come fonti di materie prime, minimizzando l'approvvigionamento ottenuto dallo sfruttamento del sottosuolo nonché da paesi dove i cicli produttivi non sono regolamentati in modo rigido, sia per quello che riguarda la forza lavoro che le norme ambientali.

Un simile approccio, definito 'Prodotto Centrico', è basato su una visione sistemica di tutti gli elementi contenuti in un prodotto complesso a fine vita, e si contrappone nettamente a quello 'Material-Metal Centric', designato al solo recupero di pochi elementi di maggiore interesse economico; l'approccio Prodotto Centrico è quello attualmente considerato più opportuno per realizzare la completa chiusura del ciclo delle risorse [7].

Il recupero di materie prime da matrici complesse secondo tale approccio è particolarmente efficace se si avvale dell'uso di tecniche idrometallurgiche che per la loro stessa natura permettono di separare e purificare specie chimiche estremamente diverse.

L'idrometallurgia è l'insieme delle tecniche di recupero e di raffinazione dei metalli in fase acquosa. Le operazioni di un processo idrometallurgico generalmente prevedono:

- **Lisciviazione**, durante la quale la matrice solida è immersa in una opportuna soluzione acquosa (generalmente acida o alcalina) e che mira a solubilizzare i metalli di interesse, effettuando potenzialmente una preliminare selezione sulla base delle caratteristiche dei metalli stessi.
- **Processi di separazione in soluzione**, con i quali i metalli sono separati dalla soluzione attraverso diverse tecniche, quali ad esempio:

- precipitazione frazionata
 - estrazione con solvente
 - scambio ionico
 - processi con membrane
 - adsorbimento
 - elettrodeposizione
- **Processi di raffinazione/purificazione**, con i quali i metalli recuperati vengono ulteriormente trattati per ottenere il grado di purezza desiderato.

Gli impianti di tipo idrometallurgico presentano i seguenti vantaggi:

- bassi costi energetici e di esercizio emissioni in atmosfera limitate,
- possibilità di riutilizzo dei reagenti chimici,
- modularità,
- recupero selettivo dei metalli con elevato grado di purezza.

Un processo idrometallurgico consente di trattare efficacemente matrici aventi origine diversa e di scegliere le condizioni ottimali per il recupero dei metalli di interesse [8].

Questo lavoro è basato sull'approccio prodotto centrico per tutti i waste stream oggetto delle nostre ricerche quali:

- ❖ Circuiti elettronici
- ❖ Lampade a Fluorescenza
- ❖ Magneti permanenti

E' stato inoltre effettuato uno studio preliminare del trattamento del refluo prodotto da un processo di recupero di materiali da schede elettroniche, sviluppato da ENEA e per il quale sono state depositate due domande di brevetto [9, 10].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Recupero del palladio da schede elettroniche

Fra i RAEE le schede elettroniche sono una componente particolarmente ricca in termini di materie prime e costituiscono ormai una parte imprescindibile in ogni moderna apparecchiatura. Il Laboratorio di Sostenibilità dei sistemi produttivi e territoriali-Usa efficiente delle risorse (SSPT-USER-R4R) ha già caratterizzato questa matrice e sviluppato un processo idrometallurgico [9] a temperatura ambiente (Fig.3) per il recupero di Au, Sn, Pb, Ag e Cu con grado di purezza >98%.

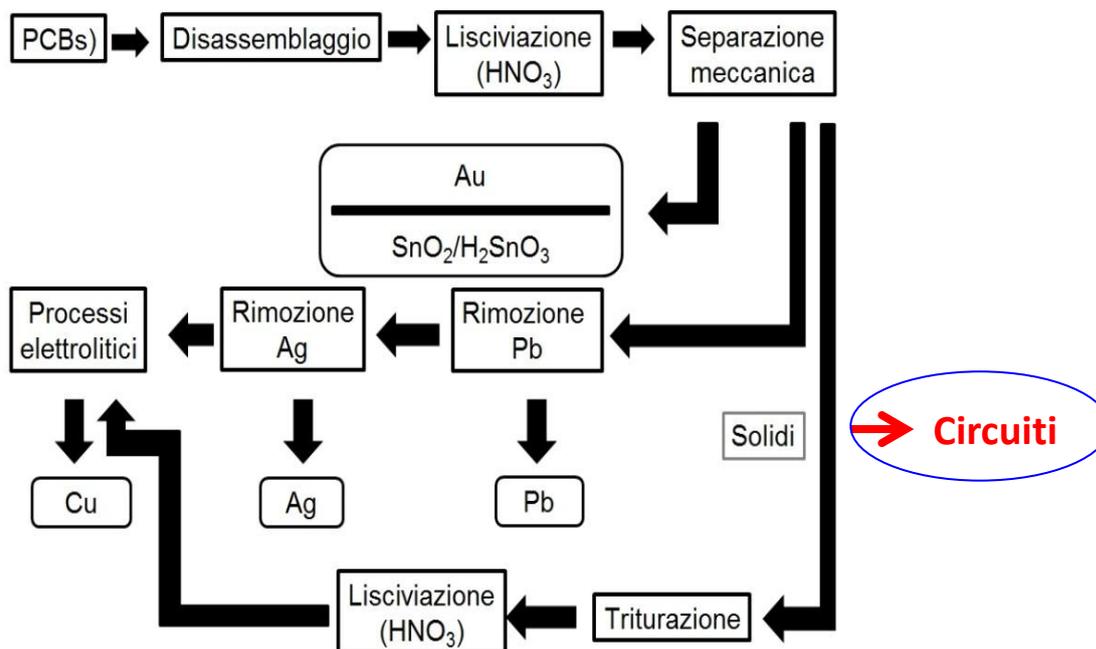


Figura 3. Processo idrometallurgico per il recupero di materiali ad alto valore aggiunto da schede elettroniche

I circuiti elettronici della scheda ottenuti a valle dello step di separazione meccanica, costituiscono ancora un rifiuto contenente Palladio che, come tutti gli elementi del Gruppo del Platino, è uno dei materiali critici per l'Europa [4] per la sua scarsa sostituibilità e la sua relativa rarità nella crosta terrestre (concentrazione media 0,005 ppm).

Il Palladio, grazie ad un elevato punto di fusione, alla resistenza alla corrosione, alla conducibilità elettrica e a proprietà catalitiche, risulta indispensabile in molte applicazioni come la gioielleria, l'elettronica, l'odontoiatria etc. [11].

Le tecnologie di recupero dai minerali attualmente disponibili sono piuttosto complesse [12, 13] e poiché il contenuto in Pd nei microcircuiti ceramici è maggiore di quello dei minerali da cui viene estratto, il recupero da tali fonti secondarie è un'opportunità di approvvigionamento [14].

Il lavoro è articolato nelle seguenti fasi:

- 1) Caratterizzazione della matrice
- 2) Determinazione della cinetica e migliori condizioni di lisciviazione
- 3) Valutazione della selettività e dell'efficacia dell'estrazione con solvente per il recupero del palladio

4) Studio della riduzione del palladio

2.1.1 Descrizione del campione

Il campione in esame è costituito dalla frazione di microcomponenti ceramici che si ottengono a valle della fase di separazione meccanica del processo idro-metallurgico sviluppato SSPT-USER-R4R per il recupero di metalli dalle schede elettroniche. La frazione oggetto di questo studio viene intercettata durante il processo di vibrovagliatura e presenta una granulometria compresa tra 0,8 mm e 2 mm.

E' estremamente eterogeneo, sebbene sia possibile individuare due tipologie di componenti facilmente separabili con una vagliatura intermedia (Fig.4):

- frazione grossolana con granulometria compresa tra 2,0 mm e 1,3 mm
- frazione fine con granulometria compresa tra 1,3 mm e 0,8 mm

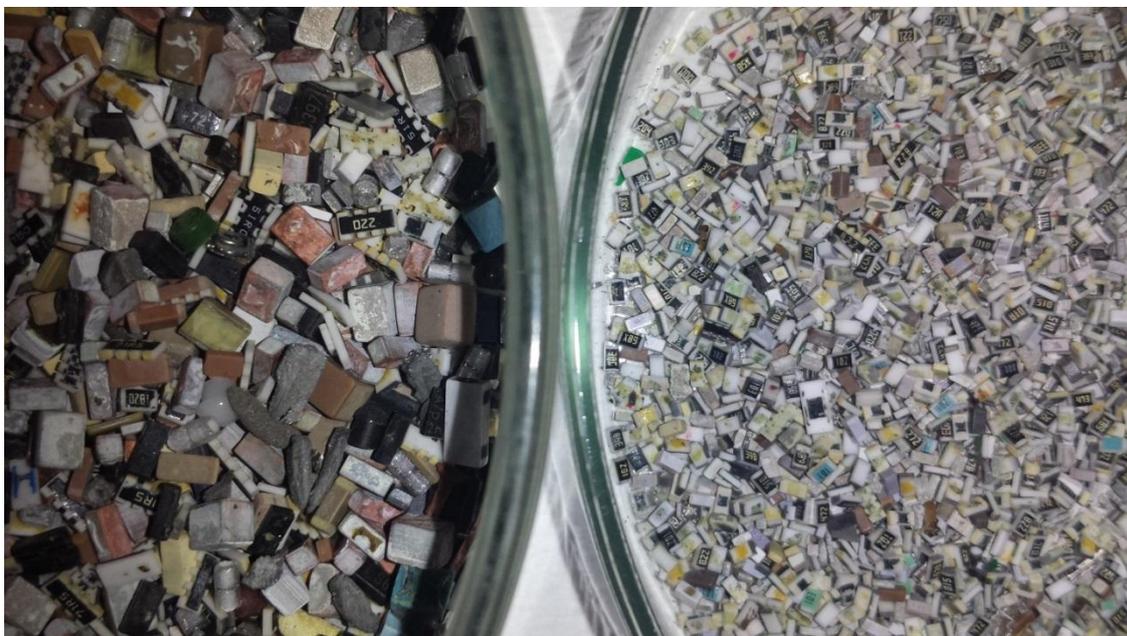


Figura 4. Microcomponenti ceramici contenenti palladio

Nelle figure seguenti (Fig.5 a-b-c) sono illustrate le immagini acquisite mediante uno stereomicroscopio di alcuni componenti ceramici dalle quali si evince l'estrema eterogeneità della matrice.

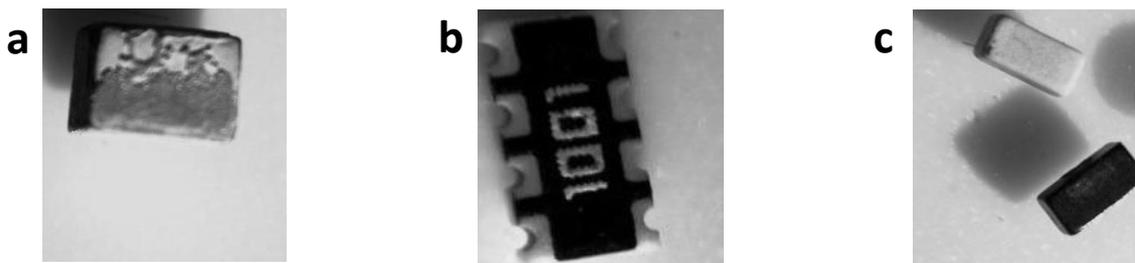


Figura 5. Componenti ceramici: ingrandimento 100X

2.1.2 Caratterizzazione

Data l'estrema eterogeneità, il campione tal quale è stato sottoposto a macinazione con mortaio e omogeneizzazione fino ad ottenere una polvere fine (<0,01 mm), rappresentata in Fig.6 in dimensioni reali (a) e con ingrandimento 100x (b, immagine acquisita con lo stereomicroscopio).

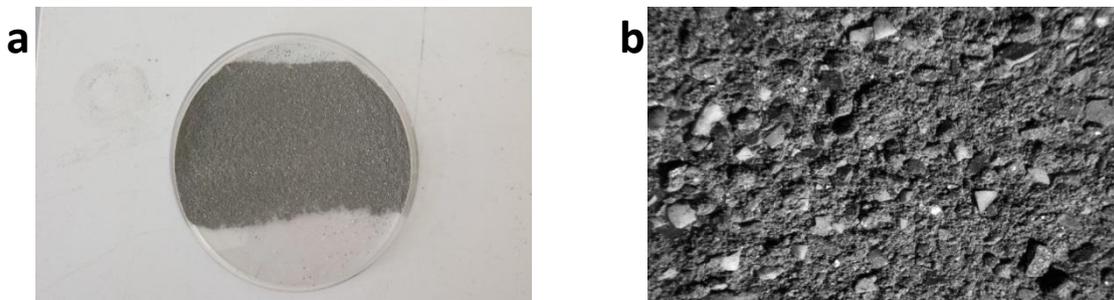


Figura 6. Componenti ceramici dopo macinazione, 1x (a) e 100x (b)

Al fine di determinare la composizione della matrice sono state fatte prove per sciogliere completamente il campione mediante mineralizzatore a microonde con miscele di acidi minerali diverse (HF+HNO₃; HNO₃; HNO₃+HCl) e diversi rapporti solido/liquido (S/L).

A causa della sua natura ceramica non è stato possibile effettuare una totale dissoluzione pertanto la caratterizzazione è stata ottenuta attraverso:

- il confronto dei risultati ottenuti dall'analisi spettrofotometrica della soluzione ottenuta dopo la mineralizzazione,
- valutando i bilanci di materia dalla somma delle specie determinate in soluzione e dal valore della riduzione del peso del campione (ottenuto pesando il residuo dopo lavaggio ed essiccazione a 40°C).

Tutte le prove sono state effettuate su cinque porzioni di campione, i risultati riportati sono le medie aritmetiche, l'errore percentuale è risultato essere in tutti i casi inferiore al 5%.

Nella Tab.1 sono riportati i dati ottenuti, dai quali è possibile osservare la presenza di Pd, Ag, Cu, Fe, Pb e Ni, pertanto sono state studiate le condizioni ottimali di lisciviazione per il Pd che costituisce l'elemento di interesse di questo lavoro.

Tabella 1. Caratterizzazione microcomponenti ceramici

Elemento	%	Elemento	%
B, Cd, Co, Ir, V	<0,001	Fe	0,32
Al, Au,Cr	0,02	Cu	0,67
Zn	0,05	Pb	1,34
Sn	0,09	Ni	11,19
Ag, Mn	0,11	Ba	26,49
Pd	0,16	Residuo ceramico	59,4

2.1.3 Lisciviazione

Le condizioni ottimali di lisciviazione sono state ottenute effettuando prove sotto agitazione magnetica a 25°C, ciascuna su cinque campioni, con agenti liscivianti di diversa natura, concentrazione e rapporto S/L. In particolare sono stati usati HCl conc. (37% w/w), HNO₃ conc. (65% w/w), H₂SO₄ conc.(96% w/w) e miscela nitrico-cloridrica 1:3 (acqua regia) e rispettive soluzioni diluite 1:1 e 1:10 (V/V) con un rapporto S/L 1:10 e con un tempo di contatto di 24h (Tab.2).

Tabella 2. Confronto tra diversi agenti liscivianti a differenti concentrazioni (tempo di contatto 24h, S/L 1:10)

Agente lisciviante	Concentrazione lisciviante	Concentrazione mg _{Pd} /g _{campione}	Agente lisciviante	Concentrazione lisciviante	Concentrazione mg _{Pd} /g _{campione}
HNO ₃ + HCl	Concentrato	1,420	HCl	Concentrato	<0,001
	1:1	0,970		1:1	<0,001
	1:10	<0,001		1:10	<0,001
HNO ₃	Concentrato	0,817	H ₂ SO ₄	Concentrato	<0,001
	1:1	0,865		1:1	<0,001
	1:10	0,238		1:10	<0,001

Dai dati riportati è possibile osservare che le condizioni ottimali di lisciviazione si realizzano con acqua regia. È stata quindi verificata l’influenza della variazione del rapporto S/L, riducendolo a 1:5 (volume minimo per garantire la completa imbibizione del campione ed un contatto tale da rendere efficace la lisciviazione).

In Fig.7 sono riportati i dati relativi al confronto delle prove cinetiche effettuate con acqua regia nel caso dei due rapporti S/L 1:10 e 1:5, le prove sono state replicate quattro volte, l’errore percentuale è risultato essere minore del 4%.

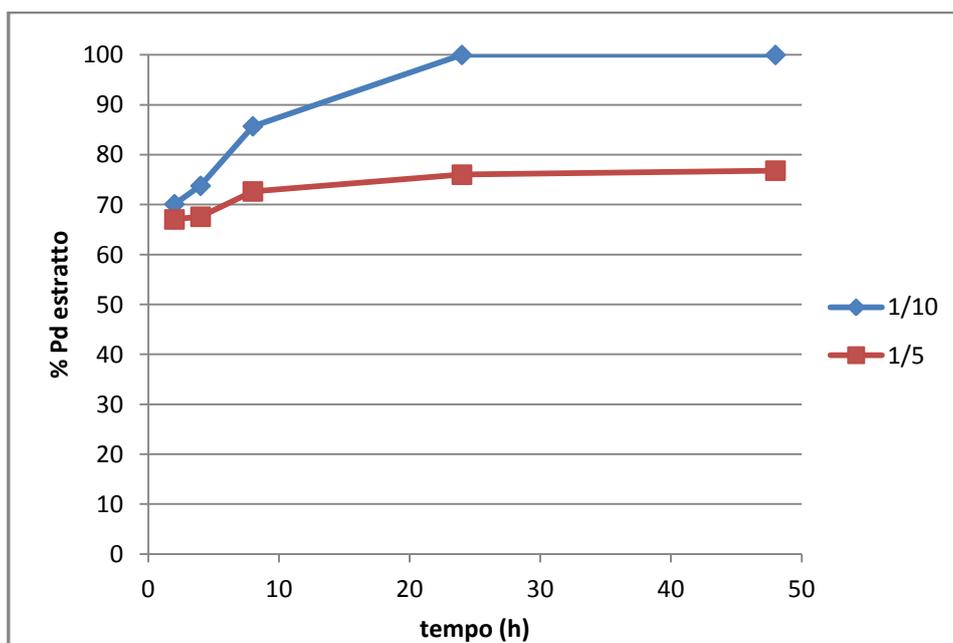


Figura 7. Prove cinetiche di lisciviazione: acqua regia, S/L 1:10 e 1:5

E' possibile osservare che le condizioni ottimali di lisciviazione si realizzano con S/L 1:10 e che la massima quantità di palladio in soluzione si ottiene dopo 24h di contatto.

Separando il residuo della lisciviazione dalla soluzione lisciviante e ripetendo su di esso per tre volte la lisciviazione con nuove quantità di acqua regia è stato osservato che il 99% del palladio viene portato in soluzione con la prima sequenza estrattiva.

Sono inoltre state fatte prove a differenti temperature (25-40-60°C ciascuna replicata tre volte) per studiare l'eventuale influenza nella lisciviazione. Nella Tab.3 sono mostrati i risultati che dimostrano come temperature maggiori di quella ambiente non migliorino la lisciviazione del palladio.

Tabella 3. Influenza della temperatura sulla solubilizzazione del palladio con acqua regia S/L 1:10

T (°C)	mg Pd/g matrice
25	1,62
40	1,60
60	1,62

Temperature più elevate determinano lo svilupparsi energetico di gas con un maggior impatto ambientale e costi di trattamento maggiori.

2.1.4 Recupero selettivo del Palladio in forma metallica

Il recupero selettivo del Pd è stato studiato attraverso due diverse metodologie:

- 1) estrazione con solvente
- 2) riduzione diretta del Pd

Estrazione con solvente (liquido-liquido)

E' un processo mediante il quale una o più sostanze vengono trasferite da una fase liquida ad un'altra immiscibile con la prima. Questa tecnica viene utilizzata quando in una soluzione sono presenti più soluti di cui solo alcuni (o uno solo) solubili preferenzialmente in un altro solvente (di solito organico) immiscibile con il primo (acquoso).

Generalmente il processo avviene in due fasi:

- **Estrazione:** separazione e trasferimento del soluto/i di interesse dalla fase acquosa alla fase organica: avviene mettendo la soluzione acquosa (contenente la sostanza/e da separare) a contatto con l'estraente sotto agitazione; in seguito alla formazione di complessi organico-metallici solubili in fase organica una certa quantità di soluto si trasferisce in quest'ultima. Terminata l'agitazione, le due fasi si separano poiché le densità della fase acquosa e della fase organica sono diverse. La fase acquosa risulta così depauperata del componente/i solubile/i, che viene separato da essa. La fase acquosa può essere trattata ripetutamente con l'estraente organico, in modo da ridurre, attraverso stadi successivi, la quantità di soluto in essa presente.
- **Stripping:** trasferimento della specie chimica estratta dalla fase organica in una nuova fase acquosa.

I solventi impiegati nelle estrazioni liquido-liquido devono soddisfare le seguenti caratteristiche:

1. selettività nei confronti del componente da separare
2. bassa solubilità in fase acquosa e scarsa reattività con l'acqua
3. bassa tensione di vapore

4. bassa viscosità
5. scarsa tendenza a formare emulsioni
6. differente densità rispetto alla fase acquosa
7. buona stabilità chimica
8. bassa tossicità
9. disponibilità ad un costo contenuto

Estrazione con solvente del Pd: L'estrazione con solvente è stata effettuata su cinque aliquote della soluzione ottenuta dalla lisciviazione dei componenti ceramici nelle condizioni ottimali di lisciviazione. E' stato utilizzato come estraente l'Aliquat 336 (sale di ammonio quaternario la cui struttura è descritta in Fig.8 a) solubilizzato in limonene (Fig.8 b) con un rapporto v/v 1:3.

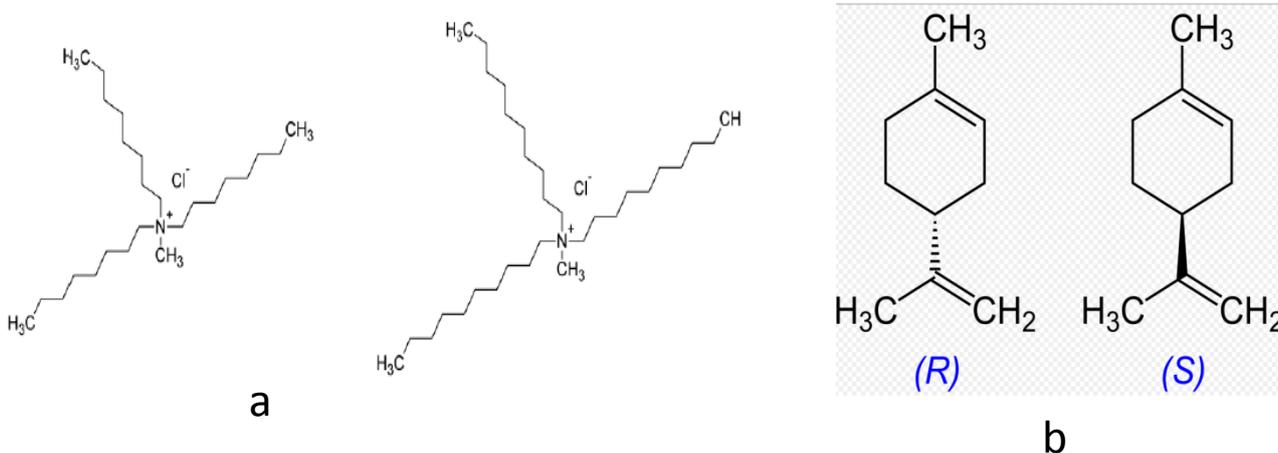


Figura 8. Strutture Aliquat 336 (a) e Limonene(b)

La scelta del limonene è stata orientata dalle seguenti motivazioni:

- solubilizza totalmente l'Aliquat 336
- forma un sistema bifasico con fasi (acquosa e organica) ben distinte e separate (differente densità)
- è un solvente a minor impatto ambientale in quanto non cancerogeno e proveniente anche da fonti rinnovabili.

Il rapporto v/v tra campione di lisciviato e soluzione estraente è stato 1:1; durante l'estrazione le soluzioni sono state dibattute per 10 min e successivamente lasciate riposare per altri 20 min, al fine di favorire la separazione delle fasi (Fig.9), infine la fase acquosa è stata separata e analizzata tramite spettrofotometria.



Figura 9. Estrazione del Pd con Aliquat 336

La soluzione di lisciviato è stata caratterizzata anche dopo l'estrazione per verificare l'efficienza dell'Aliquat su tale matrice, sia dal punto di vista della selettività che dell'efficienza di estrazione.

Nella Tab.4 sono riportati i risultati ottenuti (media aritmetica) prima e dopo l'estrazione con Aliquat336:

Tabella 4. Efficienza di estrazione con Aliquat 336

Elemento	mg di Me/g di campione nel lisciviato	% di Me estratta in Aliquat 336	Elemento	mg di Me/g di campione nel lisciviato	% di Me estratta in Aliquat 336
Ag	1,1	80	Mn	1,1	<0,2
Al	0,2	6	Ni	112	4
Au	0,2	97	Pb	13,4	98
Ba	265	7	Pd	1,6	100
Cr	0,2	8	Sn	0,9	81
Cu	6,7	21	Zn	0,5	100
Fe	3,20	97			

Il Ba e il Ni nonostante siano presenti in soluzione in quantità notevolmente maggiore rispetto al Pd (il Ba è il 27% e il Ni è l'11%) rimangono in fase acquosa mentre quest'ultimo viene estratto completamente in fase organica: ciò dimostra la maggior affinità dell'Aliquat 336 per il Pd rispetto a questi ultimi. Pertanto l'estrazione con Aliquat 336 nelle modalità sopra indicate costituisce un valido strumento per purificare il Pd da Ni e Ba.

Al fine di recuperare il Pd in forma metallica sono state fatte delle prove preliminari per verificare la possibilità di ridurre tale elemento direttamente nella fase organica.

Si è quindi proceduto trattando cinque aliquote di quest'ultima con un eccesso stechiometrico di NaBH_4 ; le soluzioni sono state filtrate con filtro in acetato di cellulosa da $0,45\mu\text{m}$ ed i precipitati sono stati sciolti in acqua regia e caratterizzati.

Nella Tab.5 è riportata la percentuale (espressa come valore medio) di ogni ione metallico ridotto rispetto alla quantità presente originariamente nel lisciviato.

Tabella 5. Trattamento con NaBH₄ in eccesso: metalli nel precipitato rispetto alla quantità nel lisciviato

Elemento	Me recuperato rispetto al totale presente nel lisciviato (%)	Elemento	Me recuperato rispetto al totale presente nel lisciviato (%)
Ag	78	Fe	88
Al, Mn	-	Ni	1
Au	90	Pb	76
Ba	-	Pd	100
Cr	5	Sn	80
Cu	2	Zn	80

Le specie presenti in soluzione vengono ridotte producendo un residuo solido purificato da Ni contenente il 100% del Pd presente nel campione d'origine: un'ulteriore purificazione del precipitato può essere ottenuta attraverso lisciviazioni selettive con soluzioni diluite (<5%) di HNO₃ e/o HCl che solubilizzano i metalli meno nobili (Fe, Pb, Sn, Zn) determinando un arricchimento in Pd del precipitato.

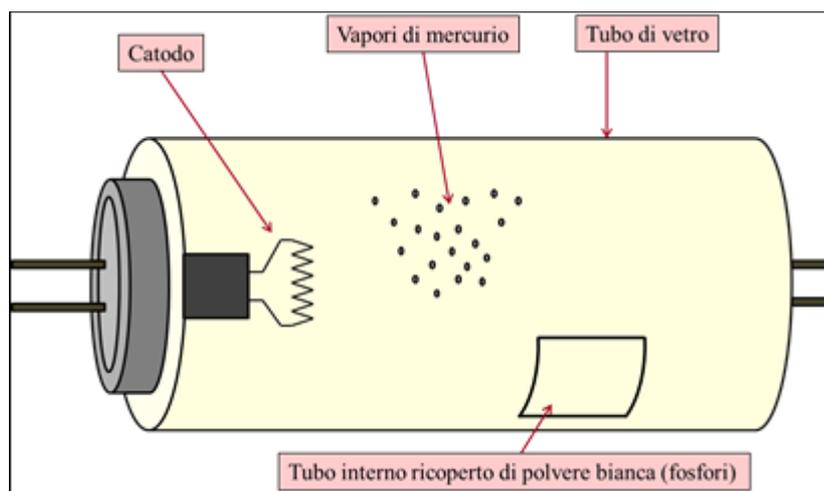


Figura 11. Schema lampada a fluorescenza

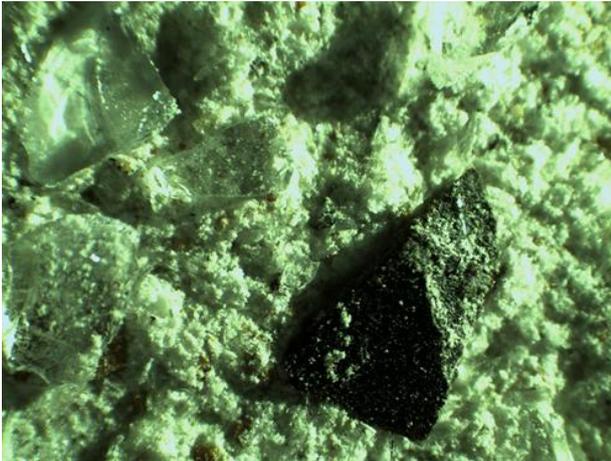
Il lavoro di quest'anno si è articolato in particolare nelle seguenti fasi:

- 1) Caratterizzazione della matrice
- 2) Determinazione della cinetica e migliori condizioni di lisciviazione
- 3) Valutazione della selettività e dell'efficacia delle seguenti tecniche idrometallurgiche:
 - tecniche elettrochimiche
 - precipitazione frazionata
 - estrazione con solvente
 - riduzione

2.2.1 Descrizione del campione

Il campione oggetto di studio è costituito da polvere di dimensioni $<2\text{mm}$ nella quale sono presenti frammenti di vetro con dimensioni fino a 1cm . Tale polvere proviene dal trattamento meccanico (macinazione) dei tubi al neon di lampade a fluorescenza esauste dopo deferrizzazione e distillazione del mercurio. Per caratterizzare la matrice una parte del campione è stata macinata con mortaio fino ad ottenere una polvere fine e omogenea ($<0,01\text{mm}$). In Fig.12 (a e b) è mostrato il campione osservato attraverso uno stereomicroscopio con ingrandimento $100\times$, prima (a) e dopo (b) la macinazione. Da tali immagini si evince l'estrema eterogeneità del campione stesso.

(a)



(b)

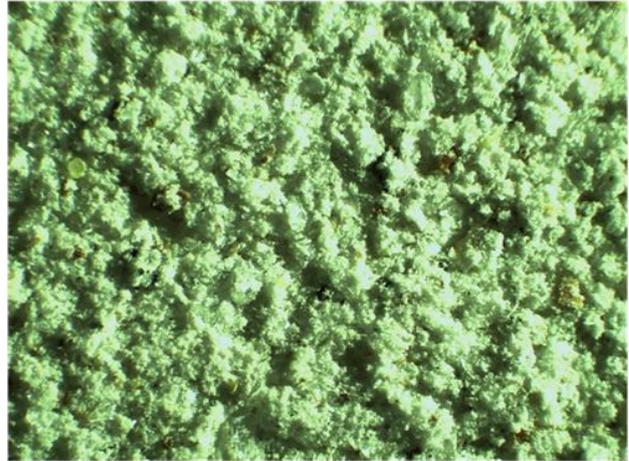


Figura 12. Campione osservato con stereomicroscopio prima e dopo la macinazione

2.2.2 Caratterizzazione

Al fine di determinare la composizione della matrice sono state fatte prove per sciogliere completamente il campione mediante mineralizzazione a microonde con miscele di acidi minerali diverse (HF+HNO₃; HNO₃; HNO₃+HCl) e diversi rapporti solido/liquido (S/L). In particolare, con volumi totali di acidi concentrati e/o miscele di 12mL, sono stati attaccati campioni da 100, 200, 300 mg (S/L >1:100). In tutti i casi il campione dopo il trattamento presenta ancora un residuo solido composto da vetro. Ripetendo le prove con minori quantità di campione (10, 20, 50 mg (S/L>1:200)) non si è comunque riusciti a sciogliere completamente la matrice vetrosa, pertanto la caratterizzazione è stata ottenuta effettuando confronti intertecnica attraverso:

- spettroscopia a fluorescenza a raggi X (direttamente sulla polvere)
- spettrofotometria ad emissione MP-AES (sulla soluzione ottenuta dopo mineralizzazione)
- valutazione dei bilanci di materia ottenuti dalla somma delle specie determinate in soluzione e dal valore della riduzione del peso del campione (ottenuto dalla pesata del residuo dopo lavaggio ed essiccazione a 40°C).

In Tab.6 è riportata la caratterizzazione della matrice ottenuta attraverso i bilanci di materia comprendendo il residuo vetroso.

Tabella 6. Caratterizzazione delle lampade a fluorescenza

Elemento	µg/g	Elemento	µg/g	Elemento	µg/g	Elemento	µg/g
Al	6300	Ga	< 4	Zr	330	Eu	1240
Y	10800	Cr	68	Nb	< 16	Br	23
P	40800	Mn	2200	Mo	10	Sr	2600
Ge	19	Fe	2700	Ag	19	Ba	7700
Cl	1150	Co	164	Cd	92	La	820
K	7100	Ni	72	Pb	7500	Ce	1250
Ca	135000	Cu	410	Sn	41	As	56
Ti	< 30	Zn	200	Sb	1440	W	145
Residuo vetroso: 769 g							

Si osserva la presenza di elementi ad elevato valore aggiunto come Y, Eu, Sb in quantità maggiore di 1000 µg/g (evidenziata in giallo).

Al fine di ipotizzare un processo per il recupero degli elementi sopra evidenziati attraverso tecniche idrometallurgiche è stata studiata la lisciviazione.

2.2.3 Lisciviazione

Sono state condotte prove di lisciviazione con agenti liscivianti di diversa natura: HCl conc. (37%w/w); HNO₃ conc. (65% w/w) e H₂SO₄ conc.(96% w/w) e soluzioni degli stessi diluite rispettivamente 1:1 e 1:10 (V/V) con un rapporto S/L 1:10, e con un tempo di contatto di 24h. Le prove sono state condotte a 25°C mantenendo in agitazione meccanica il sistema.

Ciascuna prova è stata effettuata su quattro campioni e i risultati sono stati mediati attribuendo a ciascuna misura lo stesso peso. In Tab.7 sono riportati i dati ottenuti

Tabella 7. Confronto di diversi agenti liscivianti e differenti concentrazioni con tempo di contatto pari a 24h e S/L 1:10

	HCl 1/10	HCl 1/1	HCl conc	HNO ₃ 1/10	HNO ₃ 1/1	HNO ₃ conc	H ₂ SO ₄ 1/10	H ₂ SO ₄ 1/1	XRF
	µg/g di lampada								
Y	8200	10300	8900	7700	7800	7890	6790	5780	10800
Eu	1150	1100	1220	1150	1100	1200	670	520	1240
Ca	63700	59400	62800	52600	62700	64500	20200	20500	135000
Ba	2600	2850	2900	2360	2750	2960	<LOD	<LOD	7700
Al	2450	2250	2450	2000	2500	2400	1700	1700	6300
Sr	2500	1990	2250	1900	2250	2180	450	380	2600
Mn	2100	1830	1900	1550	1780	1760	1420	1380	2200
Fe	1860	1890	1860	1350	1600	1640	1530	1550	2700
Sb	1030	1070	1050	740	870	990	980	810	1440
Cu	350	380	380	280	340	360	280	280	410
Zn	120	140	150	100	110	130	55	70	200
Pb	160	170	160	140	140	150	<LOD	<LOD	7500
Cd	52	46	48	35	45	45	<LOD	<LOD	92
Ni	46	45	45	35	41	41	<LOD	<LOD	72

Dai dati presenti in Tab.7 è possibile osservare che le condizioni ottimali di lisciviazione (evidenziate in verde) si realizzano con HCl 1:1 (6M). Si è voluto quindi verificare l'influenza della variazione del rapporto S/L, che è stato ridotto a 1:5 (volume di agente lisciviante minimo per garantire la completa imbibizione del campione ed un contatto tale da rendere efficace la lisciviazione).

In Fig.13 sono riportati i dati delle lisciviazioni con HCl 6M nel caso dei due rapporti S/L 1:10 e 1:5: ciascuna specie chimica è descritta come percentuale estratta rispetto al suo contenuto totale.

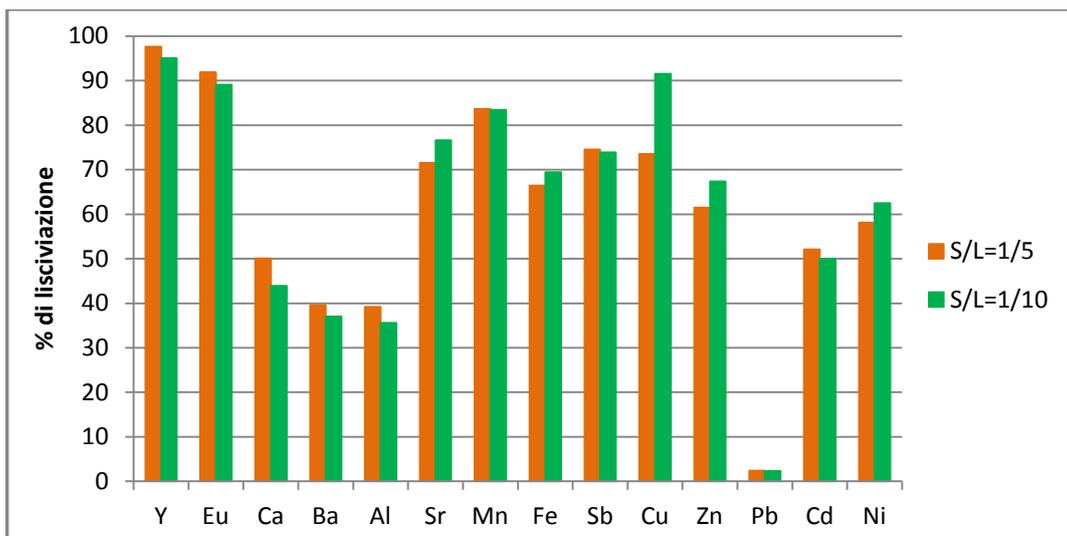


Figura 13. Risultati della lisciviazione effettuata con HCl 6M S/L 1:10 e 1:5 per 24h (% estratta rispetto al contenuto totale)

Dai dati rappresentati è possibile osservare che il rapporto S/L 1:5 permette di estrarre una quantità uguale o maggiore di tutti i metalli ad eccezione di Cu, Zn, e Ni che sono tuttavia presenti in valore assoluto almeno dieci volte inferiori. Ciò è confermato anche per gli elementi ad elevato valore aggiunto già segnalati (Y, Eu, Sb) dove la riduzione del S/L a 1:5 mantiene costante o migliora la % di estrazione.

Dopo aver ottimizzato le modalità di lisciviazione rispetto all'agente lisciviante, alla concentrazione e al rapporto solido liquido, sono state effettuate prove cinetiche al fine di individuare le condizioni migliori rispetto al tempo di contatto.

In Fig.14 sono riportati i risultati ottenuti dalle prove cinetiche mettendo a contatto il campione con HCl 6M, S/L 1:5, T=25°C

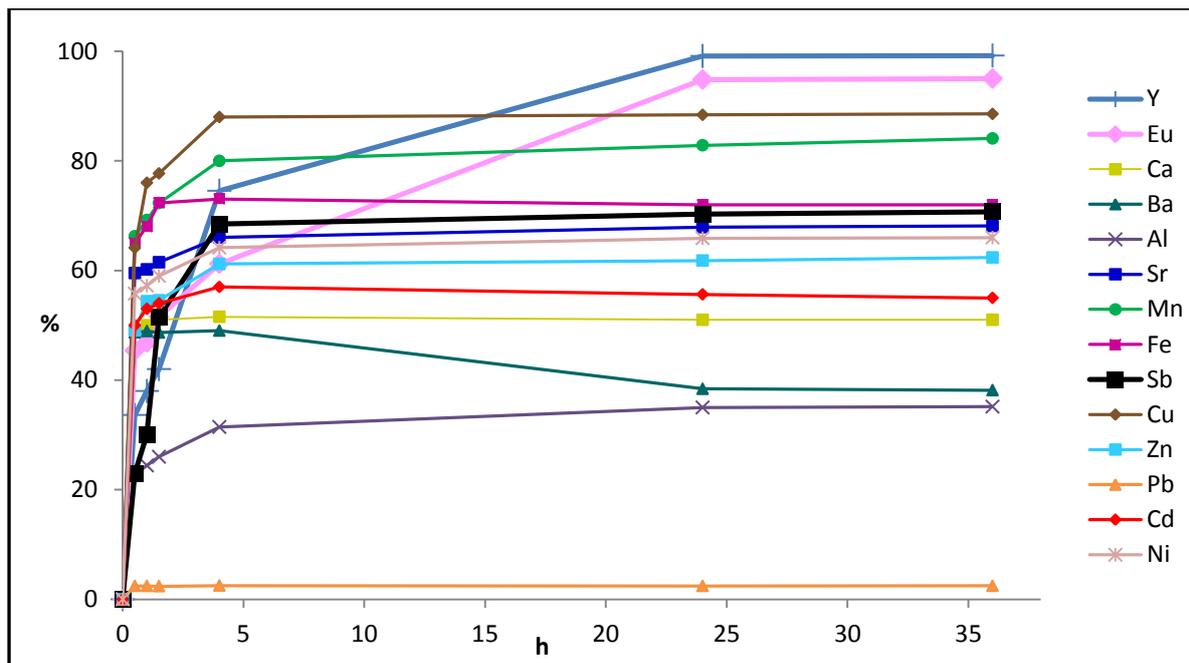


Figura 14. Cinetica di lisciviazione delle lampade a fluorescenza con HCl 6M, S/L 1:5, T=25°C

In tali condizioni la lisciviazione raggiunge la massima efficienza dopo 4h ad eccezione di Y ed Eu per i quali sono necessarie 24h.

Individuate le condizioni ottimali di lisciviazione rispetto all'agente lisciviante (HCl 6M), al S/L (1:5), al tempo di contatto (24h) sono state fatte prove per verificare l'influenza della temperatura, effettuando le lisciviazioni a 25, 40 e 70 °C. A titolo di esempio in Tab.8 sono riportati i risultati ottenuti per gli elementi presenti in maggior quantità oltre a quelli di interesse (evidenziati in verde).

Tabella 8. Influenza della temperatura sulla lisciviazione (HCl 6M, S/L 1:5, t=24h)

Metallo	T=25°C	T=40°C	T=70°C
	µg/g lampade		
Fe	1870	1900	1900
Mn	1830	1200	1230
Cu	330	380	380
Pb	170	120	120
Y	10400	10300	10300
Eu	1140	1120	1140
Sb	1070	1020	1060

Dai dati ottenuti è possibile osservare che le condizioni ottimali si realizzano a T=25°C in quanto una temperatura prossima a quella ambiente riduce notevolmente l'impatto ambientale ed i costi di un eventuale processo idrometallurgico di recupero.

Per quanto riguarda gli elementi ad elevato valore aggiunto, date le quantità e la tipologia (Y, Eu e Sb) la lisciviazione in queste condizioni permette di portare in soluzione rispettivamente oltre il 95% di Y, circa il 90% di Eu e oltre il 73% di Sb (vedi Fig.13).

2.2.4 Studio dell'efficacia delle tecniche di separazione e purificazione

Elettrodeposizione

L'elettrodeposizione di un metallo è un processo con il quale avviene la riduzione dei suoi ioni contenuti in una soluzione acquosa su un elettrodo.

Applicando una differenza di potenziale tra due elettrodi immersi nella soluzione contenente ioni, i cationi migrano verso il polo negativo e gli anioni verso quello positivo. Sulla superficie degli elettrodi, in determinate condizioni chimico-fisiche, possono avvenire reazioni di ossido-riduzione con trasferimento di elettroni.

La differenza di potenziale da applicare agli elettrodi può essere determinata attraverso l'equazione di Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

dove E è il potenziale di elettrodo (V), E⁰ il potenziale standard, R è la costante dei gas (8,314 J/mole·K), T è la temperatura assoluta (K), F è la costante di Faraday (96458 Coulomb), n è il numero di elettroni scambiati

nell'ossidazione e [Ox] e [Red] rispettivamente la concentrazione della forma ossidata e di quella ridotta della specie chimica che subisce la reazione.

L'elettrodeposizione è un ottimo metodo di separazione dei metalli che consente l'ottenimento di elevati gradi di purezza.

Sono quindi state effettuate delle prove di elettrodeposizione sulla soluzione ottenuta dalla lisciviazione del campione eseguita nelle condizioni indicate in Tab.6, in modo da individuare le modalità di recupero delle specie chimiche di interesse (Y, Eu, Sb) ed in particolare per il recupero dell'Sb [18] attraverso elettrodeposizione.

Le prove sono state effettuate con un dispositivo per elettrolisi Bicasa, utilizzando elettrodi di platino il cui catodo ha una forma cilindrica a griglia con superficie di 55 cm^2 (Fig.15)



Figura 15. Dispositivo per elettrodeposizione (a) e relativi elettrodi di platino (b)

Sono state condotte prove cinetiche per individuare il tempo necessario per depositare la massima quantità di Sb mantenendo l'intensità di corrente costante (1A).

Nella Fig.16 sono riportati i dati relativi alla deposizione del Cu e dell'Sb utilizzando volumi iniziali di 200 e 500mL. Al termine del processo di elettrodeposizione il catodo è stato lavato, asciugato a 40°C e pesato per determinare la quantità di deposito; infine per verificare i bilanci di materia i metalli depositati sull'elettrodo sono stati solubilizzati con HNO_3 e la soluzione è stata analizzata.

E' possibile osservare che nel primo caso (200mL) la resa di riduzione dei due elementi è maggiore e che il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio è di 2h.

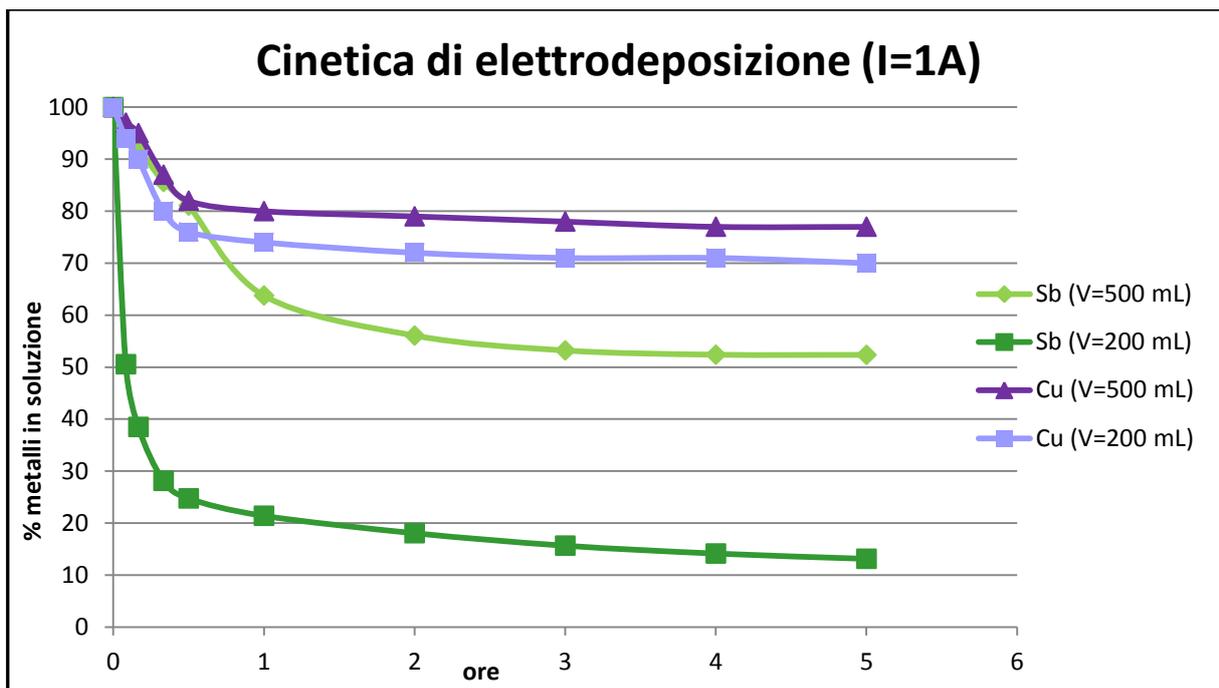


Figura 16. Cinetica di elettrodeposizione (I=1A, T=25°C)

In Fig.17 è stato riportato a titolo d’esempio per la soluzione di 200mL, I=1A, T=25°C, t=2h il bilancio di materia ottenuto tra la quantità rimasta in soluzione e quella determinata dalla ridissoluzione del metallo elettrodepositato. Si osserva che sul catodo (Fig.18) si è depositato oltre l’80% dell’Sb e circa il 30% del Cu, tutte le altre specie rimangono in soluzione.

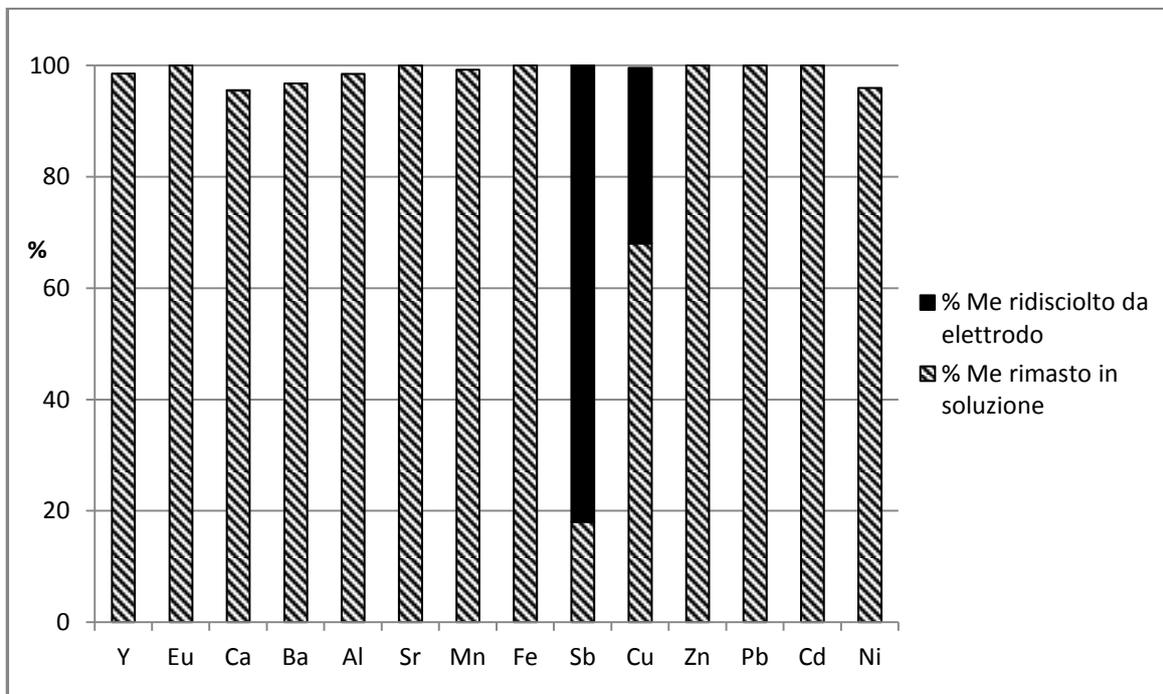


Figura 17. Bilancio di materia dopo elettrodeposizione (1A, 2h ,200mL, 25°C)

La ridissoluzione del deposito catodico ha messo in evidenza che è costituito da uno strato esterno ben definito composto da Sb con grado di purezza >98% all'interno del quale si individua uno strato di Cu con analogo grado di purezza.



Figura 18. Catodo dopo la deposizione dell'Sb

Prove effettuate con volumi di lisciviato maggiori di 200mL e/o intensità di corrente inferiore (0,5A) hanno richiesto tempi estremamente lunghi (>5h) con efficienze di recupero dell'Sb <50%, pertanto le condizioni ottimali sono: I=1A, V=200mL, t=2h.

Precipitazione frazionata

La precipitazione frazionata è una tecnica con la quale ioni in soluzione vengono separati sfruttando la loro diversa capacità di formare composti con diversa solubilità mediante l'aggiunta di un reattivo che li precipita separatamente.

Può ritenersi efficace quando la precipitazione del composto meno solubile è completa prima che inizi la precipitazione di quello più solubile.

L'ordine di precipitazione è determinato da:

- i valori dei K_{ps} , ovvero il prodotto delle massime concentrazioni possibili degli ioni che formano la molecola;
- dalle concentrazioni iniziali delle specie chimiche presenti in soluzione;
- dalla stechiometria delle reazioni di precipitazione.

Pertanto, solo attraverso il controllo della concentrazione del reattivo precipitante e un attento studio degli equilibri coinvolti, è possibile operare una precipitazione frazionata efficiente e quindi selettiva soprattutto in matrici complesse come quelle provenienti dalla lisciviazione delle lampade a fluorescenza.

Dopo aver sottoposto la soluzione proveniente dalla lisciviazione all'elettrodeposizione per recuperare l'Sb, sono stati fatti studi per la separazione delle terre rare attraverso la precipitazione frazionata utilizzando come agenti precipitanti l'acido solforico, l'ammoniaca e l'acido ossalico [19].

Precipitazione con acido solforico: su un'aliquota di soluzione proveniente dall'elettrodeposizione dell'Sb è stato aggiunto H_2SO_4 1,7M in eccesso stechiometrico rispetto alle specie presenti in soluzione in modo tale da garantire la precipitazione.

Al termine della precipitazione il surnatante è stato separato dal precipitato e ad esso è stato aggiunto altro H_2SO_4 per verificare se la precipitazione fosse completa, infine la soluzione è stata caratterizzata.

Non è stato possibile ridisciogliere completamente il precipitato per verificare i bilanci di materia in quanto è poco solubile sia a temperatura ambiente che a caldo (70°C). Le misure sono state effettuate quindi sul surnatante prima e dopo la precipitazione.

I dati riportati in Fig.19 mostrano che l'anione solfato non costituisce una valida soluzione per separare l'Y e l'Eu dalla soluzione in quanto circa il 50% di tali specie rimane in soluzione in presenza della maggior parte degli altri metalli; l'unico catione che precipita per circa il 98% è il Ba.

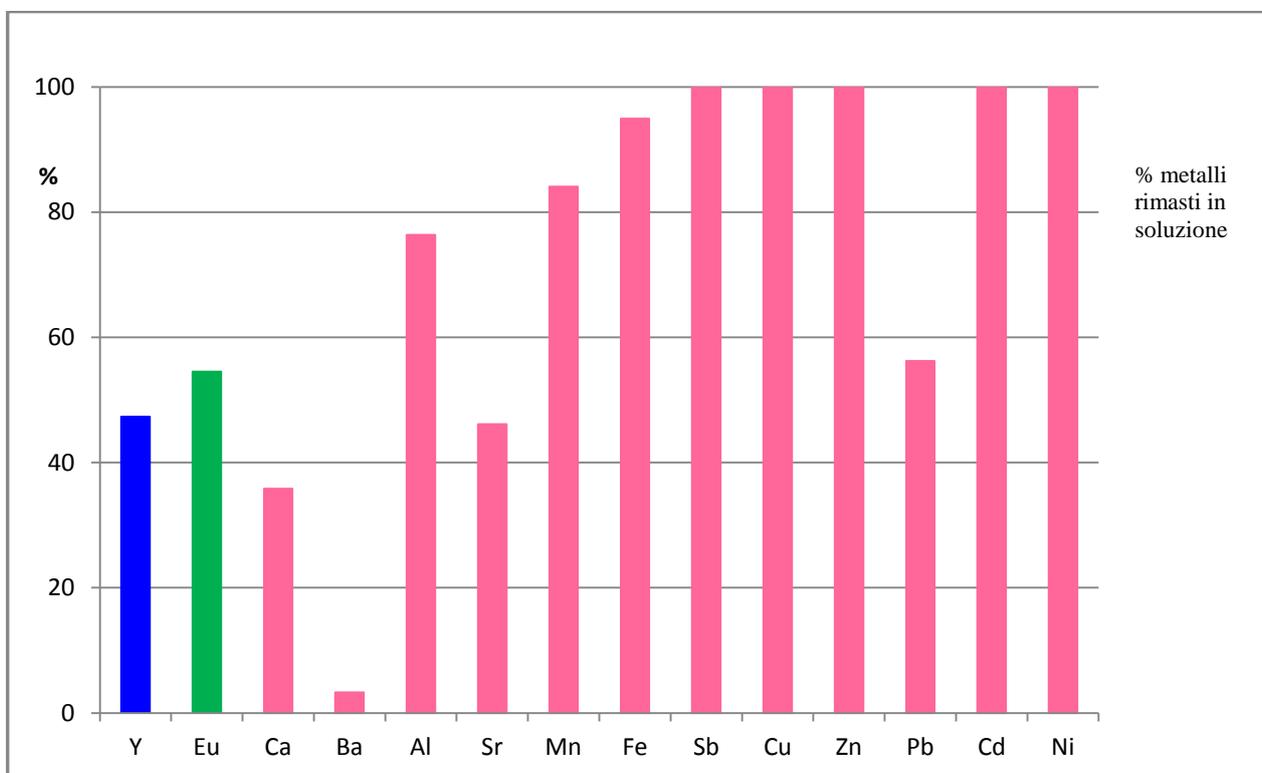


Figura 19. Distribuzione percentuale delle specie nella soluzione dopo la precipitazione con H_2SO_4

Precipitazione con ammoniaca: su un'altra aliquota della soluzione ottenuta dopo l'elettrodeposizione è stata effettuata una titolazione con ammoniaca 6M. Durante la titolazione è stato misurato il pH e sono stati analizzati sia i precipitati ottenuti che i corrispondenti surnatanti per verificare il bilancio di materia.

Nella Fig.20 è riportata la variazione della concentrazione dei metalli in soluzione in funzione del pH; in Tab.9 è riportata la quantità di ciascun elemento prima e dopo la precipitazione a pH=2,4.

E' possibile osservare che a pH=2,4 avviene la completa precipitazione di Y, Eu, Fe; gli altri elementi sono presenti in quantità estremamente basse o perché precipitati in piccola quantità o perché presenti in quantità assoluta nella soluzione iniziale in basse concentrazioni, ad eccezione del calcio che nonostante precipiti in piccola percentuale è presente ad elevate concentrazioni nella matrice iniziale.

Tabella 9. Composizione prima e dopo la precipitazione a pH=2,4

Metallo	Prima della precipitazione	Dopo la precipitazione a pH=2,4
	µg/g lampade	
Fe	1870	-
Mn	1830	1830
Cu	217	217
Pb	170	168
Y	10400	-
Eu	1140	-
Sb	214	180
Ca	59800	59700
Ba	2950	2600
Al	2350	2050
Sr	1900	1900
Zn	120	110
Cd	48	46
Ni	42	40

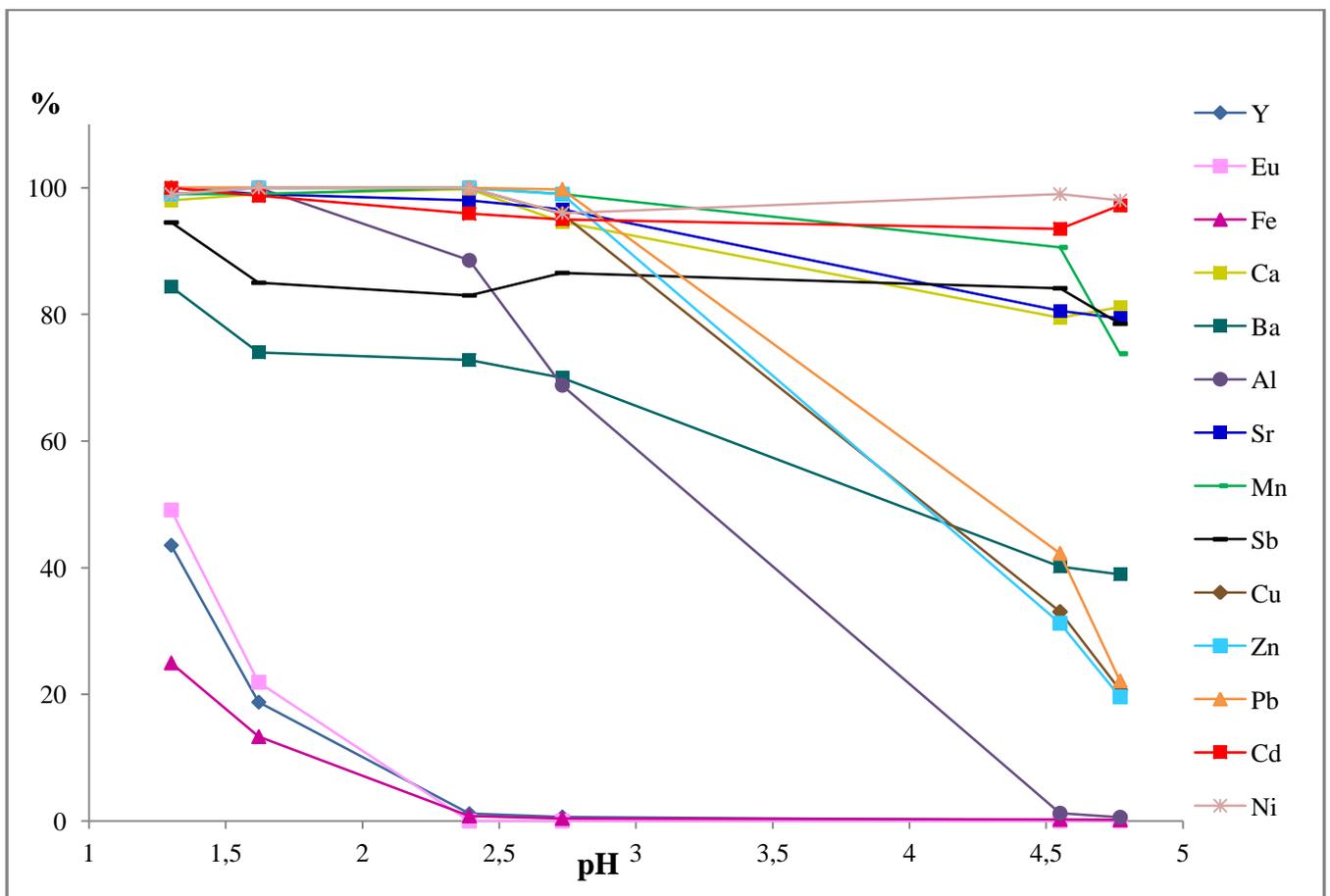


Figura 20. Caratterizzazione della soluzione durante la titolazione con NH₃

Precipitazione con acido ossalico: su un'altra aliquota di soluzione proveniente dall'elettrodeposizione dell'Sb è stato aggiunto $H_2C_2O_4$ 1M in eccesso stechiometrico rispetto alle specie presenti in soluzione in modo tale da garantire la precipitazione di Y ed Eu. Al termine della precipitazione il surnatante è stato separato dal precipitato e ad esso è stato aggiunto altro $H_2C_2O_4$ 1M per verificare se la precipitazione fosse completa, infine la soluzione è stata caratterizzata.

Nella Fig.21 sono riportati i risultati ottenuti dopo la precipitazione con $H_2C_2O_4$ e la successiva ridissoluzione del precipitato: si osserva la precipitazione di oltre il 90% di Y ed Eu, con la presenza di circa il 40% del Ca e del Ba inoltre Al, Fe, Sr, Pb precipitano in quantità comprese tra il 10 e il 20%. Pertanto sebbene il trattamento con acido ossalico faccia precipitare oltre all'Y e all'Eu anche Ca, Ba, Al e Pb (sia pur in quantità ridotte) permette di mantenere in soluzione il 90% del ferro che nel caso del trattamento con ammoniaca precipita a pH 2,4 (vedi Fig.20).

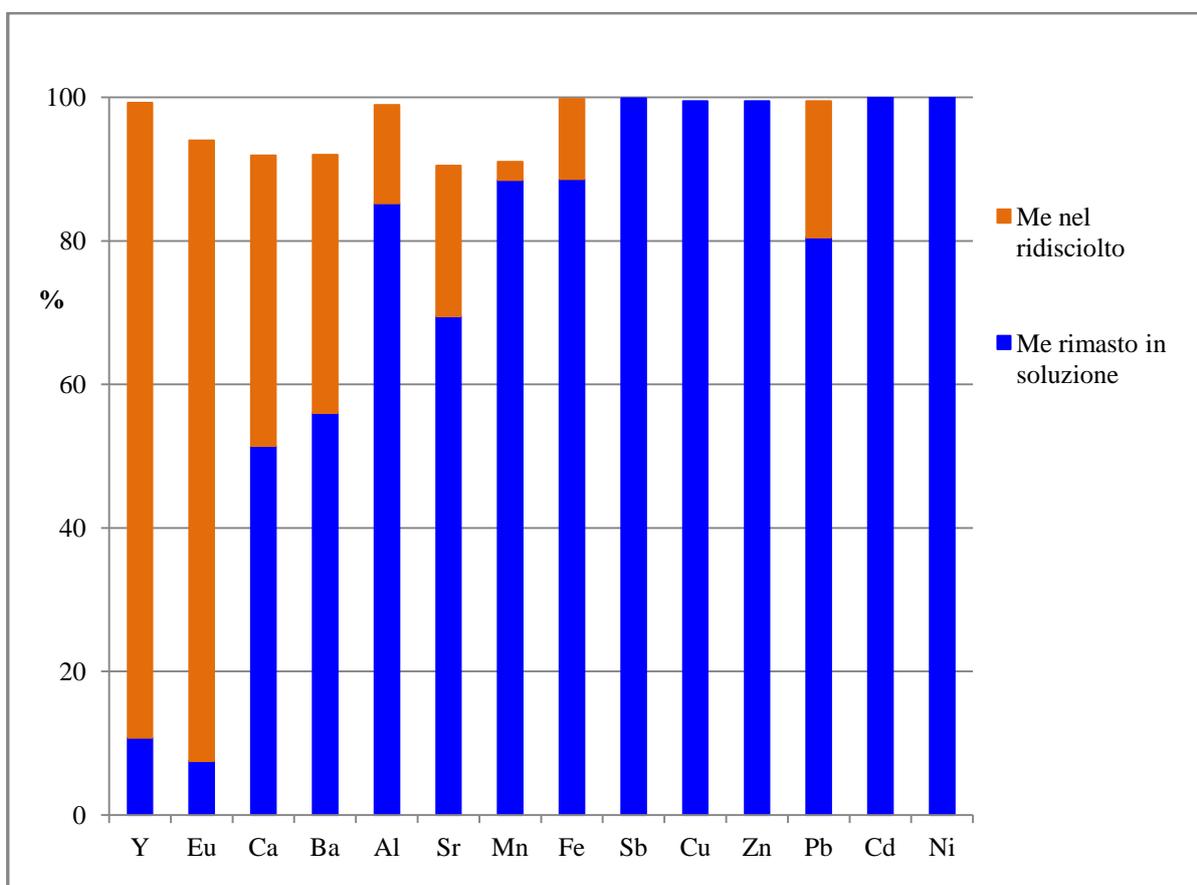


Figura 21. Distribuzione percentuale delle specie nella soluzione e nel precipitato

Pertanto effettuando una prima precipitazione a pH=2,4 con NH_3 , separando il precipitato (1) dalla soluzione (refluo1) e sciogliendolo in HCl 6M per poi effettuare una nuova precipitazione con $H_2C_2O_4$ 1M è possibile ottenere un precipitato contenente circa il 90% di Y ed Eu lisciviati mantenendo in soluzione il Fe (refluo 2) come indicato nello schema seguente:

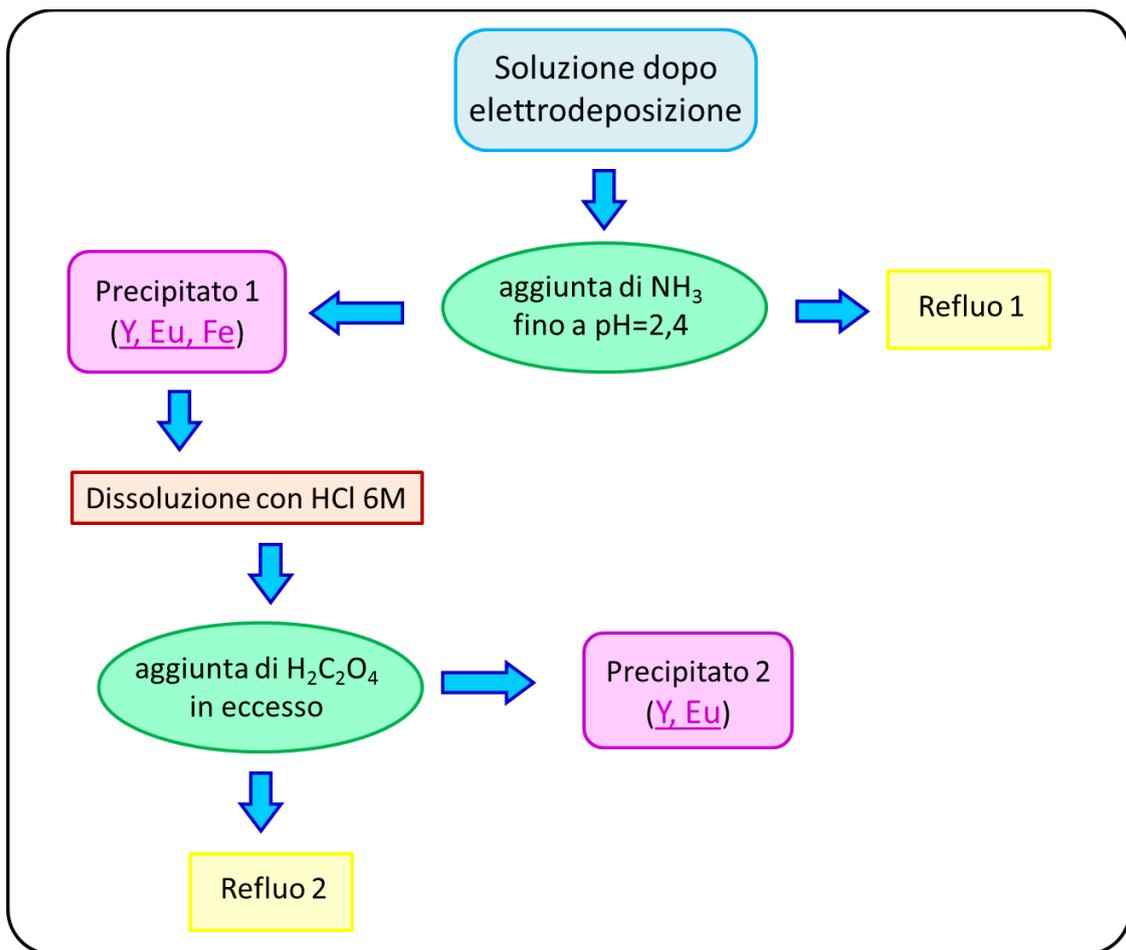


Figura 22. Schema di processo per la doppia precipitazione al fine di purificare Y ed Eu

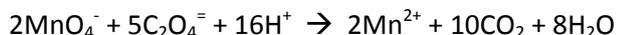
Dal confronto effettuato sui precipitati n.1 e n.2 (vedi Tab.10) è possibile osservare che il processo proposto determina l'arricchimento del precipitato in Y ed Eu riducendo notevolmente le impurezze in particolare Fe, Ca, Al, Ba, e Sr. Inoltre le quantità di Y ed Eu in P2 costituiscono oltre il 90% della quantità totale di tali specie presenti nella soluzione iniziale.

Tabella 10. Composizione percentuale di P1 e P2

Elemento	P1 %	P2 %	Elemento	P1 %	P2 %
Y	55,8	74,3	Sr	2,3	0,4
Eu	5,8	7,3	Cu	0,1	<0,1
Fe	10,8	6,4	Sb	<0,1	<0,1
Ca	19,3	10,2	Zn	<0,1	<0,1
Al	2,5	0,5	Pb	0,1	<0,1
Ba	2,8	0,9	Cd	<0,1	<0,1
Mn	0,5	<0,1	Ni	<0,1	<0,1

Estrazione con solvente

Il precipitato P2 è stato ossidato con KMnO_4 0,1N in ambiente acido per acido cloridrico a $\text{pH}=1$ fino a totale dissoluzione secondo la reazione:



La soluzione è stata filtrata con filtro in fibra di vetro da $0,2\mu\text{m}$ per eliminare l'ossido di manganese prodotto e caratterizzata per verificare l'influenza del permanganato sulle specie chimiche presenti. Le analisi effettuate hanno dimostrato (come aspettato) che la soluzione ottenuta dalla dissoluzione di P2 ha la stessa composizione chimica del precipitato per tutte le specie chimiche ad eccezione del Mn che è presente in quantità maggiore a causa dell'aggiunta di KMnO_4 (Tab.11). Le prove sono state replicate cinque volte, i dati riportati in Tab.11 esprimono le medie matematiche dei valori ottenuti, l'errore percentuale è risultato essere inferiore al 5%.

Tabella 11. Verifica degli effetti del KMnO_4 sulla composizione del campione

Elemento	Prima del trattamento con KMnO_4 [ppm]	Dopo trattamento con KMnO_4 [ppm]
Y	1150	1150
Eu	110	110
Fe	98	99
Ca	155	155
Al	8	8
Ba	15	15
Mn	0,3	2360
Sr	6	6
Pb	0,4	0,4

Su tale soluzione è stata effettuata l'estrazione con solvente utilizzando una soluzione 0,02M di PC-88A (2-etilesil idrogeno-2-etilesil fosfonato) in kerosene.

Il rapporto fase acquosa/fase organica è stato 1/1, il pH iniziale è 2 ed il tempo di estrazione di 1h. Sono stati effettuati tre cicli consecutivi di estrazione nelle stesse condizioni, al termine di ogni estrazione il pH è stato riportato a 2 con ammoniacca. Nella Fig.23 sono riportati i risultati ottenuti:

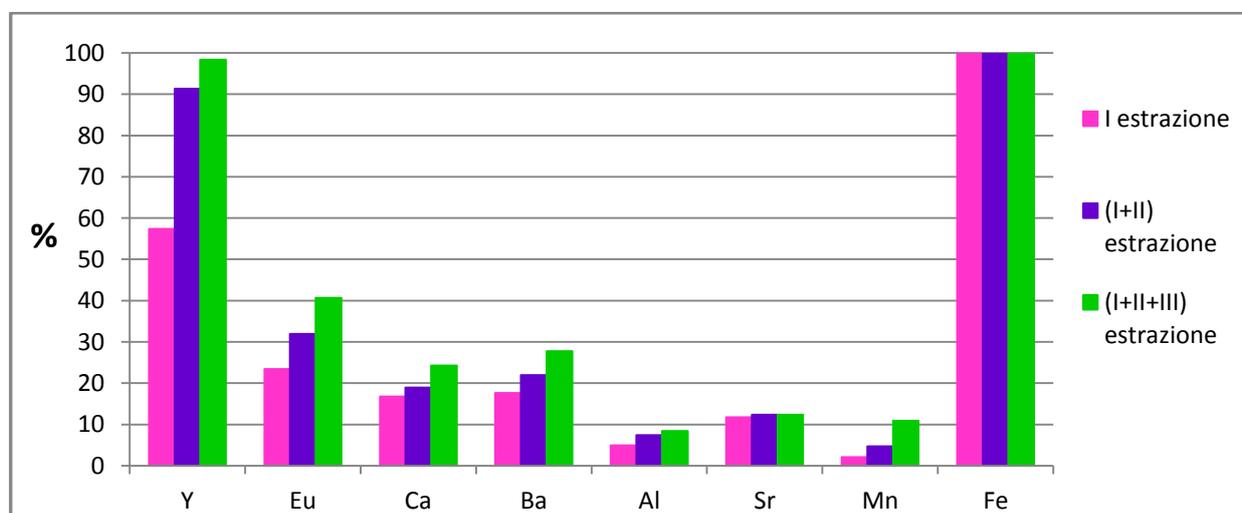


Figura 23. Resa di estrazione nei tre cicli estrattivi consecutivi rispetto alla quantità iniziale

L'estrazione effettuata nelle condizioni sopra descritte mostra che il PC-88A estrae:

- quantitativamente il Fe con un'unica sequenza estrattiva;
- richiede due sequenze estrattive per ottenere il 90% dell'Y e tre per estrarlo quasi totalmente;
- non estrae più del 40% dell'Eu con tre step;
- permette comunque di purificare la soluzione da Mn, Sr, Al.

Non si evidenzia comunque una particolare affinità per l'Y rispetto al Fe che, pur presente in quantità circa 10 volte minore, viene estratto quantitativamente al primo step.

Riduzione/cementazione

Lo studio della riduzione diretta in soluzione acquosa è stato effettuato su simulati contenenti rispettivamente: Y, Eu, Y+Eu nelle stesse quantità presenti nel campione reale dopo l'estrazione con solvente. Il riducente chimico utilizzato è stato il NaBH_4 a due diverse concentrazioni in peso (3% e 5%), in entrambi i casi è stato aggiunto in eccesso stechiometrico, le soluzioni sono state caratterizzate prima e dopo l'aggiunta di NaBH_4 .

Tabella 12. Efficienza riduzione con NaBH_4 al 3% e al 5%

campione	elemento	% rimasta in soluzione	% precipitato
Trattamento con NaBH_4 al 3%			
Y	Y	42	58
Eu	Eu	48	52
Y + Eu	Y	50	50
	Eu	35	65
Trattamento con NaBH_4 al 5%			
Y	Y	3	97
Eu	Eu	1	99
Y + Eu	Y	1	99
	Eu	2	98

I risultati riportati in Tab.12 mostrano che l'efficienza di riduzione è maggiore per tutti e tre i casi (Y, Eu, Y+Eu) con il NaBH_4 al 5% con rese di riduzione confrontabili sia che le specie siano presenti contemporaneamente o separatamente. Pertanto la separazione dell'Y dall'Eu deve essere completata attraverso più sequenze estrattive (>3) oppure è possibile ottenere un precipitato contenente contemporaneamente Y ed Eu.

Si osserva per concludere che il precipitato ottenuto è facilmente solubilizzabile con HCl 1M.

2.3 Recupero di metalli e terre rare da magneti permanenti

Tra le terre rare considerate critiche e obiettivo primario della Commissione Europea [4], Neodimio (Nd) e Disprosio (Dy) rappresentano due dei target più ambiti in quanto attualmente indispensabili in diverse applicazioni nel settore energetico e automobilistico (i.e. in alcune tipologie di turbine eoliche e nei motori elettrici) [15], nonché per le tecniche di imaging come la risonanza magnetica.

Come tutti gli elementi del loro gruppo non sono disponibili come materie prime in Europa, o comunque lo sono in modeste quantità, e il loro approvvigionamento è attualmente dovuto all'importazione da paesi extra europei. Nd e Dy sono tuttavia potenzialmente recuperabili dai magneti degli hard disk [20, 21, 22]. I prodotti sono infatti basati su leghe NdFeB o SmCo [23], quest'ultimo, però, con un mercato limitato. L'additivo principale è rappresentato dal Dy, che rappresenta, dunque, la seconda opportunità di riciclo.

D'altronde gli studi di sostituibilità, pur essendo molti e in alcuni casi promettenti, non hanno attualmente ridotto la domanda di questi elementi a tal punto da renderli non critici, e d'altronde i magneti, essendo presenti in molte applicazioni fondamentali per la strategia europea, continuano ad essere una possibile fonte di materie prime strategiche, rappresentando da soli il 4% [24] della domanda totale di terre rare.

Nell'ottica inoltre di un approccio prodotto centrico che miri a minimizzare i rifiuti, il recupero di materiali da hard disk rappresenta una parte significativa di un lavoro più ampio basato sull'intero personal computer, a sua volta esempio di un prodotto complesso hi-tech, che rappresenta il 60% del solo gruppo R4 dei Rifiuti Elettrici ed Elettronici.

Il lavoro di quest'anno, in particolare, si è concentrato sulle seguenti attività:

- 1) Caratterizzazione dei magneti,
- 2) Determinazione della cinetica e delle migliori condizioni di lisciviazione della matrice,
- 3) Valutazione della selettività e dell'efficacia di tecniche di separazione e purificazione quali precipitazione frazionata ed estrazione con solvente.

2.3.1 Descrizione del campione

I campioni oggetto di questo studio sono magneti permanenti provenienti da hard disk, hanno generalmente la forma di una porzione di corona circolare e sono incollati su un supporto ferroso (vedi Fig.24).



Figura 24. Magneti permanenti provenienti da Hard disk

Per procedere con la caratterizzazione il magnete è stato distaccato dal supporto trattando il campione a 200°C, in questo modo la colla usata per unire i due elementi si deteriora e si ottiene la separazione delle due parti. Sono state fatte prove anche con solventi organici come limonene, acetone, etilacetato, cherosene ed esano che tuttavia non hanno dato risultati soddisfacenti.

I magneti possono avere dimensioni diverse: larghezza tra 0,5 e 1 cm, lunghezza tra 2 e 3 cm e uno spessore di circa 0,2 cm (vedi Fig. 25).



Figura 25. Magneti permanenti distaccati dal supporto ferroso

Scalfendo meccanicamente la superficie è stato possibile mettere in evidenza un rivestimento esterno di protezione ed una struttura interna estremamente omogenea (come è possibile osservare in Fig.26)

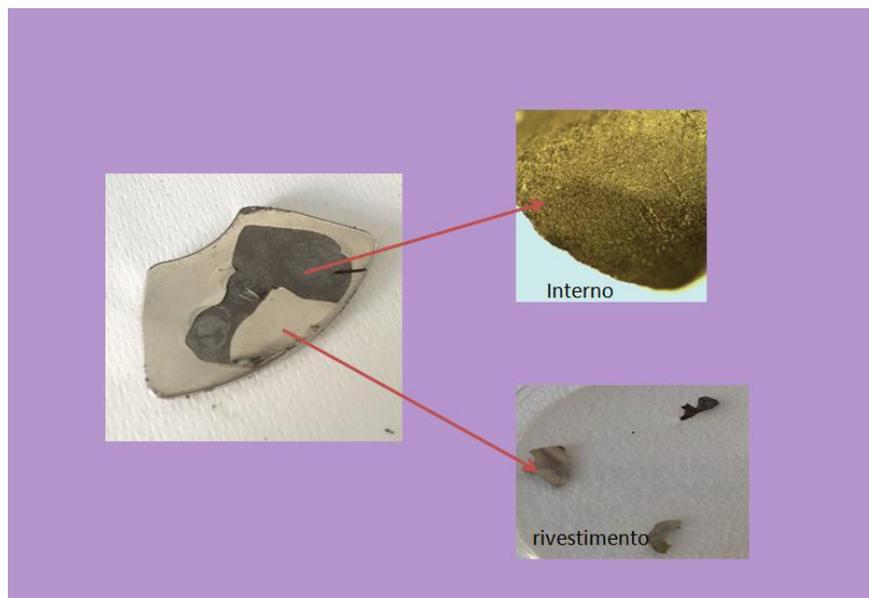


Figura 26. Struttura magnete

2.3.2 Caratterizzazione

La caratterizzazione del film sottile di rivestimento è stata effettuata:

- direttamente sul solido tramite microscopio elettronico a scansione (SEM) (Fig.27),
- asportando meccanicamente il rivestimento per poi scioglierlo in acqua regia e determinando nella soluzione le specie presenti tramite spettrofotometro ad emissione atomica a microonde MP-AES.

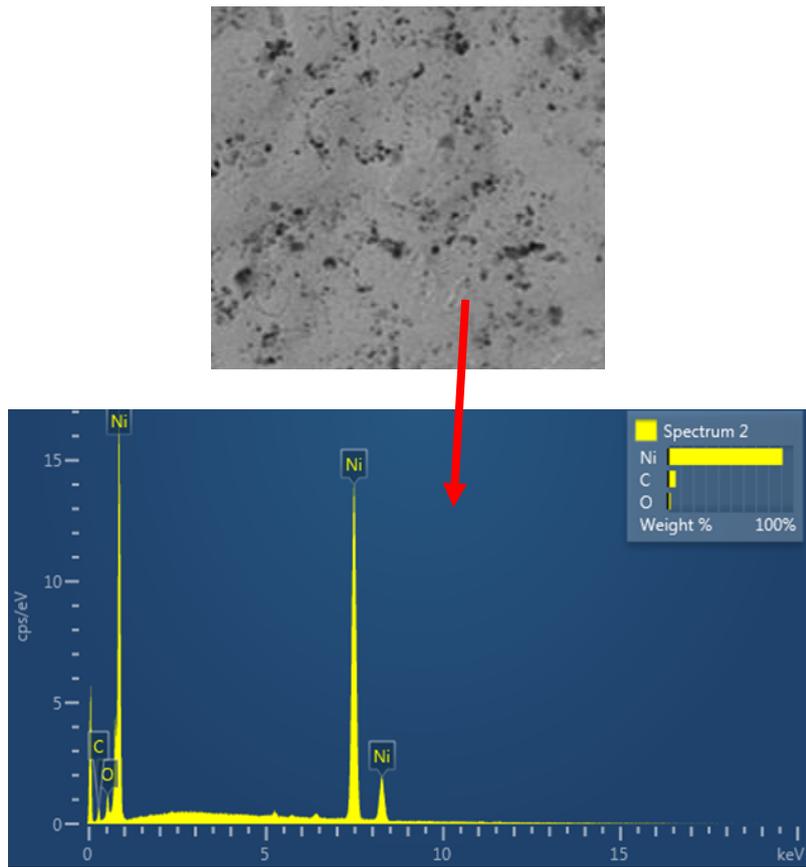


Figura 27. Composizione strato sottile di rivestimento

I risultati ottenuti hanno dimostrato che è costituito per oltre il 99% da Ni.

Per quanto riguarda la caratterizzazione del magnete, il campione è stato sciolto con HNO₃ conc. a 70°C, in tali condizioni la dissoluzione è stata totale e la soluzione ottenuta è stata caratterizzata come nel caso dello strato superficiale. Nella tabella seguente (Tab.13) sono riportati i risultati ottenuti:

Tabella 13. Caratterizzazione dei magneti permanenti

Metallo	% Me nel campione	Metallo	% Me nel campione
Fe	63	Cu	0,2
Nd	28	Mn	<0,1
Pr	<0,001	Al	0,1
Sm	0,5	Sr	0,1
Dy	1	Cd	0,1
B	0,8	Ca	<0,001
Ni	3	Cr	0,1
Co	3	Zn	0,01

Dai dati presenti in tabella è possibile osservare che gli elementi presenti in maggior quantità sono Fe, Nd, Co e Ni, in particolare la quantità di Ni rilevata sciogliendo l'intero magnete corrisponde a quella determinata nel rivestimento esterno. La presenza del Ni solo nel coating è confermata anche dall'analisi della struttura interna effettuata tramite SEM (Fig. 27-28).

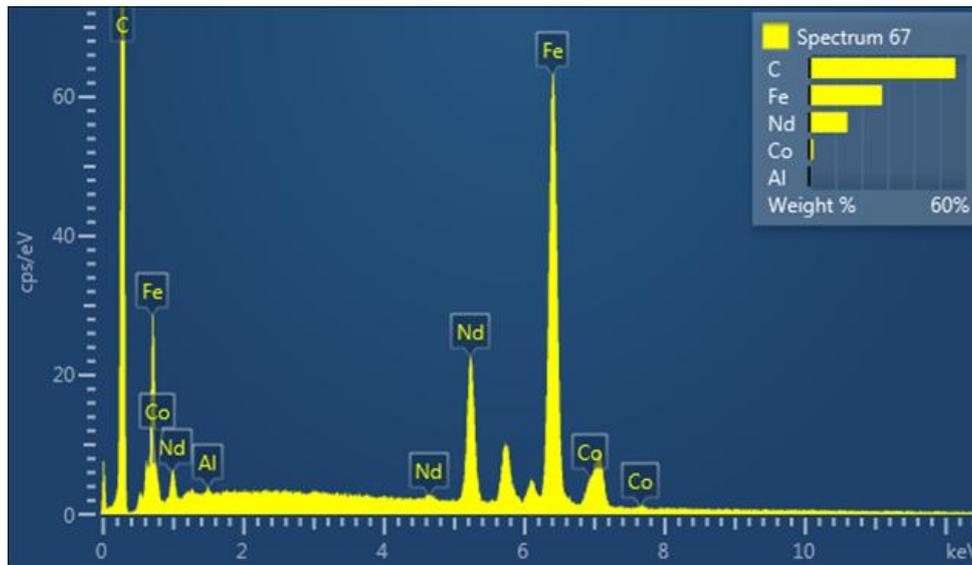


Figura 28. Composizione struttura interna

2.3.3 Determinazione della cinetica e delle migliori condizioni di lisciviazione

Sono state condotte prove di lisciviazione con agenti liscivianti di diversa natura, diversa concentrazione e diversi rapporti S/L. Ciascuna prova è stata effettuata su quattro campioni e i risultati sono stati mediati.

In particolare sono stati usati HCl conc.(37% w/w); HNO₃ conc. (65% w/w) e H₂SO₄ conc. (96% w/w) e soluzioni degli stessi diluite rispettivamente 1:1 e 1:10 (V/V). Le prove sono state condotte a 70°C. Nella Tab.14 sono riportati i risultati ottenuti con S/L=1/10:

Tabella 14. Dissoluzione dei magneti: effetto degli agenti liscivianti a differenti concentrazioni (S/L=1:10)

Agente lisciviante	dissoluzione	Tempo di dissoluzione	Note
HNO ₃ conc.	totale	<60 min.	Non si osserva la formazione di precipitato
HNO ₃ 1:1	totale	<90 min.	Non si osserva la formazione di precipitato
HNO ₃ 1:10	parziale	<60 min.	Si osserva la presenza di un residuo solido
HCl conc.	totale	>120 min.	Non si osserva la formazione di precipitato
HCl 1:1	totale	>180 min.	Non si osserva la formazione di precipitato
HCl 1:10	parziale	>180 min.	Si osserva la presenza di un residuo solido
H ₂ SO ₄ conc.	parziale	<240 min.	Solo una minima parte del campione viene solubilizzata
H ₂ SO ₄ 1:1	parziale	<240 min.	Solo una minima parte del campione viene solubilizzata
H ₂ SO ₄ 1:10	parziale	<240 min.	Solo una minima parte del campione viene solubilizzata

Dai dati presenti in Tab.14 è possibile osservare che le condizioni ottimali di lisciviazione si realizzano con HNO₃ conc.

Per valutare l'influenza del rapporto S/L, sono stati studiati i rapporti 1/5 e 1/15 come riportato in Tab.15:

Tabella 15. Tempo di dissoluzione dei magneti ottenuto con S/L 1/5, 1/10, 1/15

S/L	Tempo di dissoluzione	osservazioni
1/5	<140 min.	Dissoluzione totale
1/10	<60 min.	Dissoluzione totale
1/15	<20 min.	Dissoluzione totale

Dalle Tab.14 e Tab.15 emerge che le condizioni ottimali di lisciviazione si realizzano con HNO₃ conc. ed S/L=1/15; per quanto riguarda la temperatura, temperature inferiori ai 70°C impediscono la dissoluzione completa del campione.

2.3.4 Studio dell'efficacia delle tecniche di separazione e purificazione

Individuate le condizioni ottimali di lisciviazione si è proceduto con lo studio della separazione e purificazione del Nd che dopo il Fe (63%) costituisce l'elemento presente in quantità maggiore (28%).

Il recupero selettivo del Nd è avvenuto attraverso lo studio dell'applicazione su tale matrice di due tecniche di separazione e purificazione:

- precipitazione frazionata
- estrazione con solvente

Precipitazione frazionata

Su un'aliquota della soluzione ottenuta dalla dissoluzione totale dei magneti (secondo le condizioni individuate nel paragrafo 2.3.3) è stata effettuata la titolazione con NaOH 2M: è stato misurato il pH e per verificare il bilancio di materia sono stati analizzati i precipitati ottenuti ed i corrispondenti surnatanti.

Nella Tab.16 sono riportati i dati relativi alla percentuale di ciascuna specie chimica rimasta in soluzione a differenti valori di pH rispetto alla quantità presente nel campione originale.

Tabella 16. Precipitazione frazionata: elementi in soluzione rispetto alla quantità iniziale

elemento	% in soluzione a pH=2,4	% in soluzione a pH=3,4	% in soluzione a pH=8,4	% in soluzione a pH=12
Fe	20	0	0	0
Nd	80	72	0	0
Sm	75	73	0	0
Dy	74	71	0	0
Ni	82	82	12	5
Co	80	77	9	3
Cu	65	64	10	10
Sr	100	100	14	14
Cr	0	0	0	0

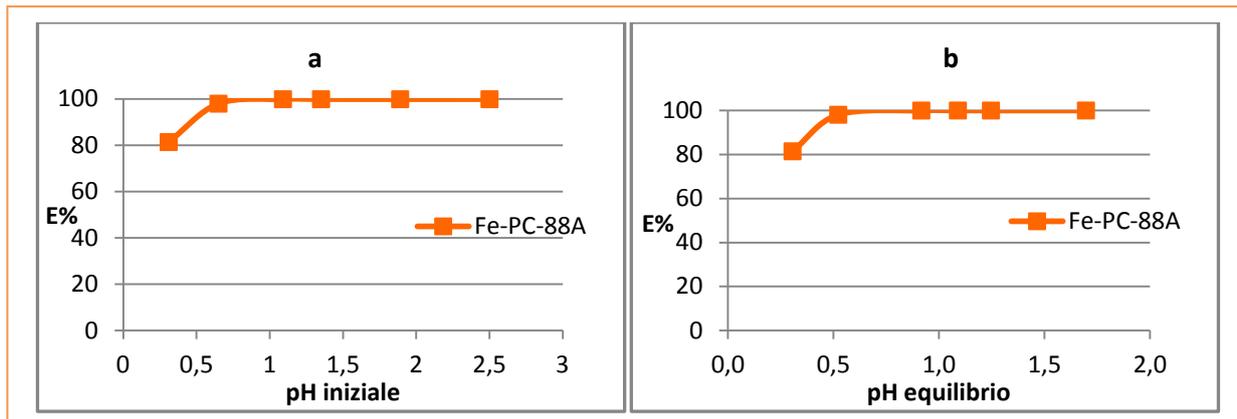


Figura 29. Curva di estrazione del Fe con PC-88A in funzione del pH iniziale (a) e di equilibrio (b)

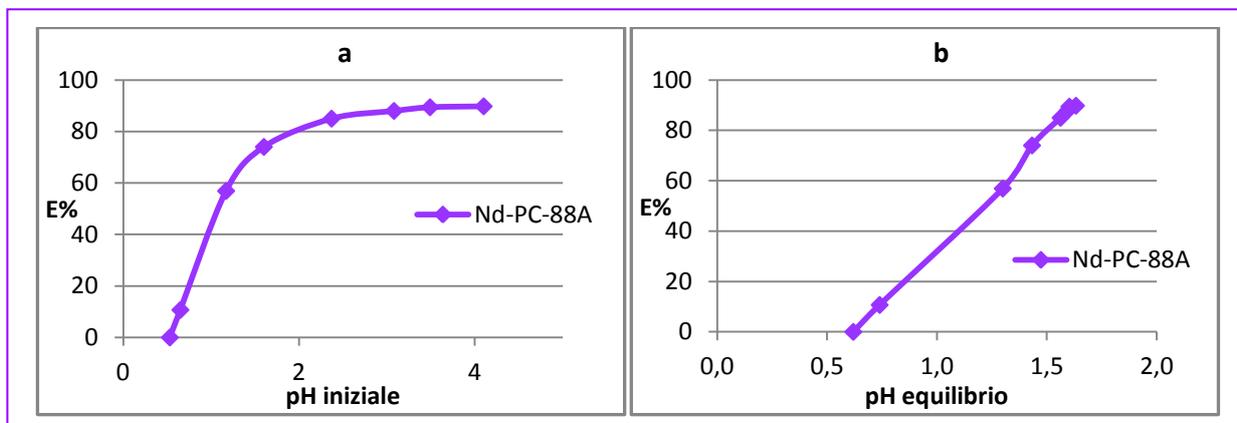


Figura 30. Curva di estrazione del Nd con PC-88A in funzione del pH iniziale (a) e di equilibrio (b)

È possibile osservare che con PC-88A a pH iniziale pari a 0,5 nelle condizioni sopra descritte il Fe viene estratto quantitativamente mentre il Nd rimane in soluzione: tale operazione unitaria costituisce quindi un efficiente metodo per purificare la soluzione dal Fe.

Per quanto riguarda le prove effettuate utilizzando come estraente il TOPO i risultati ottenuti riportati in Fig.31 a-b e Fig.32 a-b mostrano che non c'è un valore di pH che permette di separare quantitativamente il Fe dal Nd.

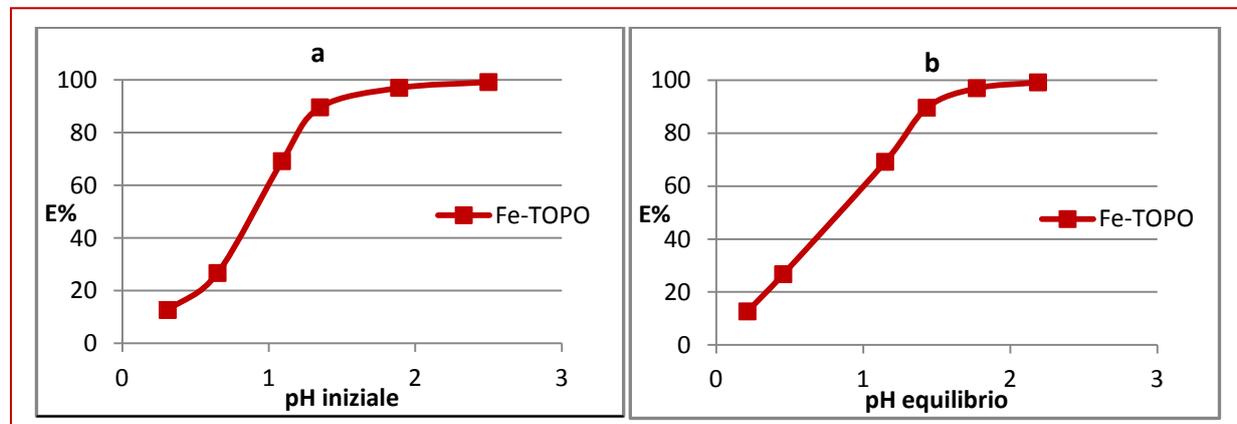


Figura 31. Curva di estrazione del Fe con TOPO in funzione del pH iniziale (a) e di equilibrio (b)

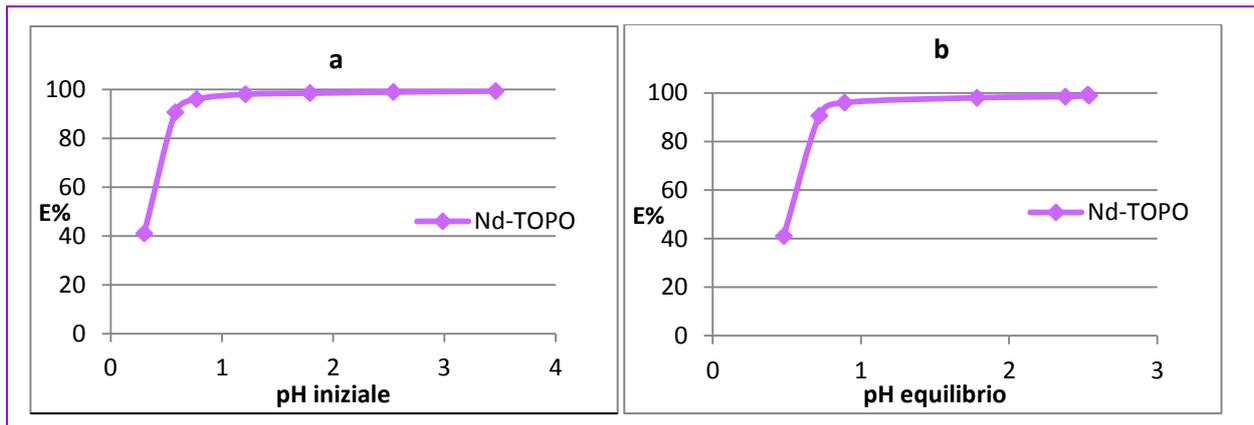


Figura 32. Curva di estrazione del Nd con TOPO in funzione del pH iniziale (a) e di equilibrio (b)

Lo studio delle curve di estrazione dei due elementi con PC-88A e TOPO sulle soluzioni simulate ha permesso di individuare le condizioni ottimali di separazione del Fe dal Nd da utilizzare sulla soluzione reale proveniente dalla lisciviazione dei magneti.

In particolare sono state scelte le seguenti condizioni:

- PC-88A solubilizzato in cherosene come estraente,
- pH iniziale di estrazione: 0,5
- rapporto molare estraente/metallo: 20/1
- rapporto fase acquosa/fase organica: 1/1
- tempo di estrazione: 1h

Nella Fig. 33 sono riportati i risultati ottenuti sulla matrice reale caratterizzando la soluzione prima e dopo l'estrazione.

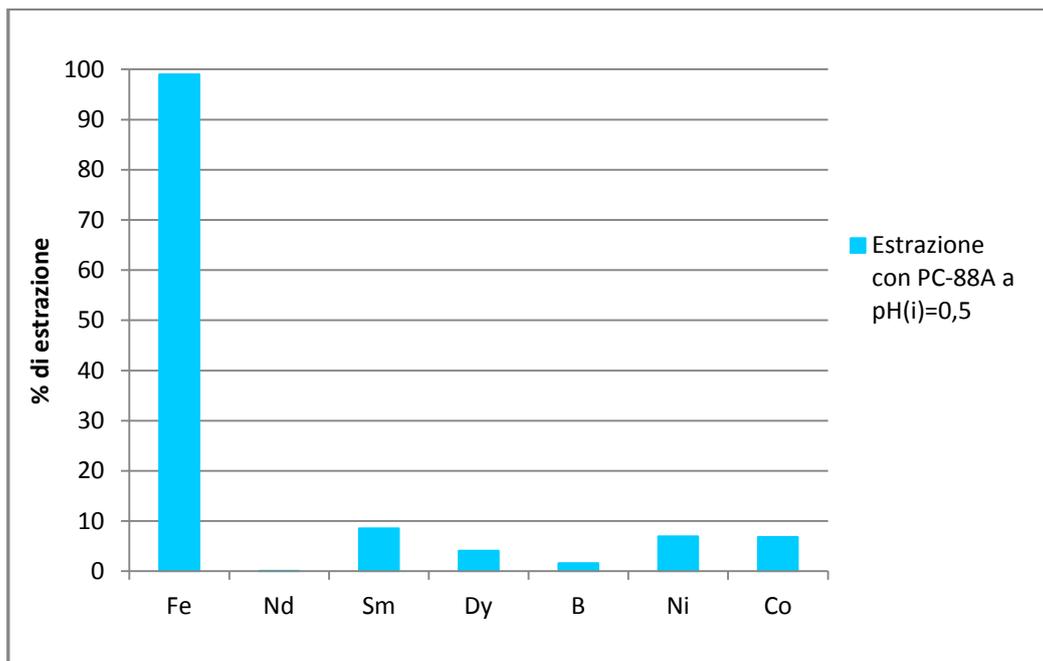


Figura 33. Efficienza di estrazione

Tali risultati confermano che il Fe viene estratto quantitativamente mentre il Nd rimane in soluzione, come già osservato per le prove effettuate sui campioni simulati.

Inoltre nella soluzione residua contenente Nd sono stati sottratti per circa il 10% il Sm, il Ni e il Co determinando un arricchimento percentuale in Nd come mostrato in Tab.17.

Tabella 17. Composizione del campione prima e dopo l'estrazione del Fe

Metallo	% Me nei magneti	composizione dopo l'estrazione (%)
Fe	63	1
Nd	28	77,2
Sm	0,5	1
Dy	1	3
B	0,8	2
Ni	3	7
Co	3	7
Cu	0,2	0,5
Mn	<0,1	<0,1
Al	0,1	0,3
Sr	0,1	0,3
Cd	0,1	0,3
Ca	<0,001	<0,001
Cr	0,1	0,3
Zn	0,01	0,1

2.4 Studio preliminare del trattamento del refluo prodotto dal processo idrometallurgico sviluppato da UTTAMB per il recupero di Cu, Pb, Sn, Ag, Au (Brevetto ENEA n.ITRM20130549)

Le tecniche idrometallurgiche presentano notevoli vantaggi dal punto di vista della sostenibilità ambientale rispetto a quelle pirometallurgiche, in quanto, lavorando a temperatura ambiente, comportano emissioni in atmosfera limitate. Tuttavia, in virtù del loro principio di base ovvero la dissoluzione della matrice in soluzione, possono avere come conseguenza la produzione di una significativa quantità di reflui liquidi, a volte contenenti residui tossici, ma più in generale di volume non trascurabile e spesso fortemente acidi o basici.

Generalmente i reflui vengono trattati a valle per ridurre l'impatto ambientale [28] e garantirne la messa in sicurezza, secondo le normative vigenti.

Strategie di riutilizzo si rendono spesso necessarie con il duplice obiettivo di migliorare l'economicità del processo e minimizzare le quantità da trattare o conferire in discarica.

Il Laboratorio di Sostenibilità dei sistemi produttivi e territoriali-Usa efficiente delle risorse (SSPT-USER-R4R) ha sviluppato un processo idrometallurgico per il recupero di materiali ad alto valore aggiunto da schede elettroniche [9], con l'obiettivo di verificarne la sostenibilità economica su impianto pilota attualmente in fase di realizzazione presso il Centro di Ricerche Casaccia.

Il lavoro di quest'anno si è focalizzato sullo studio del refluo che si produce durante le operazioni del processo sopra citato, al fine di verificare la possibilità di valorizzazione e di trattamento.

In particolare lo studio si è articolato nelle seguenti fasi:

- 1) Caratterizzazione del refluo
- 2) Studi preliminari di trattamento per ridurre l'impatto ambientale

2.4.1 Descrizione del campione

Il campione oggetto di studio è costituito dal refluo (Fig.34) del processo idrometallurgico sopra citato, rappresenta una matrice estremamente complessa in quanto contiene specie chimiche di diversa natura (anioni e cationi) in quantità notevolmente diverse.



Figura 34. Refluo

In particolare gli anioni utilizzati come agenti precipitanti raggiungono anche concentrazioni di 300g/L mentre alcuni metalli sono presenti in mg/L.

La notevole quantità di specie chimiche in esso presenti, dovute all'estrema eterogeneità della matrice lisciviata (schede elettroniche) e dai trattamenti effettuati sul lisciviato, è testimoniata anche dal residuo secco che a 105°C è di 350g/l.

Le caratteristiche di tale matrice e la volontà di monitorare 17 elementi (Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Cd, Sn, Zn e Hg) con limiti di rilevabilità diversi per ciascuno di essi (regolamentati dal D.Lgs 152/06) in presenza di anioni a elevata concentrazione, hanno reso necessaria l'ottimizzazione di un metodo di misura affidabile supportato da tecniche analitiche diverse che tengano conto dell'effetto matrice.

A tal fine è stato stipulato un accordo di collaborazione con il Dipartimento di Chimica della Sapienza - Università di Roma con lo scopo di validare e ottimizzare il metodo di analisi sul refluo oggetto di studio per caratterizzare la matrice utilizzando tecniche analitiche diverse e confronti intertecnica: spettroscopia al plasma con rivelazione ottica e di massa, spettroscopia di fluorescenza atomica e assorbimento atomico con vapori freddi di mercurio.

Pertanto l'Enea ha effettuato lo studio preliminare di trattamento del refluo per ridurre l'impatto ambientale secondo due diversi metodi di trattamento che mirano alla precipitazione delle specie chimiche sopra descritte:

A) trattamento con NaOH

B) trattamento con flocculanti

La caratterizzazione della matrice tal quale e dopo ogni fase di trattamento è stata effettuata dall'università secondo i protocolli di analisi messi a punto per ogni singola specie chimica.

In particolare nel report elaborato dall'università i campioni verranno così indicati:

- serie A → provenienti dal refluo tal quale
- serie B → provenienti dal refluo trattato con NaOH
- serie C → provenienti dal refluo trattato con flocculanti secondo i processi di seguito descritti

Nei paragrafi seguenti è riportata la media matematica delle misure effettuate per ciascuna prova e per ciascuna specie chimica dall'università La Sapienza secondo i protocolli di analisi messi a punto.

2.4.2 Caratterizzazione

Il refluo è stato filtrato con filtro di PTFE idrofilico di porosità 0,2µm ed è stato misurato il pH tramite pHmetro Thermo Scientific Orion Star 3 su cinque campioni che è risultato essere <6. La soluzione ottenuta è stata caratterizzata. Sono stati analizzati i seguenti elementi: B, Al, Cr(tot.), Cr(IV), Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Ba, Hg, e gli anioni utilizzati nel processo idrometallurgico come agenti precipitanti (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) attraverso la cromatografia ionica (cromatografo 883 Basic IC plus).

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti dalla media delle misure effettuate:

Tabella 18. Caratterizzazione del refluo a pH<6

cationi	Conc. µg/l	anioni	mg/l						
B	40000	Mn	7700	Zn	2600000	Sn	<20	Cl ⁻	500
Al	<100	Fe	<200	As	7	Ba	320	SO ₄ ²⁻	31000
Cr(tot)	<200	Ni	230000	Se	4	Hg	<6	NO ₃ ⁻	240000
Cr(VI)	<200	Cu	380000	Cd	14	Pb	72000		

Dai dati riportati in Tab.18 è possibile osservare l'elevata concentrazione di Zn e quantità non trascurabili (superiori ai limiti di legge previsti per lo scarico in acque superficiali o in fogna [29]) di B, Mn, Ni, Cu e Pb (evidenziati nel testo in verde); è inoltre evidente l'elevata concentrazione dello ione nitrato (240g/L).

Trattamento con NaOH

Al refluo è stato aggiunto NaOH al 30% in peso secondo lo schema seguente (Fig.35):

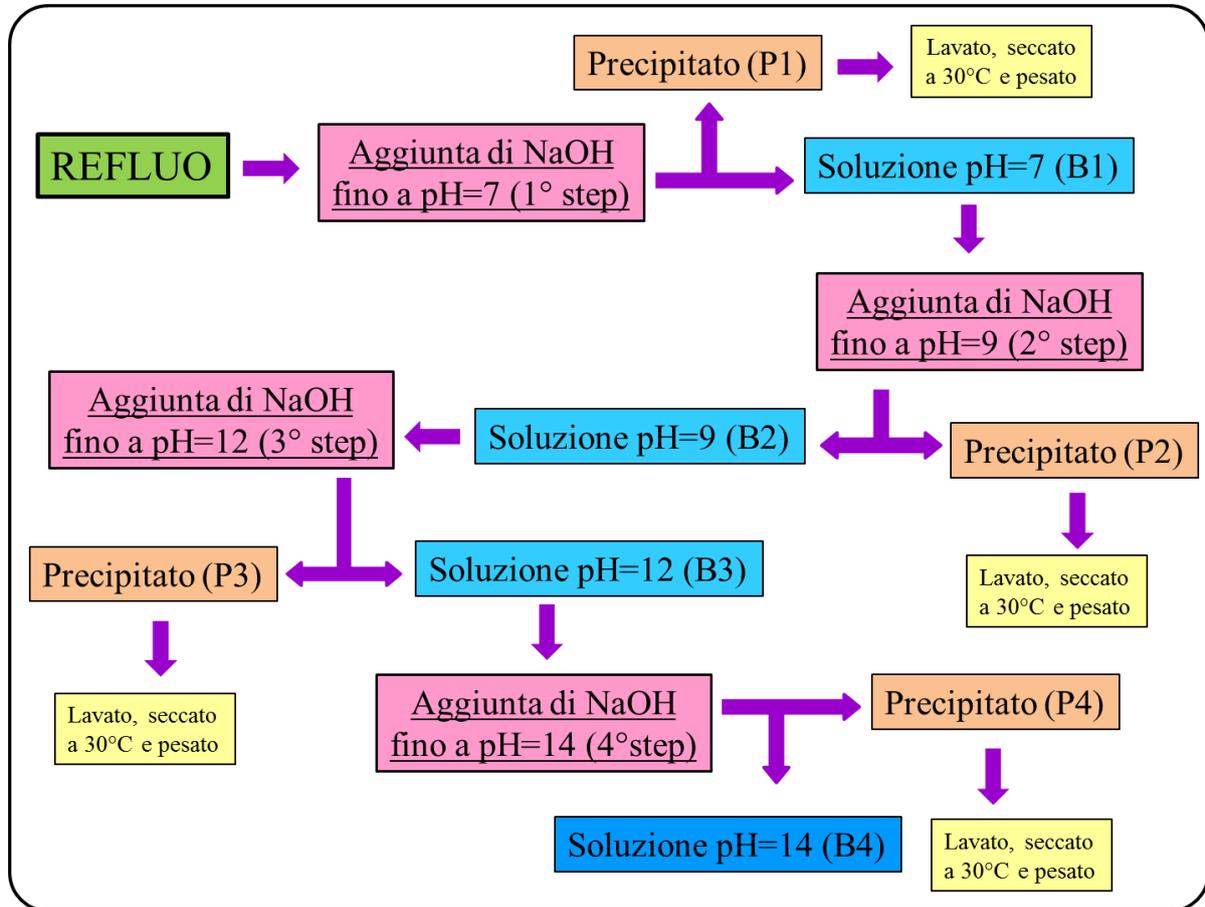


Figura 35. Schema trattamento con NaOH 30%

nella Tab.19 sono riportate le percentuali di abbattimento per i pH=7-9-12 degli elementi evidenziati in verde nella Tab.17 rispetto al refluo tal quale.

Tabella 19. Efficacia del trattamento ai diversi valori di pH (7, 9, 12)

elemento	pH=7 (B1)	pH=9 (B2)	pH=12 (B3)
	% di abbattimento (riferita alle concentrazioni nel refluo tal quale)		
B	20	26	23
Mn	30	>99	>97
Ni	63	>99	>99
Cu	99	>99	>99
Zn	95	>99	>99
Pb	71	97	97

Da tali dati è possibile osservare che trattando il campione come descritto nello schema (Fig.35) fino a pH=9 si ottiene una riduzione di Mn, Ni, Cu, Zn e Pb, di circa il 99% dimostrando l'efficienza di tale processo. L'ulteriore trattamento fino a pH=12 non migliora la resa di abbattimento.

Il prodotto così ottenuto è costituito da nitrato di sodio con impurezze <0,02% per il B, <<0,001% per quanto riguarda i metalli e gli altri metallodi oggetto di studio e di circa 1% per il Cl⁻, 0,5% per il Br⁻ e 13% per il SO₄²⁻ che potrebbero far ipotizzare una valorizzazione come fertilizzante.

Si è voluto inoltre verificare se, trattando direttamente il refluo con NaOH al 30% in peso fino a pH=9 evitando il primo step a pH=7, i risultati fossero analoghi.

Sono state quindi prelevate due porzioni di refluo:

- sulla prima sono stati effettuati i primi due step del trattamento descritto in Fig.35 fino a pH=9
- sulla seconda è stata aggiunta NaOH fino a pH=9 senza separare il precipitato formatosi a pH=7 (trattamento diretto)

Nella Tab.20 è possibile osservare che il trattamento in un unico step ottiene risultati migliori per il Pb e confrontabili per gli altri elementi.

Tabella 20. Confronto tra trattamento in due step e trattamento diretto

elemento	pH=9 in due step	pH=9 in unico step
	% di abbattimento (riferita alle concentrazioni nel refluo tal quale)	
B	26,0	26,0
Mn	98,5	99,7
Ni	99,8	99,9
Cu	99,9	99,9
Zn	99,9	99,9
Pb	97,0	99,3

Dalle prove preliminari effettuate è possibile osservare che la precipitazione con NaOH fino a pH=9 nelle condizioni sopra descritte:

- permette di ridurre la concentrazione di Mn, Ni, Zn al di sotto di 2ppm
- permette di ridurre la concentrazione di Cr, As, Se, Cd e Hg al di sotto di 0,02ppm
- permette di ridurre notevolmente la concentrazione di Cu e Pb al di sotto di 0,6ppm
- non costituisce un efficace metodo per la rimozione del B.

Trattamento con flocculanti

Il refluo tal quale è stato trattato con agenti flocculanti (polielettrolita anionico e cationico), neutralizzato a pH=7 e successivamente il residuo solido formatosi è stato separato dalla soluzione.

Nella Fig.36 sono indicate le sei sequenze di trattamento studiate:

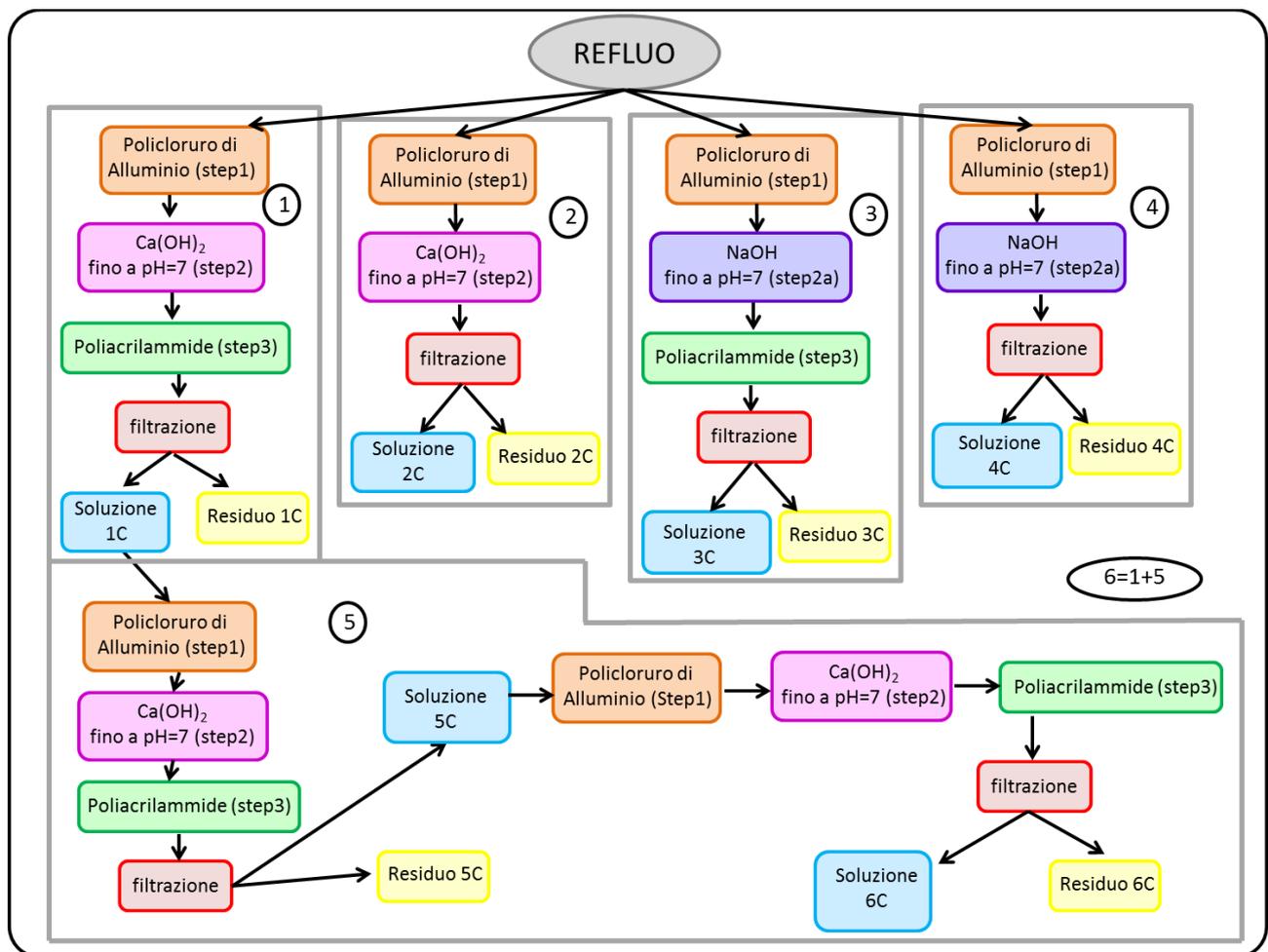


Figura 36. Schema dei diversi trattamenti con flocculanti

Tabella 21. Confronto dei diversi trattamenti con flocculanti

elemento	% di abbattimento (riferita al valore misurato sul refluo tal quale)					
	campione					
	Sol.1C	Sol.2C	Sol.3C	Sol.4C	Sol.5C	Sol.6C
B	16	15	-	-	14	30
Mn	97	96	32	36	99	99
Ni	100	100	95	96	100	100
Cu	100	100	99	99	100	100
Zn	100	100	96	97	100	100
Pb	100	99	84	73	100	100

Dai dati riportati in Tab.21 è possibile osservare che:

- i trattamenti n. 1 e 2 sono più efficienti rispetto ai trattamenti n. 3 e 4 nei quali l'idrossido di calcio è stato sostituito con l'idrossido di sodio;
- confrontando rispettivamente i trattamenti n. 1 e 2 e 3 e 4 si può osservare che l'utilizzo della poliacrilammide non migliora il processo;

- i trattamenti n. 5 e n. 6 che costituiscono la ripetizione del n. 1 sul prodotto del processo per una volta (n.5) e per due volte (n.6) migliorano del 2% l'abbattimento del Mn e del 15% del B, aumentando tuttavia la quantità di Al di circa cento volte.

Il trattamento con tali agenti flocculanti permette di ottenere risultati analoghi al trattamento con NaOH a pH=9 tuttavia introduce altre specie chimiche come l'Al con un maggior impatto ambientale.

Data l'estrema eterogeneità della matrice e considerando che la composizione del refluo proveniente dal processo idrometallurgico sviluppato da Enea [9] dipende strettamente dalla composizione dei RAEE utilizzati si sottolinea che i risultati ottenuti costituiscono prove preliminari da implementare sia nella casistica che per la tipologia delle specie chimiche da abbattere.

3 Conclusioni

La necessità di recuperare materie prime a rischio di approvvigionamento considerate strategiche e di ridurre il fardello ecologico causato da rifiuti come i RAEE, ha spinto sia in campo internazionale che nazionale i legislatori a promuovere iniziative volte allo studio di processi di riciclo/recupero dei materiali in essi contenuti.

L'eterogeneità di tali matrici, la presenza di una grande quantità di differenti specie chimiche in differenti concentrazioni rende necessario utilizzare tecniche selettive per la separazione e la purificazione delle sostanze in esse contenute. In tali matrici la sostenibilità dei processi di recupero è realizzabile solo valorizzando la maggior quantità possibile di materie prime (metalli ad elevato valore aggiunto, terre rare, metalli di più ampio utilizzo, vetro, plastiche, etc..) secondo un approccio metodologico che vede l'intero rifiuto come risorsa e che miri al maggior numero di materiali da recuperare in termini di quantità e varietà (Approccio Prodotto-Centrico). Tale approccio si riflette sia nelle metodologie analitiche che di processo con la finalità di verificare in ogni fase di studio i bilanci di materia e la possibilità di recuperare (dove possibile) più specie chimiche per favorire la sostenibilità economica dei processi e ridurre l'impatto ambientale.

In questa ottica anche lo studio del refluo prodotto in un processo idrometallurgico diviene un chiaro esempio di approccio integrato nella valutazione di un processo di recupero/riciclo materiali da rifiuti complessi.

Da questo punto di vista le tecniche idrometallurgiche costituiscono un efficace strumento per la separazione e la purificazione selettiva di specie chimiche diverse.

Gli studi effettuati hanno avuto come scopo lo studio del

- ❖ recupero di palladio da microcircuiti ceramici provenienti dal processo di trattamento delle schede elettroniche sviluppato da ENEA (Brevetto n.ITRM20130549)
- ❖ recupero di metalli e terre rare da lampade a fluorescenza
- ❖ recupero di metalli e terre rare da magneti permanenti;
- ❖ riduzione dell'impatto ambientale del refluo prodotto dal processo idrometallurgico sopra citato sviluppato da ENEA.

In tutti i casi la caratterizzazione della matrice ha costituito la prima fase e ha permesso di individuare le specie chimiche presenti in maggior quantità e/o di maggior interesse per il recupero:

- ✓ nel caso dei microcircuiti ceramici il Pd è presente per 1,6 mg/g, valore superiore a quello dei minerali dai quali generalmente viene estratto.
- ✓ nel caso delle lampade a fluorescenza è stata individuata la presenza di elementi ad elevato valore aggiunto come Y (10,8mg/g), Sb (1,44mg/g) ed Eu (1,24mg/g)
- ✓ nel caso dei magneti permanenti è stata messa in evidenza la presenza di 280mg/g di Nd e 630mg/g di Fe.

Infine la caratterizzazione del refluo tal quale e dopo ogni fase di trattamento ha permesso di valutare l'efficienza dei processi studiati.

Per quanto riguarda il recupero dei materiali sopra individuati:

- ⇒ nel caso dei microcircuiti ceramici il palladio è stato recuperato quantitativamente (100%) in forma metallica dalla matrice sopra descritta.
- ⇒ nel caso delle lampade a fluorescenza si è riusciti a recuperare le seguenti quantità rispetto a quelle presenti nella matrice:

- l'80% dell'Sb ed il 30% del Cu con grado di purezza elettrolitico (superiore al 98%);
- il 90% dell'Y ed il 40% dell'Eu.

⇒ per i magneti permanenti si è ottenuta una separazione quantitativa del Fe dal Nd che costituiscono oltre il 90% in peso del campione.

Per quanto riguarda gli studi preliminari effettuati sul refluo del processo sopra indicato il trattamento con NaOH ha ridotto la quantità di Mn, Ni, Cu, Zn e Pb di oltre il 99%.

Pubblicazioni redatte nel corso dell'anno sui temi di studio sopra presentati:

De Carolis R., Fontana D., Pietrantonio M., Pucciarmati S., Torelli G.N., "A hydrometallurgical process for recovering rare earths and metals from spent fluorescent lamps", *Environmental Engineering and Management Journal*, 14, 7 (2015), 1603-1609.

Brunori C., Cafiero L., De Carolis R., Fontana D., Guzzinati R., Pietrantonio M., Pucciarmati S., Torelli G.N., Trinca E., Tuffi R., "Innovative technologies for metals recovery and plastic valorisation from electric and electronic waste: an integrated approach", *Environmental Engineering and Management Journal*, 14, 7 (2015), 1553-1562.

4 Riferimenti bibliografici

1. K. Smith Stegen, "Heavy rare earths, permanent magnets, and renewable energies: An imminent crisis", *Energy Policy*, 79 (2015), 1-8.
2. K. Binnemans, T.J. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, "Recycling of rare earths: a critical review", *Journal of Cleaner Production*, 51 (2013), 1-22.
3. S. Massari, M. Ruberti, "Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies", *Resources Policy*, 38 (2013), 36-43.
4. European Commission, *Critical raw materials for the EU* (2014).
5. Rielaborazione da Rapporto UNEP (2011), *Metal Recycling, Opportunities, Limits, Infrastructure*.
6. Quinto Rapporto di Sostenibilità, *Ecodom* (2013).
7. C. Tunsu, M. Petranikova, M. Gergorić, C. Ekberg, T. Retegan, "Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations", *Hydrometallurgy*, (2015), in press. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.06.007.
8. J. Cui, L. Zhang, "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review", *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008), 228-256.
9. Brevetto numero RM2013A000549 (con domanda di estensione internazionale n. PCTIB2014065131), depositato il 7 ottobre 2013, "Processo idrometallurgico per il recupero di materiali dalle schede elettroniche", di C. Brunori, D. Fontana, R. De Carolis, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati, R. Guzzinati, G.N. Torelli.
10. Brevetto numero RM2015A000064, depositato il 12 febbraio 2015, "Gruppo per la realizzazione di un recupero idrometallurgico dei materiali dalle schede elettroniche", di D. Fontana, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati, G.N. Torelli, R. De Carolis, C. Brunori.
11. *Platinum-Group Elements — So Many Excellent Properties*, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey (July 2014)
12. C.N. Mpinga, J.J. Eksteen, C. Aldrich, L. Dyer, "Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review", *Minerals Engineering*, 78 (2015), 93-113.
13. www.palladiumcoins.com
14. I. Birloaga, I. De Michelis, F. Ferella, M. Buzatu, F. Vegliò, "Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery", *Waste Management*, 33 (2013), 935-941.
15. E. Alonso, A.M. Sherman, T.J. Wallington, M.P. Everson, F.R. Field, R. Roth, R.E. Kirchain, "Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies", *Environmental Science and Technology*, 46 (2012), 3406-3414.
16. A. Golev, M. Scott, P.D. Erskine, S.H. Ali, G.R. Ballantyne, "Rare earths supply chains Current status, constraints and opportunities", *Resource Policy*, 41 (2014), 52-59.
17. R. Taurino, P. Pozzi, G. Lucchetti, L. Paterlini, T. Zanasi, C. Ponzoni, F. Schivo, L. Barbieri, "New composite materials based on glass waste", *Composites Part B: Engineering*, 45, 1 (2012), 497-503.
18. H.K. Lin, X. Wu, P.D. Rao, "Cathodic behaviour of antimony (III) species in chloride solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994), 758-766.
19. D.Y. Chung, E.H. Kim, E.H. Lee, J.H. Yoo, "Solubility of rare earth oxalate in oxalic and nitric acid media", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 4 (1998), 277-284.

20. J.P. Rabatho, W. Tongamp, Y. Takasaki, K. Haga, A. Shibayama, "Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process", *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15 (2013), 171-178.
21. H.S. Yoon, C.J. Kim, K.W. Chung, S.D. Kim, J.R. Kumar, "Recovery Process Development for the Rare Earths from Permanent Magnet Scraps Leach Liquors", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26, 6 (2015), 1143-1151.
22. C.H. Lee, Y.J. Chen, C.H. Liao, S.R. Popuri, S.L. Tsai, C.E. Hung, "Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap Nd-Fe-B Magnet", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44A (2013), 5825-5833.
23. T. Xu, X. Zhang, Z. Lin, B. Lü, C. Ma, X. Gao, "Recovery of rare earth and cobalt from Co-based magnetic scraps", *Journal of Rare Earths*, 28 (2010), 485-488.
24. 'Strengthening the European Rare Earths supply-chain', ERECON conference final report (2015).
25. W. Lai, M. Liu, C. Li, H. Suo, M. Yue, "Recovery of a composite powder from NdFeB slurry by co-precipitation", *Hydrometallurgy*, 150 (2014), 27-33.
26. M.S. Lee, J.Y. Lee, J.S. Kim, G.S. Lee, "Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A", *Separation and Purification Technology*, 46 (2005), 72-78.
27. Y.A. El-Nadi, "Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: Synergistic extractive separation using organophosphorus reagents", *Hydrometallurgy*, 119-120 (2012), 23-29.
28. M. Şahin, M. Erdem, "Cleaning of high lead-bearing zinc leaching residue by recovery of lead with alkaline leaching", *Hydrometallurgy*, 153 (2015), 170-178.
29. Decreto Legislativo n. 152 del 2006 (Parte terza, Allegato 5, Tabella 3).

5 Abbreviazioni ed acronimi

MSE = Ministero dello Sviluppo Economico

AEE = Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche

RAEE = Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche

CRM = Materie Prime Critiche

SSPT-USER-R4R = Sostenibilità sistemi produttivi e territoriali - Uso efficiente delle risorse

LED = Light Emission Diodes

REE = Rare Earth Elements