

E-WASTE LAB



E-Waste Lab è un progetto di:

Remedia

PASSIONE PER L'AMBIENTE



POLITECNICO
DI MILANO



Innovative recycling

patrocinato da:



Regione Lombardia

Territorio e Urbanistica

in collaborazione con:



Amsa
Gruppo a2a



ASSOLOMBARDA



E-waste Lab

Report finale

Department of Chemistry, Material and Chemical Engineering

Prof. Maurizio Masi

Prof. Cinzia Cristiani

Prof. Giovanni Dotelli

Phd. Student Elena Iannicelli Zubiani

Department of Electronics, Information and Bioengineering

Prof. Donatella Sciuto

Department of Management, Economics and Industrial Engineering

Prof. Giovanni Azzone

Dr. Irene Bengo

Sommario

Introduzione	4
Fase 1 Assessment.....	5
1. Identificazione materie di interesse	5
1.1 Contesto	5
1.2 L'importanza strategica delle terre rare.....	6
1.3 L'importanza strategica dei metalli preziosi.....	8
2. Analisi prodotti/portafoglio prodotti	9
2.1 Le Terre rare utilizzate nei RAEE.....	9
2.2 I metalli preziosi utilizzati nei RAEE	9
3. Analisi sostanze (concentrazione/valore economico di mercato)	10
Fase 1 bis	12
4. Analisi comparata opzioni tecnologiche.....	12
5. Analisi comparata delle opzioni tecnologiche.....	17
5.1 Valutazione delle tecnologie: SISTEMA RIFIUTO	18
5.2 SMONTAGGIO: soluzioni tecnologiche.....	19
5.3 MACINAZIONE: soluzioni tecnologiche	20
5.4 DIGESTIONE ACIDA-BASICA: soluzioni tecnologiche relative ai metalli nobili	23
5.5 DIGESTIONE ACIDA-BASICA: soluzioni tecnologiche relative alle terre rare.....	24
5.6 SEPARAZIONE e RECUPERO: soluzioni tecnologiche relative ai metalli nobili	25
5.7 SEPARAZIONE e RECUPERO: soluzioni tecnologiche relative alle terre rare.....	26
6. Studio di fattibilità e scelte alternative	30
6.1 VALUTAZIONE DELLE SOLUZIONI TECNOLOGICHE: vantaggi e svantaggi	30
Fase 2: PilotProjects.....	35
7. Appropriato recupero di terre rare da RAEE	35
Esempio per una tonnellata di scede di rete.....	37
Esempio per una tonnellata di magneti (lega Nd-Fe-B) provenienti da hard-disk.....	37
Bibliografia.....	39

Figura 1: Materie prime essenziali per UE: importanza economica e rischio di fornitura (European Commission, 2010)	5
Figura 2: La tavola periodica degli elementi chimici con evidenziate in verde le terre rare (source: TMR, after Connelly et al., 2005).....	6
Figura 3: Le terre rare raggruppate in leggere (LREEs) e pesanti (HREEs)	6
Figura 4: Terre rare - Produzione Mondiale, Riserve ed importazioni degli US (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2008-2011)	7
Figura 5: La tavola periodica degli elementi chimici con i metalli preziosi evidenziati in blu ed il Rame ed il Cobalto evidenziati in azzurro	8
Figura 6: Terre Rare utilizzate nei RAEE (Schuler et al., 2011, "Report for the Greens/EFA Group in European Parliament")	9
Figura 7: Mercato potenziale dei RAEE, stime del recupero dei cellulari	11
Figura 8: Mercato potenziale dei RAEE, stime del recupero dei personal computer	11
Figura 9: Emissioni di CO ₂ risparmiate attraverso il recupero di personal computer e cellulari	12
Figura 10: Prezzo delle terre rare	13
Figura 11: Prezzo dei metalli preziosi.....	13
Figura 12: Fasi del sistema rifiuto proposto	19
Figura 13: Frantumatore a rullo	21
Figura 14: Mulino a martelli	21
Figura 15: Frantoio a mascelle.....	22
Figura 16: Mulino a lame	22
Figura 17: Mulino a sfere.....	23
Figura 18: Fasi del sistema rifiuto e rispettive soluzioni proposte	36

Tabella 1: Utilizzo dei metalli preziosi nei RAEE	10
Tabella 2: Sintesi terre rare ad alto valore aggiunto	14
Tabella 3: Sintesi metalli preziosi ad alto valore aggiunto	15
Tabella 4: Confronto tra contenuto di metalli nobili nei minerali e nei RAEE.....	16
Tabella 5: Confronto tra valori di estrazione primaria e potenziali valori di estrazione da RAEE per i metalli nobili	16
Tabella 6: Soluzioni tecnologiche di smontaggio per le diverse filiere di prodotto di scarto da trattare	20
Tabella 7: Soluzioni tecnologiche di macinazione per le diverse filiere di prodotto di scarto da trattare	23
Tabella 8: Soluzioni tecnologiche di lisciviazione di metalli nobili per le diverse filiere di prodotto di scarto da trattare	24
Tabella 9: Soluzioni tecnologiche di lisciviazione di terre rare per le diverse filiere di prodotto di scarto da trattare	25
Tabella 10: Soluzioni tecnologiche di separazione di metalli nobili per le diverse filiere di prodotto di scarto da trattare	26
Tabella 11: Studi di estrazione con solvente per la separazione ed il recupero di terre rare.....	28
Tabella 12: Soluzioni tecnologiche di separazione di terre rare relative alla filiera dei computer di scarto ..	29
Tabella 13: Soluzioni tecnologiche di separazione di terre rare relative alle filiere delle TV e delle lampade di scarto	29
Tabella 14: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di smontaggio analizzate.....	30
Tabella 15: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di macinazione analizzate (1/2)	31
Tabella 16: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di macinazione analizzate (2/2)	31
Tabella 17: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di lisciviazione analizzate (1/4).....	32
Tabella 18: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di lisciviazione analizzate (2/4).....	32
Tabella 19: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di lisciviazione analizzate (3/4).....	33
Tabella 20: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di lisciviazione analizzate (4/4).....	33
Tabella 21: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di separazione e recupero analizzate (1/2)...	34
Tabella 22: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di separazione e recupero analizzate (2/2)...	35

Introduzione

Il Laboratorio E-waste Lab 2.0 - *Dalle parole ai fatti* - sposa il manifesto «e-waste recycling», che il 14 Giugno 2011, nell'ambito dell'evento di ReMedia **Hi-tech & Ambiente – Materie prime: risorse strategiche per un'economia dell'efficienza**», l'economista e Premio Nobel per la pace Woodrow Clark ha presentato e di cui è stato primo firmatario.

Il Laboratorio è stato creato attraverso un partenariato multidisciplinare che vede coinvolti: il Consorzio ReMedia, il Politecnico di Milano (Dipartimenti di: Ingegneria Gestionale (DIG), Chimica Materiali e Ingegneria Chimica (CMIC) ed Elettronica e Informazione (DEI)), la Regione Lombardia, Amsa, Stena S.p.A ed Assolombarda.

Il Laboratorio ha l'obiettivo di **massimizzare il valore del riciclo dei RAEE e moltiplicare nei prossimi 5 anni la quantità di terre rare e metalli preziosi ricavati dai RAEE raccolti e riciclati**. Il laboratorio vuole orientare gli investimenti dei soggetti della filiera verso obiettivi di efficacia e di integrazione lungo la filiera stessa.

Gli impatti previsti sono la diminuzione dell'inquinamento ambientale, la diminuzione dei consumi energetici, la creazione di economie più sostenibili ed efficaci, la valorizzazione di materie prime secondarie per la fabbricazione di nuovi prodotti (in particolare per quanto riguarda le terre rare ed i metalli preziosi), lo sviluppo tecnologico innovativo e la resa di coscienza sull'importanza del recupero dei RAEE.

Il laboratorio ha previsto per il 2012 ed il 2013 le seguenti fasi:

Fase 1 Assessment 2012	<ul style="list-style-type: none">➤ Identificazione materie di interesse➤ Analisi prodotti/ portafoglio prodotti➤ Analisi sostanze (concentrazione/valore economico di mercato)
Fase 1 bis 2012	<ul style="list-style-type: none">➤ <i>Analisi comparata opzioni tecnologiche</i>➤ <i>Studio di fattibilità e scelte alternative</i>➤ <i>Impostazione business case</i>
Fase 2 PilotProjects 2013	<ul style="list-style-type: none">➤ Progetti finalizzati alla ridefinizione dei cicli logistici di recupero e utilizzo, al miglioramento degli impianti esistenti, alla definizione di nuove tecnologie di trattamento

Fase 1 Assessment

1. Identificazione materie di interesse

1.1 Contesto

Attualmente ciascun cittadino dell'UE produce circa **17 kg di rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) all'anno**, una cifra che secondo le stime dovrebbe salire a **24 kg entro il 2020**.

La Comunità Europea ha individuato le materie strategiche ed a rischio di fornitura utilizzate per la produzione di materiale elettrico ed elettronico, fra cui troviamo i metalli preziosi appartenenti al **Gruppo dei metalli del Platino** (PGMs: Platino, Palladio, Rodio, Rutenio, Iridio, Osmio) che sono materie fondamentali per lo sviluppo e per i quali ad oggi non esiste una produzione primaria nell'UE. Le fonti principali sono il Sud Africa (circa il 60%) e la Russia (oltre il 30%). Inoltre il recupero di PGMs da prodotti di consumo è ancora limitato. Per esempio, in Europa il livello di recupero di PGMs utilizzati in catalizzatori per autoveicoli resta ben al di sotto del 50%, mentre quello da prodotti elettronici è ancora inferiore (circa il 10%). L'altro importante gruppo di **materiali strategici** è rappresentato dalle **terre rare** che non vengono prodotte all'interno dell'Unione Europea e per le quali l'approvvigionamento è per il 97% proveniente dalla **Cina**.

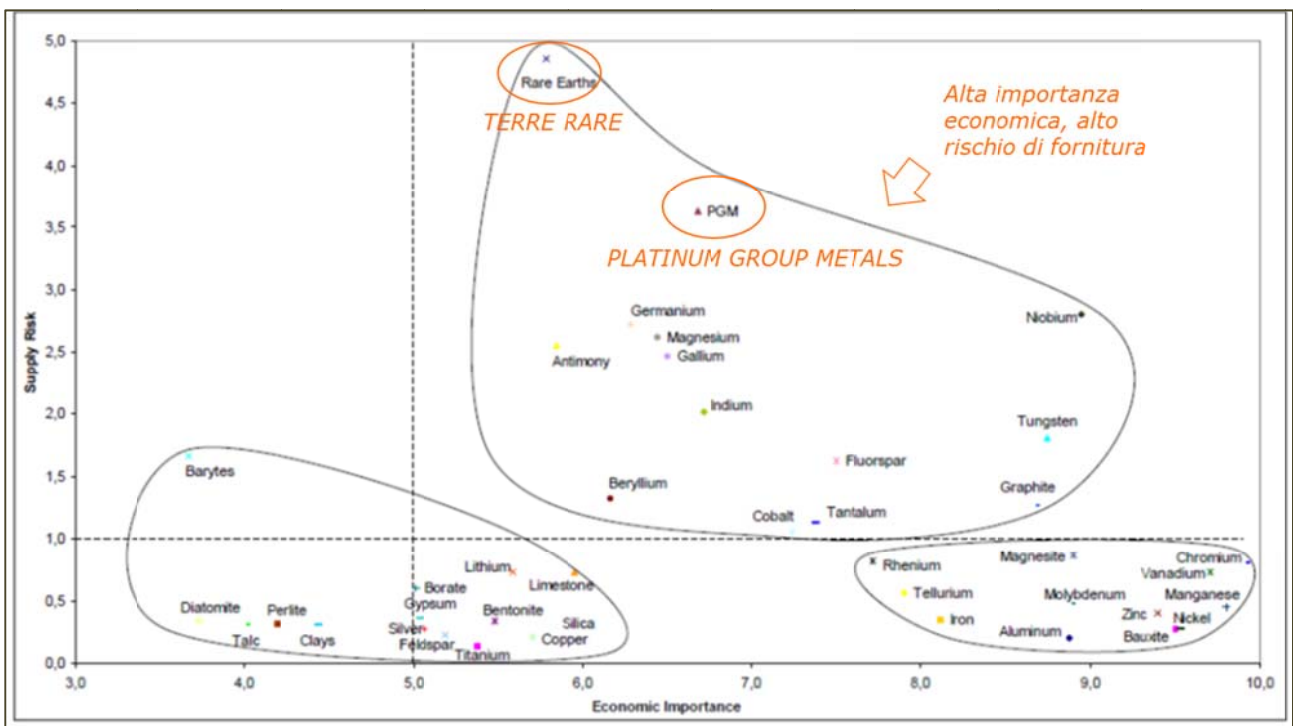


Figura 1: Materie prime essenziali per UE: importanza economica e rischio di fornitura (European Commission, 2010)

Il laboratorio E-waste ha quindi deciso di concentrarsi sul recupero ed il riciclaggio di terre rare e metalli preziosi. Le terre rare e le leghe che le contengono sono utilizzate in molti dispositivi che le persone utilizzano ogni giorno. **I RAEE risultano essere quindi i rifiuti di riferimento per il recupero di tali materiali.**

1.2 L'importanza strategica delle terre rare

1.2.1 Definizione

L'Unione Internazionale di Chimica Pura ed Applicata definisce le terre rare come il gruppo di elementi a cui appartengono i 15 lantanoidi (aventi numero atomico compreso tra 57 e 71), lo Scandio e l'ittrio (Connelly et al., 2005). La posizione di questi elementi nella tavola periodica è mostrata in Figura 2.

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.981	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.641	33 As 74.922	34 Se 78.963	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
37 Rb 85.468	38 Sr 87.621	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.942	43 Tc [98]	44 Ru 101.072	45 Rh 102.906	46 Pd 106.421	47 Ag 107.868	48 Cd 112.412	49 In 114.818	50 Sn 118.711	51 Sb 121.760	52 Te 127.603	53 I 126.904	54 Xe 131.293
55 Cs 132.905	56 Ba 137.327	57-71	72 Hf 178.492	73 Ta 180.948	74 W 183.841	75 Re 186.207	76 Os 190.233	77 Ir 192.217	78 Pt 195.084	79 Au 196.966	80 Hg 200.592	81 Tl 204.383	82 Pb 207.21	83 Bi 208.980	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
87 Fr [223]	88 Ra [226]																
		57 La 138.905	58 Ce 140.116	59 Pr 140.908	60 Nd 144.242	61 Pm [145]	62 Sm 150.362	63 Eu 151.964	64 Gd 157.253	65 Tb 158.925	66 Dy 162.500	67 Ho 164.930	68 Er 167.259	69 Tm 168.934	70 Yb 173.043	71 Lu 174.967	
		89 Ac [227]	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]	

Figura 2: La tavola periodica degli elementi chimici con evidenziate in verde le terre rare (source: TMR, after Connelly et al., 2005).

Le terre rare sono ulteriormente suddivise in terre rare leggere (LREEs) e terre rare pesanti (HREEs). La distinzione tra leggere e pesanti è basata sulle specifiche configurazioni di elettroni all'interno di ciascun atomo. L'industria delle terre rare, comunque, difficilmente utilizza le rigide definizioni chimiche e geologiche e definisce come terre rare leggere i primi cinque lantanoidi. La Figura 3 riporta la suddivisione.

Terre rare leggere (LREEs)	Terre rare pesanti (HREEs)
La - Lantanio	Eu - Europio
Ce - Cerio	Gd - Gadolinio
Pr - Praseodimio	Tb - Terbio
Nd - Neodimio	Dy - Disprosio
Sm - Samario	Ho - Olmio
	Er - Erbio
	Tm - Tulio
	Yb - Itterbio
	Lu - Lutezio
	Y - Ittrio

Figura 3: Le terre rare raggruppate in leggere (LREEs) e pesanti (HREEs)

1.2.2 La produzione e la domanda

La produzione globale di terre rare è circa **133600 t/anno** (U.S. Geological Survey (USGS), Mineral Commodity Summaries, January 2011). La domanda mondiale di Terre rare stimata nel 2010 è pari **136100 t/anno** ("Lynas Says Rare Earths Demand to Grow at 9% a Year," bloomberg.com/news, October 25, 2010).

Entro il **2015**, la domanda globale di Terre rare può raggiungere **210000 t/anno** (Wang Caifeng, Secretary General of the Chinese Rare Earth Industry Association, 2010). Per soddisfare la domanda globale la **produzione annua non-Cinese** dovrebbe essere tra **45000 t e 70000 t**. La Cina detiene il 50% delle riserve mondiali (55 - 110 milioni t), gli Stati Uniti il 13% (USGS Mineral Commodity Summaries, 2011), il Sud Africa e il Canada hanno un potenziale significativo di Terre Rare. Inoltre vi sono riserve presenti anche in: Australia, Brasile, India, Russia, Malaysia e Malawi.

La Figura 4 mostra la collocazione delle riserve di terre rare nel mondo, la loro produzione mondiale ed evidenzia le importazioni degli US:

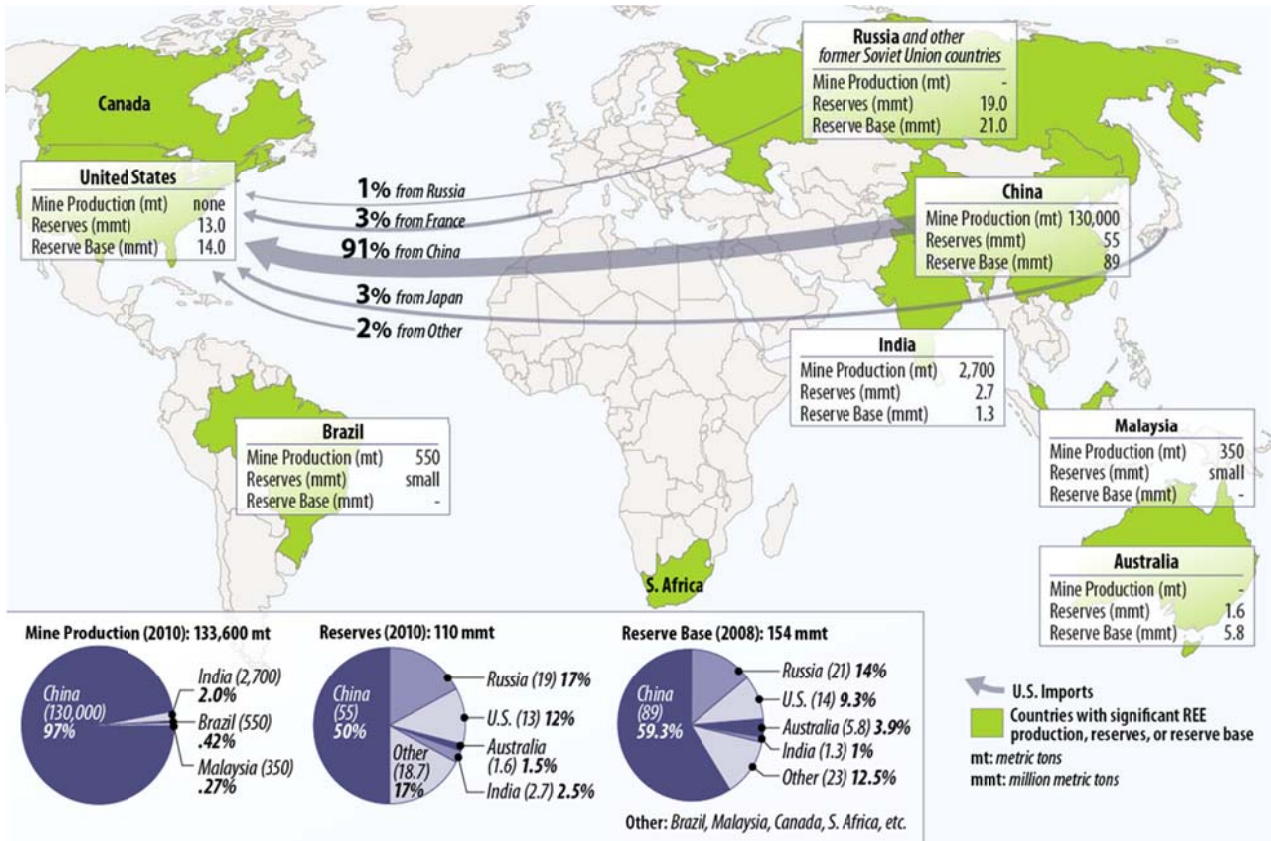


Figura 4: Terre rare - Produzione Mondiale, Riserve ed importazioni degli US (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2008-2011)

1.3 L'importanza strategica dei metalli preziosi

1.3.1 Definizione

I metalli preziosi sono: Platino (Pt), Oro (Au), Palladio (Pd), Argento (Ag), Rutenio (Ru), Rodio (Rh), Osmio (Os) ed Iridio (Ir). In Figura 5 sono evidenziati anche il Rame (Cu) ed il Cobalto (Co) in quanto sono metalli importanti per numerose produzioni industriali.

1 H 1.008																	18 He 4.003	
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180	
11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.981	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.641	33 As 74.922	34 Se 78.963	35 Br 79.904	36 Kr 83.798	
37 Rb 85.468	38 Sr 87.621	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.942	43 Tc [98]	44 Ru 101.072	45 Rh 102.906	46 Pd 106.421	47 Ag 107.868	48 Cd 112.412	49 In 114.818	50 Sn 118.711	51 Sb 121.760	52 Te 127.603	53 I 126.904	54 Xe 131.293	
55 Cs 132.905	56 Ba 137.327	57-71 Lanthanoids	72 Hf 178.492	73 Ta 180.948	74 W 183.841	75 Re 186.207	76 Os 190.233	77 Ir 192.217	78 Pt 195.084	79 Au 196.966	80 Hg 200.592	81 Tl 204.383	82 Pb 207.21	83 Bi 208.980	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	
87 Fr [223]	88 Ra [226]																	
		57 La 138.905	58 Ce 140.116	59 Pr 140.908	60 Nd 144.242	61 Pm [145]	62 Sm 150.362	63 Eu 151.964	64 Gd 157.253	65 Tb 158.925	66 Dy 162.500	67 Ho 164.930	68 Er 167.259	69 Tm 168.934	70 Yb 173.043	71 Lu 174.967		
		89 Ac [227]	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]		

Figura 5: La tavola periodica degli elementi chimici con i metalli preziosi evidenziati in blu ed il Rame ed il Cobalto evidenziati in azzurro

1.3.2 La produzione e la domanda

La domanda di **metalli preziosi** è in crescita, gli **usi industriali** rappresentano circa l'**86%** dei prodotti fabbricati. **La domanda globale di oro nel 2011 è salita a 4067.1 t** per un valore stimato di 205.5 miliardi di dollari (*World Gold Council's Gold Demand Trends, 2011*) con una crescita del 6%. Gli utilizzi connessi alla produzione di RAEE sono: elettronica al 5% (in crescita al 19%), odontoiatria 5%, altri usi industriali 5%.

Nel 2011 l'**Argento** ha superato tutti i metalli preziosi in termini di aumenti di prezzi medi annui, i principali impieghi stimati sono: dispositivi fotografici 36%, computer, termostati, interruttori ed altri usi industriali (catalizzatori, batterie, fotovoltaico) circa il 41%. La domanda per il **fotovoltaico ed i catalizzatori è in crescita**.

La domanda di **Platino nel 2010** è stata pari a **245 t** (+16% rispetto al 2009) per un valore economico pari a **15.5 miliardi di dollari**, principalmente dovuta all'industria dei catalizzatori per autoveicoli che da sola è responsabile del 46% della domanda e che ha registrato un incremento della stessa del 43% rispetto all'anno precedente.

La domanda di **Palladio nel 2010** è stata pari a **299 t** (+23% rispetto al 2009) per un valore economico pari a **4.2 miliardi di dollari**, le cui destinazioni principali si dividono tra la produzione dei catalizzatori per autoveicoli (per il 57%) e l'industria elettronica (15%).

La domanda di **Rodio nel 2010** è stata pari a **27.2 t** (+22% rispetto al 2009) per un valore economico pari a **2,1 miliardi di dollari**. Il settore d'impiego dominante è ancora quello della produzione di catalizzatori per autoveicoli (77%). Si registra un brusco aumento degli impieghi nel settore vetrario (1.77 t) cresciuto del 200% rispetto all'anno precedente per l'incremento della domanda di schermi ultrapiatti (flat panels).

La domanda di **Rutenio nel 2010** è stata pari a **32.0 t** (+79% rispetto al 2009) con forti incrementi nella domanda per usi elettronici (dischi rigidi), passati a 23.4 t dalle 10.5 t del 2009.

2. Analisi prodotti/portafoglio prodotti

2.1 Le Terre rare utilizzate nei RAEE

Le terre rare e le leghe che le contengono sono utilizzate in molti dispositivi che le persone utilizzano ogni giorno, come ad esempio: memoria del computer, DVD, batterie ricaricabili, telefoni cellulari, convertitori catalitici, magneti per auto, lampade fluorescenti e molto altro ancora. La Figura 6 riassume l'utilizzo di terre rare nella produzione di prodotti elettrici ed elettronici destinati a divenire RAEE:

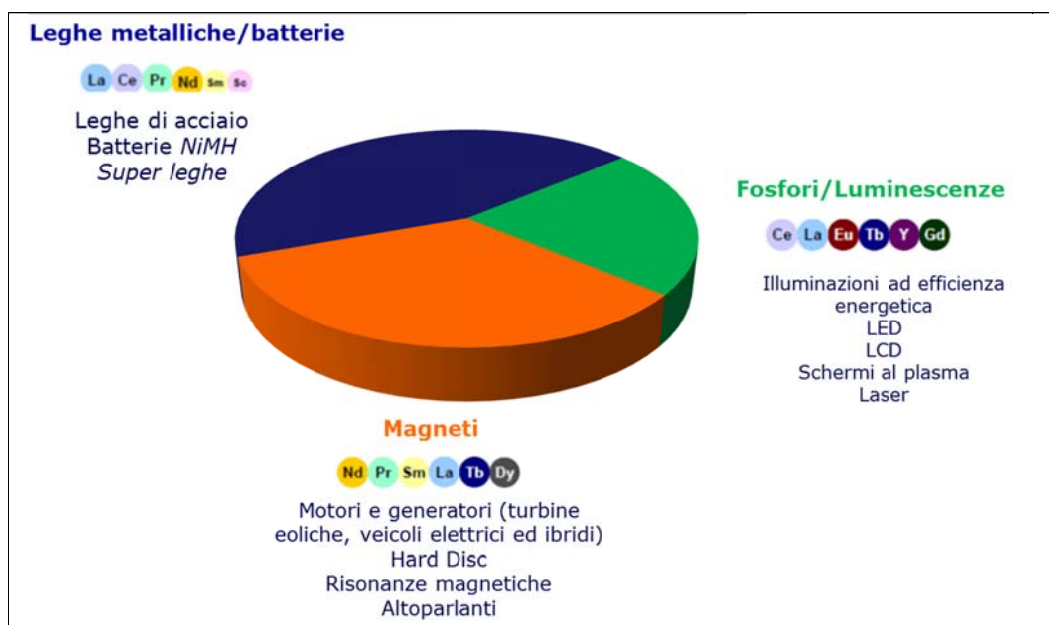


Figura 6: Terre Rare utilizzate nei RAEE (Schuler et al., 2011, "Report for the Greens/EFA Group in European Parliament")

2.2 I metalli preziosi utilizzati nei RAEE

Come le terre rare anche i metalli preziosi giocano un ruolo fondamentale all'interno dei prodotti destinati a divenire rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche. In Tabella 1 sono riassunti i loro utilizzi principali, considerando tra questi anche il Rame ed il Cobalto:

Metalli preziosi	Utilizzi
Oro	Elettronica: <i>Computer (Schede di rete) - Cellulari</i>
Argento	Elettronica <i>Computer (Schede di rete) - Cellulari</i> Fotovoltaico e catalizzatori
Platino	Autocatalizzatori
Palladio	Autocatalizzatori
Rodio	Flat panel settore elettrico
Rutenio	Elettronica: <i>Computer: Disco rigido</i>
Rame	Strumenti elettrici ed elettronici: <i>Computer (Schede di rete) - Cellulari</i>
Cobalto	Catalizzatori, batterie

Tabella 1: Utilizzo dei metalli preziosi nei RAEE

3. Analisi sostanze (concentrazione/valore economico di mercato)

I RAEE sono generalmente considerati solo come un problema di rifiuti che può causare danni ambientali.

In realtà il recupero di tali rifiuti crea opportunità connesse alle tre dimensioni della sostenibilità:

Economica

- Il recupero è un driver fondamentale per lo sviluppo della domanda delle terre rare
- È caratterizzato da un intrinseco valore economico in termini di risparmio (estrazione, trasporti, produzione) e di creazione di un nuovo mercato potenziale

Ambientale

- Previene gravi danni ambientali: emissioni di CO₂ e NO_x (dall'estrazione allo smaltimento)
- Contribuisce al risparmio energetico

Sociale

- Riduce i danni sulla salute
- Crea nuove opportunità di occupazione
- Favorisce il riutilizzo su scala globale

Di seguito sono riportate alcune stime del potenziale valore economico del recupero delle terre rare e dei metalli preziosi dai RAEE. Sono stati scelti come campione i "**Piccoli RAEE**" (cellulari e personal computer) dal momento che sono sicuramente fra i prodotti più utilizzati e più difficili da raccogliere.

Un cellulare contiene 250 mg di Ag, 24 mg di Au, 9 mg di Pd, 9 g di Cu. La batteria a ioni di litio contiene circa 3.5 g di Co e 1.0 g di terre rare (Nd, Eu, Ce e Tb).

Nel 2011 sono stati **raccolti in Italia 2.3 milioni di pezzi** (Rilevamento campionato Remedia), le tecnologie esistenti raggiungono un **tasso di recupero dei materiali pari al 30%**. Considerando tali valori avremmo un valore economico del recupero pari a **3.8 milioni di euro**. Se potenziassimo le tecnologie arrivando ad un tasso di **recupero pari a 100%** e considerassimo il **rifiuto generabile pari al 60% del venduto** raggiungeremmo un valore pari a **117 milioni di euro**; se recuperassimo tutti i **cellulari venduti in un anno, 35 milioni di pezzi** (Stime Osservatorio Politecnico), il valore economico salirebbe a **195 milioni di euro**.

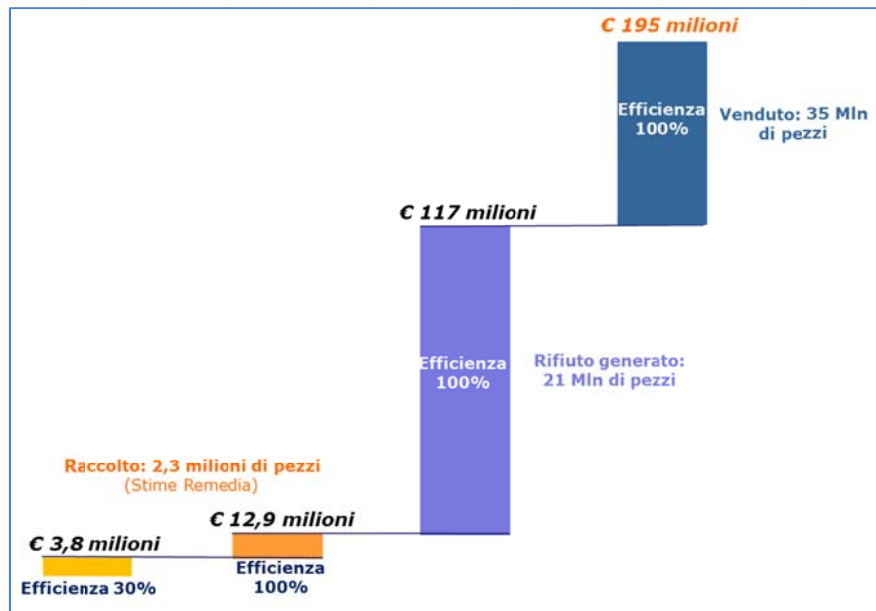


Figura 7: Mercato potenziale dei RAEE, stime del recupero dei cellulari

Un personal computer contiene 1 g di Ag, 220 mg di Au, 80 mg di Pd e 500 g di Cu, oltre a 65 g di Co nelle batterie. Nel 2011 in Italia sono stati **raccolti 450000 pezzi** (Rilevamento campionato Remedia), per un valore economico compreso fra **3.5 Milioni di euro** (tasso recupero del 30%) e **11.7 Milioni di euro** (tasso recupero del 100%). Considerando il venduto si raggiunge un valore economico pari a **141 milioni di euro**.

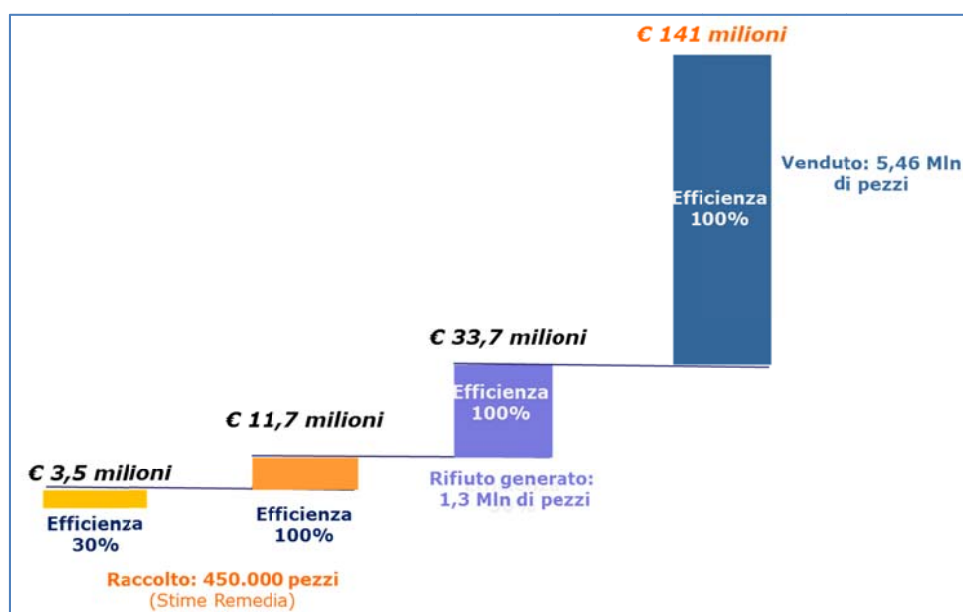


Figura 8: Mercato potenziale dei RAEE, stime del recupero dei personal computer

L'impatto ambientale della produzione primaria (estrazione) soprattutto per i metalli preziosi è significativa: per produrre **1 tonnellata di oro, palladio o platino, le emissioni di CO₂ sono circa 10.000 tonnellate**. Considerando le quantità d'oro, palladio e platino contenuti nei cellulari e nei pc possiamo arrivare a risparmiare **170000 tonnellate di CO₂**, pari alle **emissioni di CO₂ di 100000 auto in un anno**.

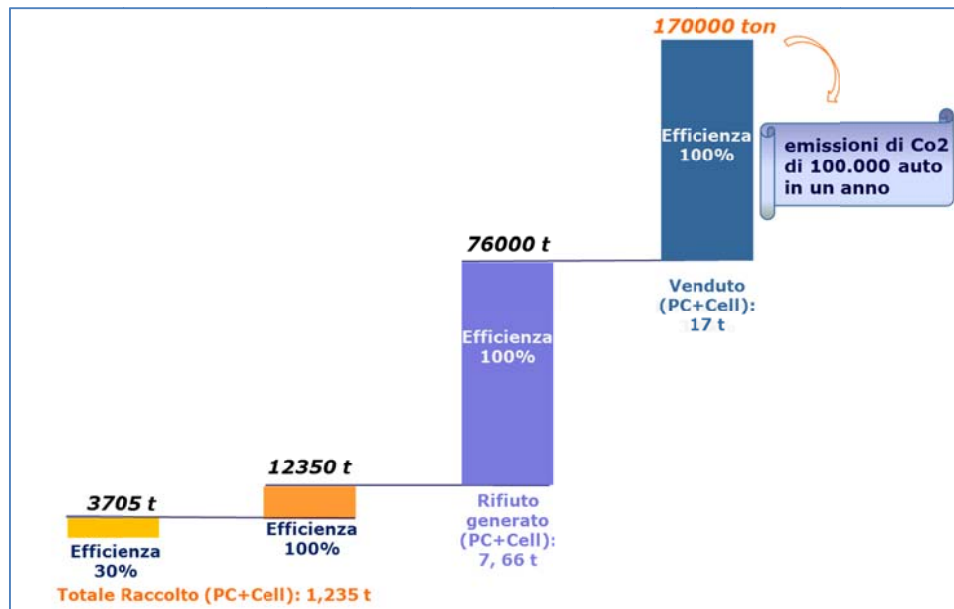


Figura 9: Emissioni di CO₂ risparmiate attraverso il recupero di personal computer e cellulari

Fase 1 bis

4. Analisi comparata opzioni tecnologiche

Per effettuare la fase di valutazione delle opzioni tecnologiche la ricerca si è focalizzata sui metalli preziosi e terre rare ad alto valore aggiunto. La determinazione dell'alto valore si è basata sui seguenti 4 criteri:

- Costo della materia: andamento dei prezzi di mercato*
- Utilizzo prodotti elettrici ed elettronici (RAEE): materia molto utilizzata e difficilmente sostituibile*
- Approvvigionamento: materia difficile da reperire*
- Evoluzione nel tempo: utilizzato in prodotti in crescita*

Come mostrato in Figura 10 Praseodimio, Neodimio, Europio, Gadolinio, Terbio ed Ittrio sono tra le terre rare caratterizzate dai maggiori costi.

RARE EARTH METALS



HEFA Rare Earth Providing quality rare earth products and more

Time	Source	Metal	Last Price	% Week	% Year	31.Dec.2011	Units	
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Lanthanum metal ≥ 99%	-17.0	45.00	-27.4%	-27.4%	62.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Lanthanum Oxide ≥ 99.5%	-16.0	19.00	-45.7%	-45.7%	35.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Cerium metal ≥ 99%	-35.0	45.00	-43.8%	-43.8%	80.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Cerium Oxide ≥ 99.5%	-14.0	16.00	-46.7%	-46.7%	30.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Praseodymium metal ≥ 99%	-90.0	160.00	-36.0%	-36.0%	250.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Praseodymium Oxide ≥ 99.5%	-21.0	99.00	-17.5%	-17.5%	120.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Neodymium metal ≥ 99.5%	-110.0	170.00	-39.3%	-39.3%	280.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Neodymium Oxide ≥ 99.5%	-10.0	120.00	-7.7%	-7.7%	130.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Samarium metal ≥ 99.9%	0.0	150.00	0.0%	0.0%	150.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Europium Oxide ≥ 99.5%	-1900.0	1950.00	-49.4%	-49.4%	3,850.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Gadolinium metal 99.9%	-40.0	210.00	-18.0%	-18.0%	250.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Gadolinium Oxide ≥ 99.5%	-5.0	135.00	-3.6%	-3.6%	140.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Terbium metal ≥ 99.9%	0.0	3,300.00	0.0%	0.0%	3,300.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Terbium Oxide ≥ 99.5%	-800.0	2,000.00	-28.6%	-28.6%	2,800.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Dysprosium metal ≥ 99%	-1500.0	1,200.00	-55.6%	-55.6%	2,700.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Dysprosium Oxide ≥ 99.5%	-700.0	800.00	-46.7%	-46.7%	1,500.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Erbium metal ≥ 99.9%	-75.0	275.00	-21.4%	-21.4%	350.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Erbium Oxide ≥ 99.5%	+5.0	180.00	2.9%	2.9%	175.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Yttrium metal ≥ 99.9%	-10.0	160.00	-5.9%	-5.9%	170.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Yttrium Oxide ≥ 99.99%	0.0	95.00	0.0%	0.0%	95.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Scandium metal 99.9%	-3000.0	15,000.00	-16.7%	-16.7%	18,000.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Scandium Oxide ≥ 99.95%	0.0	7,200.00	0.0%	0.0%	7,200.00	US\$/kg
05 Jul 2012	HEFA Rare Earth	Mischmetal ≥ 99%	-6.0	23.00	-20.7%	-20.7%	29.00	US\$/kg

[Asian Land Dispute of Concern to Rare Earth Investors](#)
[Surplus Rare Earth Supply Concerns Mount](#)
[Ford Seeks to Minimize Reliance on Rare Earths](#)

Figura 10: Prezzo delle terre rare

Per quanto riguarda i metalli preziosi tra i più cari troviamo l'oro e l'argento, come mostrato in Figura 11:

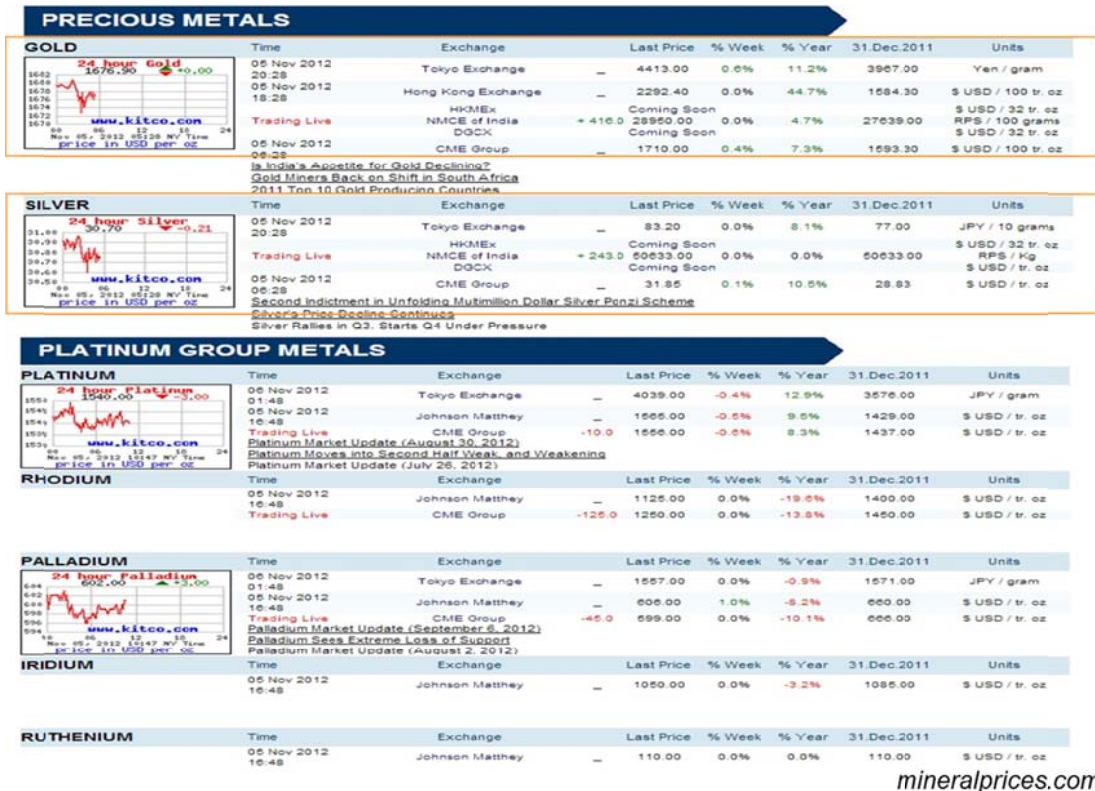


Figura 11: Prezzo dei metalli preziosi

In Tabella 1 e Tabella 2 sono sintetizzati i livelli di utilizzo all'interno dei prodotti elettrici ed elettronici, i livelli di difficoltà di approvvigionamento (basso, medio, alto), l'evoluzione nel tempo dei prodotti dipendenti da tali materie ed il dettaglio del prezzo ad oggi.

Terre Rare	Utilizzo	Approvvigionamento	Evoluzione nel tempo	Prezzo
Ce	Alto	Medio	Flat panel, +15-20%	45 USD/kg
Pr	Alto	Medio	Flat Panel Magneti di nuova generazione, +10-15%: Hard disk Strumenti elettronici portatili (IPhone, Ipad)	160 USD/kg
Nd	Alto	Alto	Hard disk Strumenti elettronici portatili (IPhone, Ipad)	170 USD/kg
Eu	Medio	Alto	Leds Lampade fluorescenza, +6-10% Strumenti elettronici portatili	1950 USD/kg
Tb	Medio	Alto	Flat panel, Hard disk, Leds, Lampade fluorescenza, Strumenti elettronici portatili	3300 USD/kg
Y	Medio	Alto	Leds, Lampade fluorescenza, Flat panel, Strumenti elettronici portatili	160 USD/kg
Gd	Medio	Medio	Flat panel	210 USD/kg

Tabella 2: Sintesi terre rare ad alto valore aggiunto

Tutte le terre rare riportate in Tabella 2 risultano essere ad alto valore aggiunto considerando l'intersezione dei quattro criteri.

Metalli preziosi	Utilizzo	Approvvigionamento	Evoluzione nel tempo	Prezzo
Oro	Alto	Alto	Elettronica: +19% Computer (Schede di rete) - Cellulari	Alto – in crescita 55000 USD/kg
Argento	Alto	Alto	Elettronica Computer (Schede di rete) - Cellulari Fotovoltaico e catalizzatori	Alto – in crescita 1040 USD/kg
Platino	Alto	Medio	Autocatalizzatori: +46%	55180 USD/kg
Palladio	Alto	Medio	Autocatalizzatori: +57%	22320 USD/kg
Rodio	Alto	Medio	Flat panel: +200% settore elettrico: +33%	42850 USD/kg
Rutenio	Alto	Medio	Elettronica: Computer: Disco rigido	4000 USD/kg
Rame	Alto	Medio	Strumenti elettrici ed elettronici: +11% Computer (Schede di rete) - Cellulari	10 USD/kg

Tabella 3: Sintesi metalli preziosi ad alto valore aggiunto

Per quanto riguarda i metalli preziosi la scelta ricade su Oro, Argento e Rame.

Nell'ambito dei metalli può essere impostato un ulteriore ragionamento (Tabella 4 e Tabella 5): se si confrontano, infatti, i dati di contenuto di metalli preziosi nei minerali estratti con i dati di contenuto di metalli preziosi nelle schede di rete, si nota immediatamente come i valori relativi al RAEE siano a volte anche di svariati ordini di grandezza superiori. Questo si riflette in una valorizzazione del recupero, dal momento che il potenziale di estrazione da RAEE risulta confrontabile, se non superiore, ai livelli di estrazione primaria mondiale. Senza contare il limite intrinseco dell'estrazione primaria, ovvero l'esauribilità delle riserve. Risulta quindi evidente come un riciclo mirato ed efficiente possa essere non solo economicamente vantaggioso ma anche necessario.

Purtroppo non è possibile impostare un simile ragionamento per le terre rare. Infatti, dal momento che lo studio del loro recupero è un argomento di ricerca recente, non sono a disposizione quei dati medi del loro contenuto nei RAEE necessari per impostare un confronto con l'estrazione primaria.

Elemento	Contenuto in minerali a medio-alto grado [g/t]	Contenuto nelle schede di rete [g/t]
Oro	5-10	80-1000
Argento	200-400	200-3300
Platino	4-6	20-40
Palladio	4-12	50-120
Rame	6000-45000	160000-344900

Tabella 4: Confronto tra contenuto di metalli nobili nei minerali e nei RAEE

Elemento	Estrazione primaria mondiale stimata nel 2011 [t/anno]	Riserve stimate [t]	Potenziale estrazione da RAEE [t/anno]
Oro	2700	51000	Italia 70.4 EU 960 Mondo 4000
Argento	23800	530000	Italia 176 EU 2400 Mondo 10000
Platino	192	66000 (PlatinumGroupMetals)	Italia 17.6 EU 240 Mondo 1000
Palladio	207	66000 (PGMs)	Italia 44 EU 600 Mondo 2500
Rame	16100000	690000000	Italia 140800 EU 1920000 Mondo 8000000

Tabella 5: Confronto tra valori di estrazione primaria e potenziali valori di estrazione da RAEE per i metalli nobili

Per effettuare l'analisi tecnologica mirata, oltre a selezionare le materie ad alto valore aggiunto, la ricerca si è focalizzata sui prodotti in crescita che, come mostrato nelle tabelle precedenti, risultano essere:

- **Computers** che saranno trattati considerando le differenti componenti: schede di rete, schermo, hard disk, componenti magnetiche
- **Cellulari**
- **Flat panel**
- **Lampade**

5. Analisi comparata delle opzioni tecnologiche

Da un punto di vista tecnologico il riciclo dei RAEE può essere suddiviso in tre fasi principali (Cui et al., 2008):

1. smontaggio: lo smontaggio selettivo, che individua le componenti pericolose o di valore in modo da trattarle separatamente, è un processo indispensabile per il riciclo dei RAEE;
2. pretrattamento: il pretrattamento di lavorazione meccanica e/o di trasformazione metallurgica è necessario per aumentare il contenuto dei materiali di interesse nel lavorato;
3. raffinazione: l'ultimo passaggio consiste nel recupero e nella purificazione dei materiali di interesse mediante processi chimici. Quest'ultima fase è realizzata utilizzando tecniche metallurgiche che possono essere di diversa tipologia: pirometallurgiche, idrometallurgiche o biometallurgiche.

I processi pirometallurgici includono: incenerimento, fusione in forni al plasma ad arco o in altoforni e sinterizzazione. Le reazioni in fase gas ad alta temperatura sono considerate un metodo tradizionale per recuperare metalli non ferrosi e metalli preziosi da rifiuti elettronici. Il processo consiste nel bruciare in un forno o in un bagno fuso gli scarti frantumati in modo da rimuovere le materie plastiche. La maggior parte dei metodi che utilizzano una processistica pirometallurgica dei rifiuti elettronici danno però origine ai seguenti limiti:

1. nelle fonderie non è possibile recuperare alluminio e ferro come metalli;
2. la presenza di ritardanti di fiamma alogenati nell'alimentazione può portare alla formazione di diossine. È quindi necessaria la presenza di impianti e di misure speciali di trattamento fumi;
3. le componenti in ceramica e in vetro aumentano la quantità di scorie. Di conseguenza aumenta anche la perdita di metalli preziosi e di metalli di base;
4. il recupero di energia e l'utilizzo di componenti organici come riducenti sono tecnologie utilizzate ancora molto raramente in questo campo;
5. la separazione dei metalli che può essere ottenuta mediante pirometallurgia è solo parziale, fatto che si rispecchia in un limitato miglioramento del valore del metallo. Inoltre sono spesso necessari ulteriori trattamenti idrometallurgici e/o elettrochimici.

Per quanto riguarda la biometallurgia negli ultimi anni il recupero di metalli mediante questa tecnologia è stato sempre maggiormente considerato e la comprensione dei processi biochimici coinvolti nel trattamento dei metalli è stato oggetto di sempre più indagini. Le ricerche attualmente in corso sono relative al

recupero di numerose terre rare, di rame, nichel, cobalto, zinco, oro e argento. Nel recupero di oro e argento, tuttavia, l'attività dei batteri liscivianti è limitata alla rimozione, prima del trattamento idrometallurgico di cianurazione, dei solfuri metallici dai minerali contenenti i metalli preziosi.

Tutti i microrganismi utilizzano specie metalliche nelle loro funzioni strutturali e/o catalitiche. Il modo in cui i microrganismi interagiscono con i metalli varia se il microrganismo è procariota o eucariota. Entrambi hanno la capacità di legare alla loro superficie cellulare gli ioni metallici presenti nell'ambiente esterno o di trasportarli all'interno della cellula per le varie funzioni intracellulari. Questa interazione metallo/microrganismo offre la possibilità di recuperare selettivamente i metalli.

La biometallurgia si distingue in due aree principali: la biolisciviazione ed il bioassorbimento. La biolisciviazione è stata applicata con successo nel recupero di metalli da solfuri metallici mediante reazioni battericamente assistite. L'estrazione di metalli come Co, Mo, Ni, Pb e Zn da minerali solfurei mediante biolisciviazione è quindi tecnicamente fattibile anche se, ad oggi, solo rame ed oro sono prodotti industrialmente in questo modo in proporzioni significative. Il bioassorbimento è un processo in cui possono essere utilizzati sia organismi viventi sia non-viventi: è infatti un'interazione passiva fisico-chimica tra i gruppi superficiali carichi del microrganismo e gli ioni in soluzione. Numerosi microrganismi, compresi alghe, batteri, lieviti e funghi, sono noti per la loro capacità di accumulare attivamente metalli pesanti e metalli preziosi. Un processo basato sul bioassorbimento offre una serie di vantaggi rispetto ai metodi convenzionali: bassi costi di gestione, minimizzazione del volume di sostanze chimiche e/o di fanghi biologici da manipolare ed alta efficienza nella decontaminazione degli effluenti.

Il settore di ricerca più attivo nel recupero di metalli da rottami elettrici ed elettronici è però incentrato sulle tecniche idrometallurgiche. Confrontando quest'ultima tipologia di processo con la pirometallurgia e la biometallurgia, si rileva come la processistica idrometallurgica sia più esatta, più prevedibile e più facilmente controllabile. È inoltre caratterizzata da impatti ambientali di minore entità rispetto alla pirometallurgia e da efficienza maggiore, da tempi di reazione minori e volumi ridotti rispetto alla biometallurgia.

Le fasi principali di un processo ad umido consistono in una serie di lisciviazioni acide o alcaline di materiale solido. Le soluzioni sono poi sottoposte a procedure di separazione e purificazione (ad esempio precipitazione delle impurità, estrazione con solvente, adsorbimento, scambio ionico, elettroaffinazione, riduzione chimica o cristallizzazione) in modo da isolare e concentrare i metalli di interesse.

5.1 Valutazione delle tecnologie: SISTEMA RIFIUTO

Come visto i processi idrometallurgici sono i maggiormente promettenti. Questo lavoro si è quindi concentrato su questi ultimi, proponendo la valutazione delle diverse tecnologie esistenti a partire da un sistema rifiuto che realizza la fase di lisciviazione mediante processi ad umido.

Le diverse tecnologie esistenti sono state individuate tramite analisi di letteratura e brevettuale. In particolare sono state analizzate le tecnologie chimiche consolidate relative alle terre rare attraverso la consultazione dell'*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* e della *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. È stata poi impostata una ricerca bibliografica critica in modo da ottenere una selezione di articoli di interesse: una decina di reviews come inquadramento del lavoro di ricerca, un centinaio di articoli di analisi delle tipologie di processi (pirometallurgici, idrometallurgici e biometallurgici), una trentina di articoli di analisi delle metodologie di processo per il recupero di rame, una ventina di articoli di analisi delle metodologie di processo per il recupero d'oro e argento ed un centinaio di articoli di

analisi delle metodologie di processo per il recupero di terre rare, in particolare cerio, praseodimio, neodimio, europio, terbio, ittrio e gadolinio.

Il sistema di recupero di metalli da scarti elettronici proposto si suddivide nei seguenti stadi: 1) raccolta differenziata dell'oggetto che contiene il materiale da recuperare, 2) separazione e raccolta delle parti costituenti l'oggetto, 3) macinazione meccanica in modo da realizzare un primo distacco delle parti metalliche dalle parti polimeriche e ceramiche, 4) attacco per digestione acida o basica per ottenere soluzioni acquose arricchite nei metalli di interesse, 5) separazione e recupero dei differenti ioni (Figura 12).

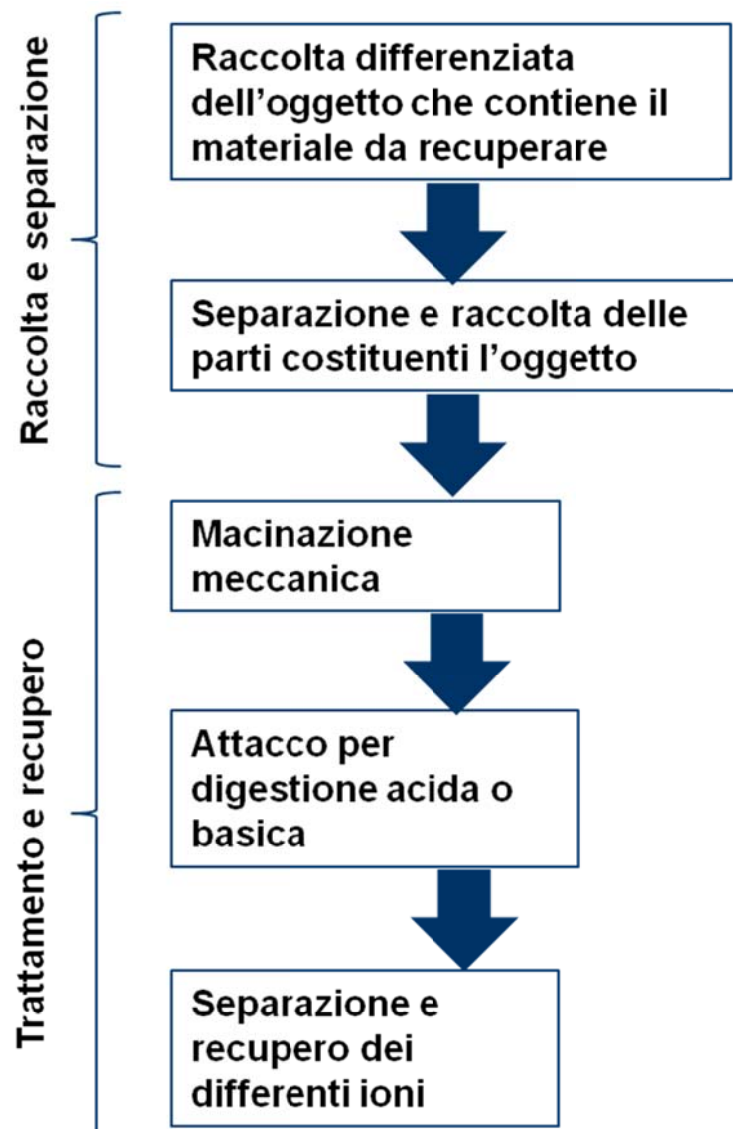


Figura 12: Fasi del sistema rifiuto proposto

5.2 SMONTAGGIO: soluzioni tecnologiche

Lo smontaggio dei RAEE è caratterizzato da elevata criticità. I rifiuti elettrici ed elettronici possono infatti contenere sostanze chimiche (come piombo, mercurio, arsenico, cadmio, selenio, cromo esavalente e ritardanti di fiamma) pericolose per l'uomo e per l'ambiente (Pant et al., 2012). Di conseguenza un trattamento tramite sistemi automatizzati sarebbe preferibile, sia in un'ottica di sicurezza, sia in un'ottica di industrializzazione del processo.

Dall'analisi critica della letteratura si rileva che i computer e le televisioni sono generalmente smontati manualmente, anche se sono in corso studi per la realizzazione di sistemi semi-automatici ed automatici. I cellulari sono invece disassemblati quasi solo manualmente dal momento che la loro separazione consiste nella rimozione della batteria, smaltita e trattata a parte. La struttura del cellulare è invece inviata allo stadio di macinazione senza ulteriori trattamenti di smontaggio. Discorso ancora diverso è quello relativo alle lampade a fluorescenza che sono inviate direttamente allo stadio macinazione (Tabella 6).

Computer 	Hard disk 	Componenti magnetiche	Manuale, semi-automatico, automatico
		Schede di rete	
		Schermo	
Cellulari 		Cellulare	Manuale, semi-automatico
		Batterie	
	Televisioni 		Manuale, semi-automatico, automatico
	Lampade 		Direttamente allo stadio di macinazione

Tabella 6: Soluzioni tecnologiche di smontaggio per le diverse filiere di prodotto di scarto da trattare

5.3 MACINAZIONE: soluzioni tecnologiche

Nei processi idrometallurgici lo stadio di macinazione è molto importante in quanto permette di ridurre i volumi da trattare, di realizzare un primo distacco delle sostanze di interesse dalle parti polimeriche e di aumentare l'area superficiale esposta all'attacco acido o basico (in modo da rendere il processo di lisciviazione maggiormente efficiente).

Le apparecchiature utilizzate per la macinazione delle componenti magnetiche di un computer sono i mulini a getto e i frantumatori a rullo.

I mulini a getto sono mulini in cui l'impatto tra le particelle è realizzato mediante l'utilizzo di un fluido, in genere aria compressa: quando una particella di polvere ne colpisce un'altra con elevata velocità, quest'ultima subisce una deformazione plastica. Quando la particella urtante rimbalza, alla deformazione si accompagnano fratture laterali e la particella colpita è scheggiata. In una situazione pratica, centinaia di migliaia di particelle sono accelerate da un getto d'aria ad alta pressione, proiettate una contro l'altra alla velocità di 700 km/h e trascinate dalla violenta corrente d'aria in una camera progettata in modo che subiscano un gran numero di urti reciproci.

Nei frantumatori a rullo (o a cilindri) la macinazione è basata esclusivamente sulla compressione che si ha quando i cilindri ruotano. I cilindri di questi mulini possono essere scanalati o meno e la dimensione delle

particelle è regolata dalla spaziatura dei due cilindri che combaciano reciprocamente durante la loro rotazione (vedi Figura 13).



Figura 13: Frantumatore a rullo

Le schede di rete di un computer possono essere macinate in diversi modi: tramite macinazione criogenica, mulino a martelli, mulino a dischi vibranti, frantumatore a mascelle e frantumatore a rullo.

La macinazione criogenica consiste nel raffreddare il materiale, infragilirlo e frantumarlo. Alcuni materiali (per esempio i termoplastici) possono infatti risultare difficili da macinare a temperatura ambiente a causa del loro comportamento ad elevate temperature che li porta a rammolire e ad aderire. Invece, se raffreddati da ghiaccio secco, anidride carbonica liquida o azoto liquido, persino i materiali termoplastici possono essere finemente polverizzati.

Nel mulino a martelli l'albero in rotazione fa girare ad alta velocità una serie di bracci metallici articolati che polverizzano la sostanza da macinare provocandone l'urto contro le pareti del recipiente. L'uscita è calibrata in modo da permettere la fuoriuscita delle polveri solo quando hanno raggiunto la dimensione richiesta (vedi Figura 14).

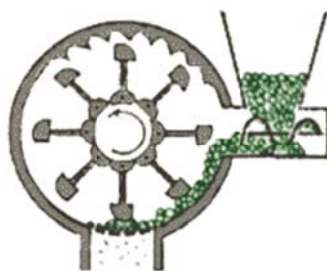


Figura 14: Mulino a martelli

Il mulino a dischi vibranti macina per pressione, impatto e frizione. Il materiale da macinare è saldamente fissato al piatto vibrante e il piatto vibrante è soggetto ad una vibrazione orizzontale circolare: la forza centrifuga agente sugli anelli vibranti genera una pressione estrema, forze di impatto e frizione che, agendo sul campione, producono particelle molto fini.

Il frantoio a mascelle è un robusto e potente frantoio. Il materiale in ingresso passa attraverso la tramoggia ed entra nella camera di frantumazione dove la polverizzazione avviene nell'area tra la mascella fissa e quella mossa da un movimento eccentrico: il movimento ellittico frantuma il materiale che cade per gravità e appena le particelle sono più piccole dell'ampiezza delle mascelle cadono in un ricettacolo estraibile (vedi Figura 15).

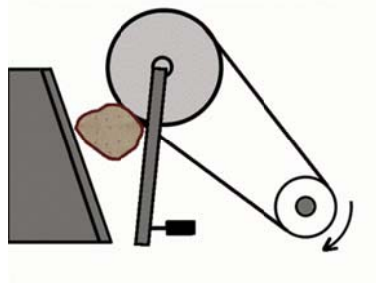


Figura 15: Frantoio a mascelle

Gli schermi dei computer e le televisioni sono generalmente macinati o con frantumatori a rullo o mediante macinazione criogenica.

Nel trattamento dei cellulari, come visto, la prima fase è la rimozione della batteria. Questa è in genere macinata in mulini a martelli, in mulini a lame o in mulini a sfere. La struttura vera e propria del cellulare può invece essere frantumata mediante: macinazione criogenica, mulini a martelli, mulini a dischi vibranti, frantumatori a mascelle e frantumatori a rullo.

Nei mulini a lame il prodotto da lavorare è sminuzzato passando tra due piastre metalliche circolari e parallele, delle quali una è fissa e l'altra ruota ad alta velocità attorno al proprio asse. Le due piastre sono dotate di lame disposte concentricamente attorno all'asse di rotazione e l'uscita dal mulino è dotata di una griglia calibrata che lascia passare la polvere (che si deposita in un cassetto di raccolta) solo quando ha raggiunto le dimensioni richieste (vedi Figura 16).

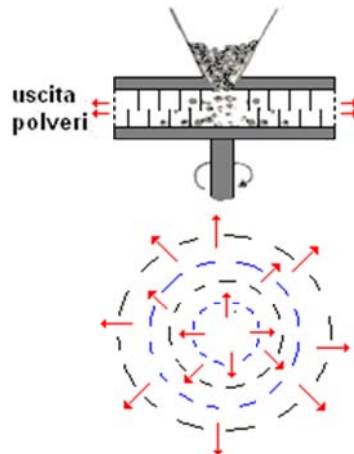


Figura 16: Mulino a lame

Un mulino a sfere, invece, è costituito da un recipiente cilindrico contenente sfere libere di muoversi; ambedue possono essere in metallo o in porcellana. Ruotando il contenitore cilindrico, le sfere in esso contenute seguiranno per attrito il suo movimento fino ad una certa altezza, dalla quale per azione della forza di gravità ricadranno sul fondo, iniziando poi a saltare nel cilindro. E' importante che la forza centrifuga non raggiunga valori tali da far aderire le sfere alla parete del cilindro, in quanto, in tal caso, si perderebbe l'azione dovuta alla compressione (vedi Figura 17).

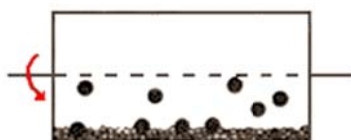


Figura 17: Mulino a sfere

Le lampade fluorescenti sono ridotte in polvere mediante l'utilizzo di apparecchiature come i mulini a martelli, i mulini a sfere ed i frantumatori a rullo.

In Tabella 7 sono riassunte le diverse tecnologie appena discusse.

Computer	Hard disk	Componenti magnetiche	Mulino a getto, Frantumatore a rullo
		Schede di rete	Macinazione criogenica, Mulino a martelli, Mulino a dischi vibranti, Frantumatore a mascelle, Frantumatore a rullo
	Schermo	Frantumatore a rullo, Macinazione criogenica	
Cellulari	Cellulare	Macinazione criogenica, Mulino a martelli, Mulino a dischi vibranti, Frantumatore a mascelle, Frantumatore a rullo	
	Batterie	Mulino a martelli, Mulino a lame, Mulino a sfere	
	Televisioni	Frantumatore a rullo, Macinazione criogenica	
	Lampade	Mulino a martelli, Mulino a sfere, Frantumatore a rullo	

Tabella 7: Soluzioni tecnologiche di macinazione per le diverse filiere di prodotto di scarto da trattare

5.4 DIGESTIONE ACIDA-BASICA: soluzioni tecnologiche relative ai metalli nobili

I metalli preziosi come oro e argento sono tradizionalmente disciolti mediante cianurazione. Numerose sono però le alternative proposte in letteratura (Tabella 8).

La schede di rete dei computer, dove il contenuto dei metalli preziosi è maggiore, dopo macinazione possono essere trattate con acidi inorganici come acqua regia (una miscela di acido nitrico e cloridrico) o acido solforico oppure con solventi organici come N,N-Dimetilformammide, metiletilchetone e tetraidrofurano. Molto utilizzati per la loro selettività nei confronti di oro e argento sono inoltre tiourea, tiosolfato e tiocianato. Il rame non è propriamente un metallo prezioso ma le elevate concentrazioni di questo metallo nelle schede di rete giustificano il suo recupero. In letteratura la fase di lisciviazione di questo metallo è condotta utilizzando generalmente acidi inorganici come acido solforico, acido nitrico ed acqua regia. Si possono però trovare studi in cui sono invece utilizzati ioni tiosolfato o solventi organici come tributilfosfato.

Per quanto riguarda la struttura dei cellulari, dopo macinazione la polvere può essere disciolta in cianuro e tiourea per recuperare oro e argento o in acido cloridrico, acido solforico e acqua regia per recuperare oro, argento e rame.

		Au	Ag	Cu
Computer	Schede di rete	Acqua regia H ₂ SO ₄ Tiourea (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ -CuSO ₄ -NH ₄ OH NaClO-HCl, NaClO-NaOH Miscela solfo-calcica N,N-Dimetilformamide Metiletilchetone Tetraidrofurano Tiocianato	H ₂ SO ₄ Tiourea (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ -CuSO ₄ -NH ₄ OH HNO ₃	Acqua regia H ₂ SO ₄ (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ -NH ₄ OH HNO ₃ H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂ Tributilfosfato
Cellulari	Cellulare	Cianuro Acqua regia HCl Tiourea	Cianuro Acqua regia HCl Tiourea	H ₂ SO ₄ HCl Acqua regia

Tabella 8: Soluzioni tecnologiche di lisciviazione di metalli nobili per le diverse filiere di prodotto di scarto da trattare

5.5 DIGESTIONE ACIDA-BASICA: soluzioni tecnologiche relative alle terre rare

La letteratura relativa alla lisciviazione delle terre rare si riferisce soprattutto all'estrazione mineraria. Il campo del recupero da scarti di natura elettrica ed elettronica è meno studiato ma nell'ultimo periodo sta diventando di sempre maggiore interesse, a causa degli altalenanti prezzi delle terre rare imposti dalla Cina.

Nella maggior parte dei casi, per la fase di lisciviazione, sono utilizzati acidi inorganici. Ad esempio il cerio, contenuto negli schermi dei computer, può essere sciolto in acido nitrico, cloridrico e solforico. Anche l'ittrio, presente sia negli schermi dei computer e dei televisori sia nelle lampade fluorescenti, può essere disciolto in questi tre acidi inorganici. Il gadolinio degli schermi dei computer, invece, è lisciviato principalmente in acido cloridrico, così come il praseodimio degli schermi e delle componenti magnetiche dei PC. Il neodimio, la terra rara più utilizzata per la formazione di leghe magnetiche, può essere sciolta sia in acido nitrico sia in acido cloridrico mentre il terbio, utilizzato in bassissime concentrazioni nei magneti, negli schermi dei computer e nelle lampade è disciolto in acido nitrico. Per quanto riguarda l'eurobio degli schermi televisivi e dei computer, è anch'esso lisciviato o in acido nitrico o in miscele di acido nitrico e nitrato di sodio (vedi Tabella 9).

			Ce	Eu	Gd	Nd	Pr	Tb	Y
Computer	Hard disk	Componenti magnetiche				HNO ₃ HCl	HCl	HNO ₃	
		Schermo	HNO ₃ HCl H ₂ SO ₄	NaNO ₃ - HNO ₃ HNO ₃	HCl		HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄ HCl HNO ₃
		Televisioni		NaNO ₃ - HNO ₃ HNO ₃					H ₂ SO ₄ HCl HNO ₃
		Lampade						HNO ₃	H ₂ SO ₄ HCl HNO ₃

Tabella 9: Soluzioni tecnologiche di lisciviazione di terre rare per le diverse filiere di prodotto di scarto da trattare

5.6 SEPARAZIONE e RECUPERO: soluzioni tecnologiche relative ai metalli nobili

Lo stadio di separazione e recupero dei metalli preziosi può essere realizzato mediante diverse operazioni unitarie (Tabella 10). Nei vari lavori di letteratura analizzati, il recupero d'oro, proveniente sia dalle schede di rete dei computer sia dai cellulari, è realizzato attraverso: resine a scambio ionico, adsorbimento su carboni, estrazione con solvente, deposizione elettrolitica, precipitazione e cementazione. L'argento è generalmente recuperato con resine a scambio ionico, con estrazione con solvente o con elettrorefinazione. Per quanto riguarda il rame, invece, le tecniche più comuni di separazione sono la cristallizzazione, l'estrazione con solvente, la precipitazione e la cementazione.

Le resine a scambio ionico sono composte da una matrice polimerica in cui sono intrappolati o inglobati ioni, disponibili per lo scambio ionico. Le resine possono essere cationiche (in grado di scambiare cationi) o anioniche (in grado di scambiare anioni). Esistono numerosissime resine per lo scambio ionico, la maggior parte delle quali sono a base di polistirene, in genere reticolato con divinilbenzene, a cui poi sono aggiunti gruppi funzionali in grado di catturare o rilasciare gli ioni.

Il carbone attivo è un materiale contenente principalmente carbonio amorfo, caratterizzato da una struttura altamente porosa e da elevata area specifica. Grazie a queste proprietà il carbone attivo è in grado di trattenere al suo interno molte molecole di altre sostanze, potendo accomodare tali molecole sulla sua estesa area superficiale interna; in altre parole, il carbone attivo è un materiale che presenta elevate capacità adsorbenti.

L'estrazione liquido-liquido rappresenta il passaggio di un soluto da un solvente ad un altro solvente differente. Sono quindi utilizzati due tipi di solventi, con differente livello di polarità e miscibilità reciproca: quando i due liquidi sono inseriti nell'imbuto separatore, grazie all'agitazione manuale sono divisi in due fasi (una acquosa e una organica contenente la sostanza estratta) e raggiungono un equilibrio tra la concentrazione del soluto nel primo solvente e la concentrazione del soluto nel secondo solvente.

In elettrochimica, con il termine raffinazione elettrolitica (o elettrorefinazione) si intende il processo di elettrodeposizione dei metalli allo scopo di allontanare le impurezze in essi presenti. Durante tale processo il metallo impuro funge da anodo. Sotto l'azione di una differenza di potenziale fornita dall'esterno il metallo passa in soluzione elettrolitica sotto forma di ioni: gli ioni del metallo si depositano al catodo, mentre le impurezze precipitano sotto forma di "fanghi anodici" (nel caso in cui abbiano una nobiltà maggiore del metallo da raffinare) oppure rimangono in soluzione (nel caso in cui abbiano una nobiltà minore del metallo da raffinare).

In chimica il termine precipitazione descrive il fenomeno di separazione di una sostanza solida da una soluzione. Tale separazione può avvenire a seguito di una reazione chimica o per una variazione delle condizioni fisiche della soluzione, ad esempio la temperatura.

La cementazione è un processo eterogeneo in cui gli ioni sono ridotti a valenza zero a un'interfaccia solida metallica. Il processo è spesso utilizzato per raffinare soluzioni liscivate. Un esempio comune è la cementazione del rame: gli ioni di rame in soluzione sono precipitati dalla soluzione in presenza di ferro solido. Il ferro ossida e gli ioni rame sono ridotti per il trasferimento di elettroni.

La cristallizzazione è un'operazione unitaria nel corso della quale una sostanza chimica disciolta in un solvente precipita in modo controllato sotto forma di cristalli, in modo da essere separabile dal solvente stesso (ad esempio per evaporazione del solvente). La cristallizzazione, che è un caso particolare di precipitazione, si distingue da questa in quanto si ottiene per variazione delle condizioni di solubilità e non per reazione chimica o, quanto meno, non esclusivamente come conseguenza della reazione chimica.

		Au	Ag	Cu
Computer	Schede di rete	Resine a scambio ionico Adsorbimento su carboni Estrazione con solvente Deposizione elettrolitica Precipitazione Cementazione	Resine a scambio ionico Estrazione con solvente Deposizione elettrolitica	Cristallizzazione Estrazione con solvente Deposizione elettrolitica Precipitazione Cementazione Bioassorbimento
Cellulari	Cellulare	Resine a scambio ionico Adsorbimento su carboni Estrazione con solvente Deposizione elettrolitica Precipitazione Cementazione	Resine a scambio ionico Estrazione con solvente Deposizione elettrolitica	Cristallizzazione Estrazione con solvente Deposizione elettrolitica Precipitazione Cementazione Bioassorbimento

Tabella 10: Soluzioni tecnologiche di separazione di metalli nobili per le diverse filiere di prodotto di scarto da trattare

5.7 SEPARAZIONE e RECUPERO: soluzioni tecnologiche relative alle terre rare

La separazione delle terre rare non è un processo chimico banale a causa delle simili proprietà di questi elementi. Tradizionalmente, i processi utilizzati sono del tipo solido-liquido, come ad esempio

cristallizzazioni frazionate o precipitazioni, oppure del tipo liquido-liquido, come l'estrazione con solvente mediante l'utilizzo di fluidi estraenti appositamente studiati.

Tuttavia i problemi legati al recupero non sono stati ancora completamente risolti ed in letteratura sono proposte le più svariate soluzioni, il cui obiettivo è l'ottenimento di un ragionevole compromesso tra efficienza, complessità, impatto ambientale ed economicità del processo.

La cristallizzazione frazionata è stato il primo processo per la separazione delle terre rare. Un'alternativa è il più utilizzato processo di precipitazione frazionata che consente di separare la miscela di terre rare in sottogruppi: precipitando, ad esempio, gli idrossidi è possibile separare la miscela in tre gruppi (1) ittrio, (2) praseodimio, neodimio e samario e (3) una frazione ricca di lantanio e cerio.

Anche la separazione di terre rare per scambio ionico è ormai utilizzata solo per la produzione di piccole quantità di elevata purezza (superiore al 99.9999%) e di composti di nicchia.

Il processo di separazione delle terre rare che certamente è il maggiormente utilizzato implica l'uso di estrazione liquido-liquido (estrazione con solvente), come ben evidenziato in Tabella 11. È un processo continuo, realizzato generalmente in controcorrente con parziale recupero del solvente. La fase organica è costituita da due o più sostanze, tra le quali l'estraente attivo (che ha proprietà chelanti) è il principale responsabile del trasferimento dalla fase acquosa alla fase organica. Le altre sostanze presenti, invece, fungono da co-solventi e migliorano il contattamento.

Autori	Anno	Soluzioni da trattare	Solvente utilizzato per estrazione	Commenti
Bou-Maroun et al.	2006	La, Eu e Lu soluzioni acquose di NaNO ₃	bis(4-acil-5idrossipirazolo),1,12-bis(1'-fenil-3'-metil-5'-idrossi-4'piarazolil)-dodecano-1,12-dione e1,6-bis(1'-fenil-3'-metil-5'-idrossi-4'-pirazolil-esano-1,6-dione in cloroformio	efficienza estrazione Lu > Eu > La
Desouky et al.	2009	Y soluzione solforica	primene-JMT e kerosene alifatico	Y ₂ O ₃ purezza = 76.3%
El Nadi et al.	2012	La e Nd soluzione nitrica	ossido di triottilfosfina ed ossido di trialchifosfina in kerosene	efficienza estrazione Nd > Y > La
El Nadi et al.	2007	Ce soluzione nitrica	metil-tricapril ammonio cloruro in kerosene	resa = 96%
El-Hefny et al	2011	Ce soluzione nitrica	18-corona-6 in kerosene	resa = 85%
Morais et al.	2004	La soluzione cloridrica	acido bis(2-etilesil)fosforico in cicloesano	La ₂ O ₃ purezza > 99.9%, resa > 99.9%
Preston et al.	1996	Ce e terre rare pesanti soluzione nitrica	tri-n-butil fosfato in miscela di solventi aromatici	CeO ₂ > purezza 99.98%, resa > 70%, Y, Er > 98-99%, Dy > 50-75%, Ho > 65-75%

Singh et al.	2006	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy e Ho soluzione cloridrica	acidi carbossilici ad alto peso molecolare ed acido neodecanoico in dodecano	efficienza estrazione Ho > Dy > Gd > Sm > Nd > Pr > Ce > La
Sun et al.	2006	Y soluzione cloridrica	acido S-nonilfenossi acetico ed EDTA	metodo valido per la separazione e la purificazione di Y da soluzioni contenenti piccole quantità di impurezze
Wang et al.	2004	Y soluzione cloridrica	acido S-nonilfenossi acetico ed EDTA o DTPA o HEDTA	massima efficienza di processo raggiunta col sistema acido S-nonilfenossi acetico ed EDTA
Wei Wang et al.	2012	Y soluzione nitrica	liquido ionico idrofobico	Y > 95%
Yanliang Wang et al.	2011	Y soluzione cloridrica	miscela di acido sec-ottilfenossi acetico e di acido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinico in tri-n-butil fosfato	Y ₂ O ₃ purezza = 99.94%, resa > 95%
Zamani et al.	2004	La ed Eu soluzione nitrica	acido (2-etilesil)fosforico in cicloesano	selettività migliorata aggiungendo 2-nitrobenzo-18-corona-6
Zhang et al.	2008	Ce, F soluzione solforica	miscela di quattro ossidi trialchilfosfinici e di acido 2-etilesil fosforico in n-eptano	estrazione di Ce (IV) ma non di Ce (III)
Zhao et al.	2004	Ce soluzione nitrica	di(2-etilesil)2-etilesil fosfonato in eptano	CeO ₂ purezza > 99.9-99.99%, resa > 85%
Zhou et al.	2007	Y soluzione cloridrica	acido naftentico ed estere mono-2etilesil dell'acido 2-etilesil fosfonico in kerosene	Y ₂ O ₃ purezza = 99.99%, resa > 95%

Tabella 11: Studi di estrazione con solvente per la separazione ed il recupero di terre rare

La ricerca si è recentemente concentrata anche sullo sviluppo di altre tecnologie: in vari lavori, infatti, l'estrazione è effettuata mediante l'utilizzo di membrane e resine polimeriche.

Per quanto riguarda le resine, in letteratura si riportano processi in cui si utilizzano, ad esempio, resine polimeriche non-ioniche come Amberlite XAD-16 per separare Ce (IV) da soluzioni in acido nitrico (Helaly et al., 2012), o come Amberlite XAD-4 funzionalizzata con o-vanillinsemicarbazone per la separazione di lantanio e cerio (Jain et al., 2001). Questa stessa resina, opportunamente modificata, consentirebbe anche il recupero di lantanio e gadolinio da soluzioni di acido nitrico (El-Sofany, 2008).

Alcune recenti ricerche si sono focalizzate su processi biometallurgici, in particolar modo sul bioassorbimento. I materiali impiegati per il recupero sono di svariata natura e possono essere foglie, microrganismi, segatura o corteccia. Ad esempio cerio ed europio (Vijayaraghavana et al., 2010) sono stati separati sfruttando materiale derivato da gusci di granchio (costituiti principalmente da carbonato di calcio, proteine e chitina), lantanio e cerio (Sert et al., 2008) utilizzando polvere di foglie di *Platanus Orientalis*

mentre la separazione di lantanio da soluzioni cloridriche è stata ottenuta mediante alginato di calcio arricchito di ossido di ferro e cenere di bambù. Ulteriori e significativi esempi di bioassorbimento sono rappresentati dall'utilizzo di alghe, *Sargassum Polycystum*, come assorbenti di lantanio ed europio (Diniz et al., 2008) e di *Sargassum Polycystum* arricchito di calcio per la separazione di lantanio, europio ed itterbio (Diniz et al., 2005). In quest'ultimo caso è anche stato studiato il processo di desorbimento con il doppio obiettivo del recupero del metallo e della rigenerazione della biomassa (Diniz et al. 2006). In Tabella 12 e Tabella 13 sono mostrate nel dettaglio le tecnologie di separazione e recupero utilizzate per cerio, europio, gadolinio, neodimio, praseodimio, terbio ed ittrio.

		Ce	Eu	Gd	Nd	Pr	Tb	Y
Computer	Hard disk				Estrazione con solvente Scambio ionico	Estrazione con solvente Scambio ionico	Estrazione con solvente	
	Componenti magnetiche							
	Schermo	Resina polimerica Membrana polimerica Estrazione con solvente Precipitazione Deposizione elettrolitica	Estrazione con solvente Bioassorbimento	Estrazione con solvente Bioassorbimento		Estrazione con solvente Scambio ionico	Estrazione con solvente	Estrazione con solvente Precipitazione Membrana polimerica Precipitazione frazionata Cromatografia Deposizione elettrolitica

Tabella 12: Soluzioni tecnologiche di separazione di terre rare relative alla filiera dei computer di scarto

		Ce	Eu	Gd	Nd	Pr	Tb	Y
Televisioni			Estrazione con solvente Deposizione elettrolitica					Estrazione con solvente Precipitazione Membrana polimerica Precipitazione frazionata Cromatografia Deposizione elettrolitica
Lampade								Precipitazione

Tabella 13: Soluzioni tecnologiche di separazione di terre rare relative alle filiere delle TV e delle lampade di scarto

6. Studio di fattibilità e scelte alternative

L'analisi bibliografica e brevettuale ha fornito un'indicazione sulle tecnologie impiegate nelle varie fasi di recupero di metalli da RAEE. È però a questo punto necessaria una valutazione comparativa di queste stesse tecnologie in modo da verificare quali possano essere i processi maggiormente efficienti applicabili.

6.1 VALUTAZIONE DELLE SOLUZIONI TECNOLOGICHE: vantaggi e svantaggi

Il primo stadio analizzato nel dettaglio, come visto, è lo smontaggio. Esistono tre alternative: manuale, semi-automatico ed automatico (Tabella 14).

Lo smontaggio manuale è sicuramente il maggiormente utilizzato negli articoli considerati, scritti in gran parte in paesi in via di sviluppo, dove il problema dei RAEE è molto delicato. Esso è applicabile alle più svariate tipologie di prodotto da trattare e genera un basso grado di distruttività nei pezzi di interesse. Il problema fondamentale è l'esposizione dei lavoratori alle eventuali componenti dannose degli apparecchi.

Lo smontaggio semi-automatico è caratterizzato dall'utilizzo di macchinari per la separazione ed il trattamento delle parti pericolose. Dal momento, quindi, che evita il contatto diretto del lavoratore con le sostanze nocive, questa tipologia di smontaggio comporta un miglioramento nella sicurezza. È anch'esso versatile ed applicabile a molte tipologie di apparecchiature ma i costi sono sicuramente maggiori rispetto ad un sistema manuale.

La realizzazione di sistemi automatizzati ha il vantaggio di una completa sicurezza ma purtroppo è ancora limitata ad una scala di laboratorio: richiede infatti una specifica modellazione del prodotto (in modo da evitare un'elevata distruttività dello stesso), caratteristica che rende lo smontaggio automatico poco flessibile e poco adatto a trattamenti di produzioni massive.

Soluzione tecnologica	Vantaggi	Svantaggi
Smontaggio manuale	Basso grado di distruttività Applicabile alle più svariate tipologie di prodotto	Non evita il contatto con possibili componenti dannose
Smontaggio semi-automatico	Applicabile a molte tipologie di prodotto Sicurezza	Costo operatori e macchinari
Smontaggio automatico	Sicurezza	Alto grado di distruttività Richiede una specifica modellazione del prodotto Poco adatto a trattamenti di produzioni massive Poca flessibilità Scala di laboratorio Testato su un numero limitato di campioni

Tabella 14: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di smontaggio analizzate

La fase di macinazione può essere realizzata mediante uno svariato numero di apparecchiature, ciascuna con le sue caratteristiche. In Tabella 15 e Tabella 16 sono genericamente riportati vantaggi e svantaggi di

ciascun sistema. Dal momento però che i RAEE, come visto, contengono un'elevata percentuale di materiale polimerico, se si vuole realizzare una macinazione efficiente essa dovrà essere criogenica.

Soluzione tecnologica	Vantaggi	Svantaggi
Macinazione criogenica	Versatile Alta resa in finezza Macina finemente anche i materiali termoplastici che a temperatura ambiente tendono invece a rammollire ed aderire	Costi di raffreddamento
Mulino a martelli	Versatile Funzionamento semplice Funzionamento in continuo	Fortemente soggetto a usura Alta variabilità nella dimensione delle particelle Inquinamento acustico Elevata produzione di polveri Elevato aumento di temperatura
Mulino a dischi vibranti	Ampia gamma di applicazioni Struttura e funzionamento semplici Bassi costi	Bassa resa in finezza: adatto per la sgrossatura Alte perdite di prodotto Elevata produzione di polveri
Frantumatore a mascelle	Struttura semplice Basso costo Facile dispositivo Piccolo volume del corpo macchina	Granulometria irregolare Forti vibrazioni Produttività non elevata

Tabella 15: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di macinazione analizzate (1/2)

Soluzione tecnologica	Vantaggi	Svantaggi
Frantumatore a rullo	Struttura semplice e affidabile Bassa produzione di polveri Funzionamento continuo	Bassa capacità di processo Adatto solo a materiali fragili Granulometria irregolare
Mulino a getto	Aumento di temperatura non eccessivo Bassa produzione di polveri	Bassa efficienza energetica Adatto solo a polveri cristalline o friabili
Mulino a lame	Funzionamento in continuo Adatto per materiali elastici	Fortemente soggetto a usura Inquinamento acustico Elevata produzione di polveri Elevato aumento di temperatura
Mulino a sfere	Prodotto fine Aumento di temperatura non eccessivo Versatile Bassa produzione di polveri	Granulometria irregolare Funzionamento in discontinuo Non adatto per materiali elastici

Tabella 16: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di macinazione analizzate (2/2)

Anche per quanto riguarda lo stadio di lisciviazione acida o basica è stata condotta un'analisi comparativa. In Tabella 17, Tabella 18, Tabella 19 e Tabella 20 sono riportati vantaggi, svantaggi e condizioni operative ottimali rilevate nei differenti studi. L'agente lisciviante da utilizzare è comunque fortemente legato alla scelta del metallo che si desidera sciogliere. L'acido solforico, per esempio, dissolve il rame e l'argento ma

non è efficace con oro e terre rare. L'acido nitrico, viceversa, è molto utilizzato nella lisciviazione delle terre rare e meno in quella dei metalli preziosi. L'acido cloridrico e l'acqua regia sono efficaci con tutti i metalli considerati in questo studio. Tiourea, tiosolfato e solventi organici sono maggiormente selettivi rispetto ai classici acidi inorganici nella lisciviazione di oro, argento e metalli preziosi in generale ma presentano anche degli svantaggi non trascurabili, come elevato consumo di reagente ed elevati costi. Infine si riporta anche il processo di cianurazione, tradizionalmente utilizzato per il recupero dei metalli preziosi ma assolutamente da evitare a causa degli elevati rischi di tossicità e contaminazione ambientale.

Soluzione tecnologica	Vantaggi	Svantaggi	Condizioni operative ottimali
H ₂ SO ₄	Scioglie rame e argento Basso costo	Poco efficace con oro e terre rare Utilizzo di materiali speciali per resistere alla corrosività Più efficace ad elevate concentrazioni di metallo Necessario trattamento acque	Soluzione 1.5-2 molare di H ₂ SO ₄ , più di 5 h, 75-80°C, 300 rpm per dissolvere schede di rete Soluzione 0.2-0.4 molare di H ₂ SO ₄ , T ambiente per dissolvere composti di Ce ed Y 100mL H ₂ SO ₄ , 10mL H ₂ O ₂ , 3h, T ambiente per dissolvere 10g di polvere di schede di rete Soluzione 2 molare di H ₂ SO ₄ e 0.2 molare di H ₂ O ₂ , 12h, T 85°C per dissolvere polvere di 1 mm di schede di rete
HCl	Scioglie sia i metalli preziosi sia le terre rare	Fortemente corrosivo Utilizzo di materiali speciali per resistere alla elevata corrosività Necessario trattamento acque	Soluzione 4 molare di HCl, 120 min, T 80°C, 300 rpm, particelle di 0.1mm per la dissoluzione di cellulari Soluzione 3 molare di HCl per dissolvere carbonati di terre rare

Tabella 17: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di lisciviazione analizzate (1/4)

Soluzione tecnologica	Vantaggi	Svantaggi	Condizioni operative ottimali
HNO ₃	Molto utilizzato nella lisciviazione delle terre rare Basso costo	Meno efficace con i metalli preziosi, soprattutto con l'oro Utilizzo di materiali speciali per resistere alla corrosività Formazione NO _x Necessario trattamento acque	Soluzione 1-6 molare di HNO ₃ , 3h, 80°C per dissolvere schede di rete Soluzione 1 molare, 400 rpm per la dissoluzione di 2.5g di cellulari Soluzione 1 molare di HNO ₃ per dissolvere composti di Eu Soluzione 1.9 molare di HNO ₃ per dissolvere composti di Ce Soluzione 4 molare di HNO ₃ , 0.3 molare di bromato di sodio per dissolvere 0.5g di composti di Ce Soluzione al 55% di HNO ₃ (1.25L) per dissolvere 400g di composti di terre rare Soluzione 1 molare di HNO ₃ , 0.1 molare di NaNO ₃ per dissolvere composti di terre rare trivalenti
Acqua regia	Molto utilizzato nella lisciviazione dei metalli preziosi	Fortemente corrosiva Utilizzo di materiali speciali per resistere alla elevata corrosività Formazione NO _x e Cl ₂ Necessario trattamento acque	Soluzione al 30% in massa di acqua regia, 54h per dissolvere cellulari Soluzione di 20mL di acqua regia per 1 g di schede di rete e cellulari, 24h, T ambiente

Tabella 18: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di lisciviazione analizzate (2/4)

Soluzione tecnologica	Vantaggi	Svantaggi	Condizioni operative ottimali
Tiourea	Reazione rapida Elevata efficienza Selettività con oro e argento	Elevato consumo di tiourea Necessario agente ossidante Velocità di dissoluzione fortemente dipendente dal PH Composto nocivo	Soluzione di 20g/L di tiourea, 6 g/L di Fe ³⁺ , più di 200min, T 40°C, 600rpm per dissolvere schede di rete Soluzione di 24 g/L di tiourea, concentrazione di Fe ³⁺ del 0.6%, 2h, 25°C per dissolvere polvere di 0.15mm di cellulari
Tiosolfato	Alta selettività nella dissoluzione dei metalli preziosi	Elevato consumo del reagente Processo lento Ioni di rame catalizzanti Necessario trattamento acque e recupero reagenti	Soluzione 15-20 millimolare di solfato di rame, 0.1-0.14 molare di tiosolfato e 0.2-0.3 molare di ammoniaca, 10h per dissolvere cellulari Soluzione 1 molare di tiosolfato, 0.03 molare di Cu ²⁺ , 3 molare di ammoniaca, 1 molare di (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ , 24h per dissolvere cellulari Soluzione 2 molare di (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ -NH ₄ OH, 2h, T 35°C, rapporto solido/liquido 1/10 g/cm ³ per dissolvere schede di rete Soluzione 0.2 molare di (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ , 0.02 molare di CuSO ₄ , 0.4 molare di NH ₄ OH, 48h, T 40°C per dissolvere polvere di 1 mm di schede di rete

Tabella 19: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di lisciviazione analizzate (3/4)

Soluzione tecnologica	Vantaggi	Svantaggi	Condizioni operative ottimali
Miscela solfo-calcica	Non tossico Selettività con oro e argento Buona efficienza	Utilizzo di catalizzatori e stabilizzanti	Soluzione di 10ml di miscela solfo-calcica, 0.1 molare di Na ₂ SO ₃ , 0.03 molare di Cu ²⁺ , 0.5 molare di NH ₄ ⁺ , 2.5h, 45°C per dissolvere 5 g di polvere di RAEE
N,N-Dimetilformamide, Metiletilchete, Tetraidrofurano	Selettività	Necessario trattamento acque e recupero reagenti affinché il processo sia economicamente e ambientalmente conveniente	Un litro di solvente organico per 70-120g di schede di rete macinate (dimensione 1-20mm), 30-120min, T 110-140°C, 800-1200rpm
Cianuro	Elevata efficienza Elevata selettività con oro e argento	Tossicità Elevati rischi di contaminazione ambientale	Soluzione 0.02 molare di NaCN, 30 minuti, T ambiente

Tabella 20: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di lisciviazione analizzate (4/4)

Analizzando infine lo stadio di separazione e recupero (Tabella 21 e Tabella 22) è stato rilevato come i processi di estrazione con solvente siano generalmente i maggiormente studiati.

La cristallizzazione frazionata non è praticamente più utilizzata dal momento che non rende possibile il raggiungimento dei livelli di purezza oggi richiesti; la precipitazione frazionata, come visto, consente di separare una miscela di terre rare solamente in sottogruppi; lo scambio ionico è un processo discontinuo e richiede l'utilizzo di apparati con volumi considerevoli.

Nell'estrazione con solvente, invece, dal momento che la capacità estrattiva del solvente può essere molto elevata, i volumi degli apparati richiesti sono spesso compatti.

Nonostante mediante questa operazione unitaria si siano ottenuti interessanti risultati, l'efficienza dell'estrazione liquido-liquido dipende dall'instaurarsi di reazioni di equilibrio che non sempre garantiscono un'elevata efficienza del processo. Inoltre questa tipologia di separazione prevede l'utilizzo di agenti chimici spesso costosi e ad elevato impatto ambientale.

Per porre rimedio alle problematiche di efficienza appena viste, in vari lavori di ricerca l'estrazione è effettuata mediante l'utilizzo di membrane e resine polimeriche.

Sia le membrane, sia le resine ovviano ai problemi di equilibrio caratteristici dei sistemi liquido-liquido e migliorano l'efficienza di processo. Tuttavia esse richiedono l'utilizzo di solventi ad alto impatto ambientale per i quali vanno previsti opportuni stadi di recupero e trattamento.

Nuovi ed interessanti candidati nel campo del recupero delle terre rare sono i processi biometallurgici di biolisciviazione e bioassorbimento. Essi sono caratterizzati da alcuni vantaggi: rispetto alle classiche tecnologie chimiche, infatti, sono economici ed eco-compatibili.

Soluzione tecnologica	Vantaggi	Svantaggi
Cristallizzazione frazionata	Tecnologia comprovata	Non rende possibile il raggiungimento dei livelli di purezza oggi richiesti
Cristallizzazione	Versatilità Attrezzatura semplice e a costo contenuto	Bassa purezza Ulteriori processi di recupero necessari
Precipitazione	Tecnologia comprovata Versatilità Attrezzatura semplice e a costo contenuto	Consente di separare la miscela di terre rare solo in sottogruppi
Scambio ionico	Elevata purezza Prodotti di nicchia	Tratta piccole quantità Discontinuo Volumi considerevoli
Estrazione con solvente	Continuo Volumi compatti	Efficienza non sempre elevata Agenti chimici costosi e dannosi
Membrane e resine polimeriche	Elevata efficienza	Solventi ad alto impatto ambientale

Tabella 21: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di separazione e recupero analizzate (1/2)

Soluzione tecnologica	Vantaggi	Svantaggi
Bioassorbimento	Reversibile Economico Eco-compatibile	Elevati tempi di reazione Volumi considerevoli
Deposizione elettrolitica	Elevata purezza e qualità	Soluzioni pre-concentrate e pre-purificate Impurezze problematiche Elevati costi
Cromatografia	Elevata purezza	Elevati costi Nessuna applicazione industriale
Adsorbimento su carboni attivi	Recupero anche di basse concentrazioni Versatilità Attrezzatura semplice	Perdita di porosità per impurezze Due fasi: adsorbimento e desorbimento Smaltimento/trattamento carboni esausti
Cementazione	Velocità di reazione elevata se l'area del metallo sacrificale è elevata	Il recupero richiede l'utilizzo di metalli meno nobili Poco conveniente

Tabella 22: Vantaggi e svantaggi delle soluzioni tecnologiche di separazione e recupero analizzate (2/2)

Fase 2: PilotProjects

7. Appropriato recupero di terre rare da RAEE

L'obiettivo generale del progetto pilota è:

- Ridurre la dipendenza dell'Unione Europea da paesi stranieri nell'ambito dell'approvvigionamento di terre rare e metalli preziosi, incrementando il recupero da RAEE.

L'obiettivo specifico è:

- Implementare un processo pilota ambientalmente ed economicamente sostenibile per il recupero di terre rare da RAEE.

Lo sviluppo del processo pilota è basato sui risultati della presente analisi ed è riassunto nella seguente Figura 18:

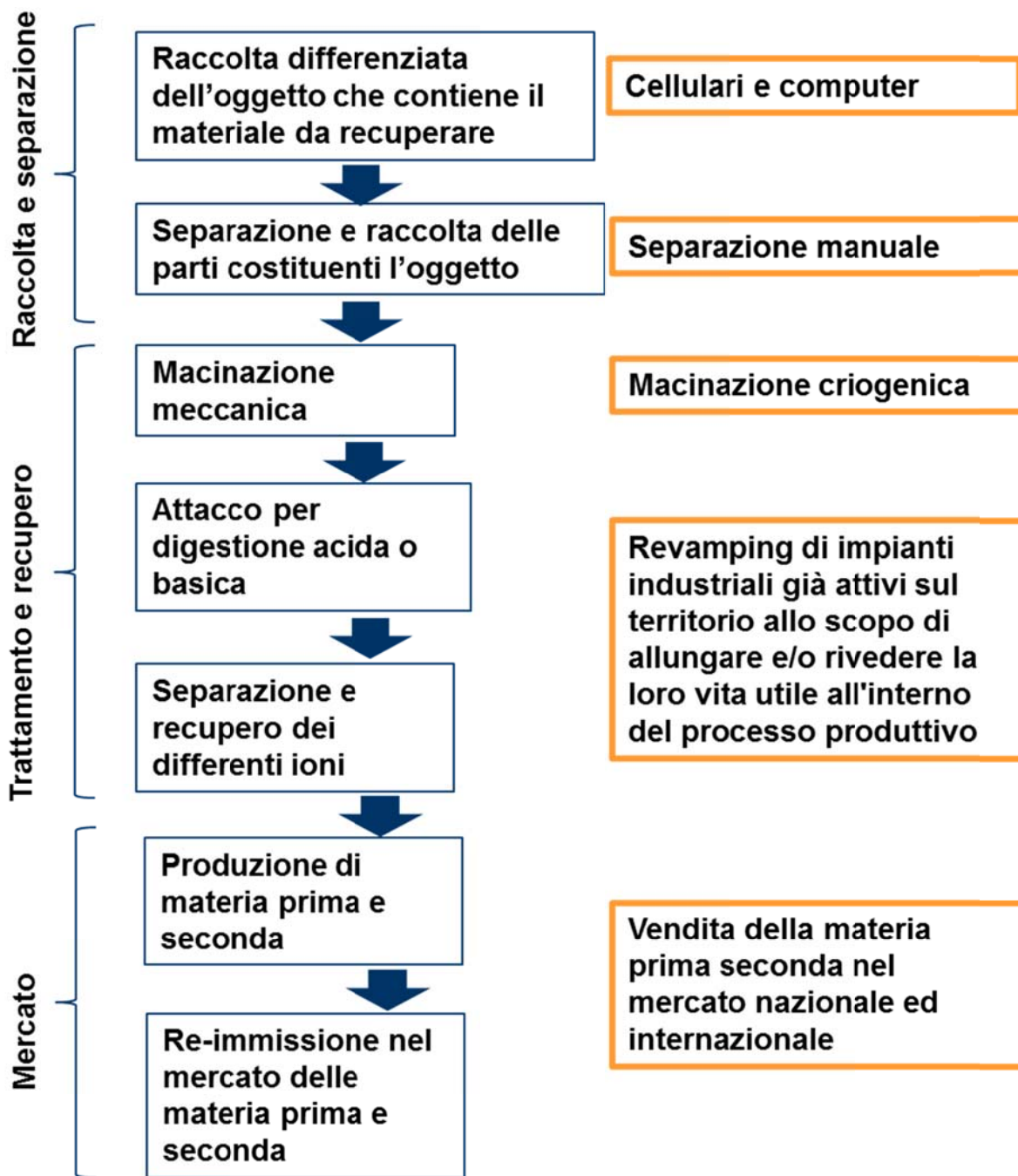


Figura 18: Fasi del sistema rifiuto e rispettive soluzioni proposte

Le differenti fasi e attività sono:

- **Potenziamento della raccolta e della separazione dei RAEE**

Basandosi sui risultati della ricerca condotta, tra le attività del progetto pilota è incluso lo sviluppo di un nuovo sistema di raccolta che si concentri su telefoni cellulari e computer. Queste apparecchiature, infatti,

sono le più ampiamente diffuse e tra le maggiormente ricche di metalli preziosi e terre rare. Per quanto le riguarda, inoltre, non è ancora stato completamente sviluppato un sistema di raccolta e trattamento mirato: questa tipologia di RAEE è infatti di difficile raccolta (prevale la tendenza a conservare l'oggetto e a non trattarlo o non trattarlo correttamente).

Per quanto concerne lo stadio di separazione sarebbe preferibile la realizzazione di un sistema semi-automatico. In questo modo si eviterebbe il contatto diretto del lavoratore con sostanze pericolose. Ragionando in scala pilota, però, i costi di questa tecnologia sono troppo elevati e di conseguenza la scelta ricade su un sistema di smontaggio manuale. Quest'ultimo è versatile, applicabile alle più svariate tipologie di rifiuto e genera un basso grado di distruttività dei pezzi di interesse.

- **Trattamento e recupero**

La prima fase di trattamento è la macinazione. Dal momento che i RAEE contengono un'elevata percentuale di materiale polimerico, l'unica tecnologia veramente efficace è la macinazione criogenica.

Per quanto riguarda gli stadi di dissoluzione e recupero, la soluzione proposta è legata alla possibilità di convertire impianti già esistenti e contribuire così alla ripresa economica. L'idea sarebbe quella di rinnovare impianti industriali già operanti sul territorio, al fine di estendere e/o modificare la loro vita utile all'interno del processo di produzione. In parallelo, si svolgerebbe un'attività di ricerca mirata all'innovazione dei processi stessi.

- **Produzione di materia prima e seconda e re-immissione nel mercato**

Lo studio di fattibilità di un mercato connesso alle materie prime e seconde si è basato sulla valutazione del valore economico del recupero. In particolare è stato analizzato il valore economico associato al recupero di schede di rete di computer e di magneti (lega Nd-Fe-B) di hard disk. I risultati sono presentati in seguito:

Esempio per una tonnellata di schede di rete

Per dare un'idea del valore economico è stato impostato un esempio di processo di recupero d'oro a partire da una tonnellata di schede di rete macinate provenienti da computer. Da dati di letteratura si rileva un contenuto medio d'oro di 566 g per tonnellata di rifiuto. Ipotizzando una resa di processo dell'80%, la quantità d'oro recuperata sarebbe intorno ai 453 g che, moltiplicata per il valore attuale di mercato dell'oro di 43 €/g, fornisce un valore economico complessivo di recupero potenziale pari a 19470 € per tonnellata di schede trattate. Di contro ci sono i costi del processo idrometallurgico: ipotizzando uno stadio di lisciviazione in acqua regia, molto efficace con l'oro, ed una successiva estrazione con solvente con relativa evaporazione del solvente stesso, i costi di processo sono essenzialmente da imputare al costo dell'agente lisciviante ed al costo dell'energia per evaporare il solvente (che è riciclato alla fase di estrazione). Una stima indica che complessivamente tali costi per una tonnellata di schede di rete sono circa pari a 5300 €, nemmeno il 30% del valore economico del recupero. Il processo si presenterebbe quindi molto conveniente.

Esempio per una tonnellata di magneti (lega Nd-Fe-B) provenienti da hard-disk

I magneti al neodimio sono costituiti da una lega di boro, ferro e neodimio: è una lega fortemente magnetica, ha un colore bianco-argenteo, è fragile ed è facilmente lesionabile. I magneti al neodimio sono utilizzati per realizzare hard disk, nel campo medico, nell'industria in genere, negli altoparlanti, negli auricolari ed in tutti quei casi in cui è necessaria una fonte magnetica permanente di buona intensità. Mediante la raccolta dei RAEE si potrebbe quindi giungere, dopo opportuna separazione degli hard disk, al trattamento specifico dei magneti. Questi ultimi, a seconda della domanda di mercato, possono essere riciclati tal quali oppure essere sottoposti ad attacco acido.

Ipotizzando di trattare anche in questo caso una tonnellata di rifiuto, il contenuto di neodimio si aggirerebbe intorno a valori di 267 kg. Ragionando con un'efficienza di processo dell'80%, il neodimio recuperato sarebbe 213 kg che, raffrontato con gli attuali valori di prezzo di mercato (133 €/kg), fornirebbe un potenziale economico di recupero pari a 28500 €. I costi del processo idrometallurgico sono più difficili da stimare dal momento che, ad oggi, non esiste un processo di recupero di neodimio da hard disk, motivo per il quale è un'area di ricerca particolarmente interessante ed innovativa. Basandosi sui dati raccolti in questo stesso studio, il magnete potrebbe essere disciolto in acido nitrico ed il recupero di neodimio metallico potrebbe avvenire mediante estrazione con solvente e successiva evaporazione (con riciclo) del solvente stesso. La stima dei costi totali di processo risulta essere di 11300 €, pari al 39% del valore economico del recupero. Un'alternativa economicamente più vantaggiosa potrebbe essere la precipitazione di neodimio in forma d'ossido o di sale, ipotesi da valutare a seconda delle richieste di mercato.

Bibliografia

Critical raw materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials, European Commission, 2010;

Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations, N. G. Connelly and T. Damhus (with R. M. Hartshorn and A. T. Hutton), ed. 2005;

U.S. Geological Survey (USGS), Mineral Commodity Summaries, January 2011;

"Lynas Rare Earths Says Demand to Grow at 9% a Year," bloomberg.com/news, October 25, 2010;

Secretary General of the Chinese Rare Earth Industry Association, Wang Caifeng, 2010;

U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2008-2011;

World Gold Council's Gold Demand Trends, 2011

Report for the Greens/EFA Group in European Parliament, Schuler et al., 2011;

Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, Cui et al., 2008;

Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology, Pant et al., 2012;

Solvent extraction of lanthanum(III), europium(III) and lutetium(III) by bis(4-acyl-5-hydroxypyrazoles) derivatives, Bou-Maroun et al., 2006;

Liquid-liquid extraction of yttrium using primene-JMT from acidic sulfate solutions, Desouky et al., 2009;

Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: Synergistic extractive separation using organophosphorus reagents, El Nadi et al., 2012;

Influence of alcohols on the extraction of cerium(IV) by Aliquat-336 in kerosene, El Nadi et al., 2007;

18-Crown-6 for the selective extraction and separation of cerium(IV) from nitrate medium containing some lanthanides, El-Hefny et al., 2011;

Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction, Morais et al., 2004;

The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 2: The preparation of high-purity cerium dioxide and recovery of a heavy rare earth oxide concentrate, Preston et al., 1996;

Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids, Singh et al., 2006;

Selective separation of yttrium by CA-100 in the presence of a complexing agent, Sun et al., 2006;

Separation of yttrium from heavy lanthanide by CA-100 using the complexing agent, Wang et al., 2004;

Solvent Extraction of Yttrium by Task-specific Ionic Liquids Bearing Carboxylic Group, Wei Wang et al., 2012;

A solvent extraction process with mixture of CA12 and Cyanex272 for the preparation of high purity yttrium oxide from rare earth ores, Yanliang Wang et al., 2011;

Solvent extraction of thorium, lanthanum and europium ions by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid using 2-nitrobenzo-18-crown-6 as ion size selective masking agent, Zamani et al., 2004;

Synergistic extraction and recovery of Cerium(IV) and Fluorin from sulfuric solutions with Cyanex 923 and di-2-ethylhexyl phosphoric acid Zhang et al., 2008;

Extraction and separation of cerium(IV) from nitric acid solutions containing thorium(IV) and rare earths(III) by DEHEHP, Zhao et al., 2004;

Application of annular centrifugal contactors in the extraction flowsheet for producing high purity yttrium, Zhou et al., 2007;

Extraction of cerium(IV) using tributyl phosphate impregnated resin from nitric acid medium, Helaly et al., 2012;

Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanillinsemicarbazone, Jain et al., 2001;

Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4, El-Sofany, 2008;

Single and binary biosorption of cerium and europium onto crab shell particles, Vijayaraghavana et al., 2010;

Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by *Platanus orientalis* leaf powder, Sert et al., 2008;

Column biosorption of lanthanum and europium by *Sargassum*, Diniz et al., 2008;

Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass, Diniz et al., 2005;

Desorption of lanthanum, europium and ytterbium from *Sargassum*, Diniz et al. 2006;