



RECUPERO DEI METALLI STRATEGICI E CRITICI DAI CATALIZZATORI ESAUSTI, DAGLI SFRIDI DI PRODUZIONE DI BATTERIE E DAGLI SCARTI DI PRODUZIONE DEI FRENI

Introduzione

Nel dicembre del 2019, per far fronte alle sempre più importanti emergenze causate dai cambiamenti climatici fu annunciato il Green Deal Europeo, il tentativo della EU di diventare il primo continente *climate neutral* entro il 2050. Visti gli effetti sul pianeta e sulle popolazioni, si scelsero tempistiche molto strette. I tre punti cardine, difficilmente non condivisibili, sono 1) azzeramento delle emissioni dei gas serra, 2) dissociare la crescita economica dall'uso delle risorse, 3) nessuna persona e nessun luogo siano trascurati. Furono stanziati ingenti risorse economiche, pari a circa 600 miliardi di euro. In quest'ottica si inseriscono i regolamenti e le proposte come il Circular Economy Plan (CEAP) 2020/98, che ha per obiettivo di ridurre la pressione sulle risorse naturali e creare crescita sostenibile, accompagnata da occupazione e ricchezza; il piano si occupa di tutta la filiera del prodotto, dalla progettazione al fine vita, promuove i processi di economia circolare, incoraggia il consumo sostenibile, mira a prevenire gli sprechi e a mantenere le risorse utilizzate all'interno dell'economia UE il più a lungo possibile.

Successivamente, lo Zero Pollution Action Plan 2021/400 fornisce un nuovo strumento per il controllo delle emissioni di inquinanti in aria, acqua e terreno. Sono pianificati gli obiettivi di riduzione dell'inquinamento nei suoi vari aspetti, tra i quali quello dell'aria (-55% delle morti premature), e una significativa riduzione dei rifiuti generati, con specifico interesse per il riciclo e la reintroduzione nell'economia di materie prime seconde.

Ulteriormente, il 2023 ha visto la presentazione della bozza del Critical Raw Material (CRM) Act 2023/160, basata sull'ultima edizione della lista di *materiali critici* per approvvigionamento ed importanza, prodotta dalla commissione ogni tre anni sin dal 2011. Sono anche stati aggiunti i *materiali strategici*, come il rame, che hanno un limitato rischio di approvvigionamento ma sono particolarmente importanti nei compartimenti green, digitali, difesa ed aerospazio. Questa ultima proposta ha imposto percentuali per l'estrazione (10% del consumo EU), il processing (40%) ed il riciclo (15%) delle materie prime indicate nella lista, tra i quali ci sono molibdeno, vanadio, nichel, litio, rame, alluminio.

Infine, il nuovo Regolamento per le Batterie 2023/1542, entrato in vigore il 18/08/2023, impone, tra le altre cose, che le batterie commercializzate in Europa siano costituite da una percentuale sempre crescente di materie prime riciclate, un aumento della frazione riciclata di batterie a fine vita, sia per uso domestico che industriale, e di materie prime riciclate come litio, rame, piombo, cobalto e nichel.

È in quest'ottica che si pone ORIM, che con le sue metodologie innovative punta all'estrazione di materie prime secondarie critiche e strategiche da prodotti che altrimenti verrebbero smaltiti. Tale processo consente di ridurre notevolmente l'impatto ambientale a paragone dell'estrazione da miniera, con importante riduzione di consumo di energia e acqua e una limitata emissione di GHG. In questo articolo ci focalizziamo sui processi di recupero dei catalizzatori esausti, delle batterie a fine vita e degli scarti della manifattura dei freni.

È in quest'ottica che si pone ORIM, che con le sue metodologie innovative punta all'estrazione di materie prime secondarie critiche e strategiche da prodotti che altrimenti verrebbero smaltiti. Tale processo consente di ridurre notevolmente l'impatto ambientale a paragone dell'estrazione da miniera, con importante riduzione di consumo di energia e acqua e una limitata emissione di GHG. In questo articolo ci focalizziamo sui processi di recupero dei catalizzatori esausti, delle batterie a fine vita e degli scarti della manifattura dei freni.

Catalizzatori esausti

Nel nostro impianto vengono trattati catalizzatori esausti dall'industria chimica, petrolchimica e farmaceutica. Queste tipologie di catalizzatori contengono metalli che rientrano nella categoria dei CRM, il che rende vantaggioso il loro recupero

PROCESS	METALS EXAMPLES
Desulphurisation, Hydrotreating, Hydrocracking	Ni - Mo - Co - (V)
Hydrogenation	Ni - Mo - Pt - Pd - Rh
De-hydrogenation	Ni - Pt - Mo - Cu - Zn
Reforming	Ni - Pt - Re - Ir
Polimerization	V, Mo, Co, Ni;
Isomerization	Pt
Exhaust gas catalytic converter	Pt - Pd - Rh
Alcohols Production	Cu - Co
Fatty Nickel and Nickel Raney	Ni
Methanol steam reforming	Cu - Zn
Hydrogenation of Acetylene, Olefins	Pd
Production of ethylene oxide, Hg removal	Ag

Tab. 1 - Tabella dei catalizzatori

sia da un punto di vista economico che da un punto di vista di sostenibilità ambientale. La flessibilità del nostro impianto ci permette di affrontare il recupero di un determinato catalizzatore con diverse tecnologie e modalità che uniscono l'idrometallurgia, la pirometallurgia e l'elettrometallurgia (Tab. 1). Per quanto riguarda i catalizzatori petrolchimici, quando il gasolio o l'olio pesante vengono trattati una quantità significativa di metalli di transizione rimane nei catalizzatori spenti (il contenuto di Mo varia dal 4 al 12% in peso, V dallo 0,5 al 15% in peso, Ni dall'1 al 5% in peso e Co dallo 0,5 al 3% in peso), che sono molto più ricchi rispetto alla maggior parte dei minerali grezzi, e quindi presentano un valore di riciclo molto elevato. La Fig. 1 riassume la composizione dei tipici catalizzatori usati in tutto il mondo, suggerendo chiaramente che una quantità significativa di metalli di transizione è arricchita nei catalizzatori [J. Zhang *et al.*, *Nat. Comm.*, 2021, **12**, 6665].

Il nostro processo parte con un trattamento termico atto alla rimozione dei contaminanti organici e alla trasformazione chimica dei metalli di nostro interesse. Stiamo provvedendo al revamping del nostro forno rotativo con l'introduzione di un secondo forno completamente elettrico, dove andremo a

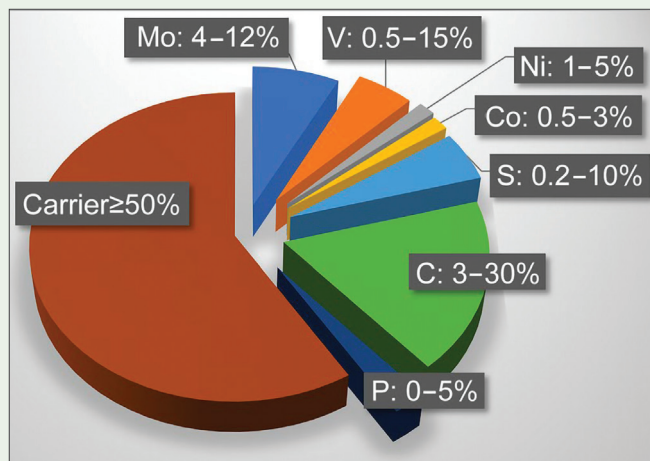


Fig. 1 - Grafico della composizione catalizzatori

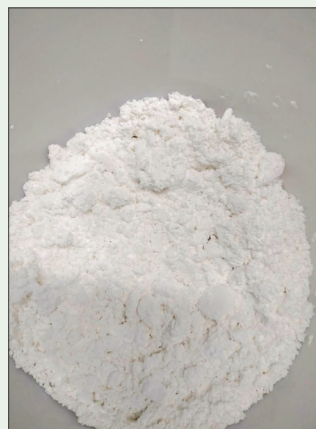


Fig. 2 - Sale di molibdeno

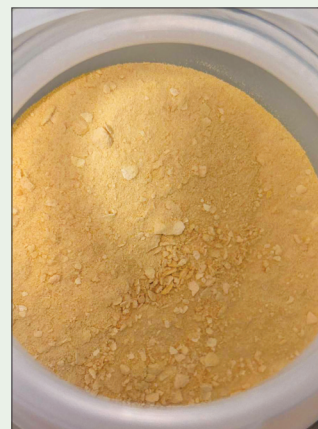


Fig. 3 - Sale di vanadio

sfruttare la corrente prodotta da un impianto fotovoltaico al fine di ridurre al minimo l'impatto ambientale. Anni di studi, supportati anche dall'Università dell'Aquila, ci hanno permesso di perfezionare il processo idrometallurgico che, attraverso una serie di trasformazioni chimiche, ci porta alla separazione completa dei metalli come il vanadio e il molibdeno, sotto forma di sali o di ossidi che possono essere reintrodotti nella filiera industriale (Fig. 2, 3).

Le soluzioni esauste verranno gestite interamente dall'impianto di trattamento che permetterà di completare il recupero dei metalli eventualmente residui nelle soluzioni e permetterà un riutilizzo dell'acqua all'interno del processo, al fine di abbassare anche i consumi idrici.

Sfridi di produzione degli elettrodi di batterie al litio per EV

Gli accumulatori al piombo costituiscono un importante esempio di come una filiera possa autosostentarsi declinando il concetto di sostenibilità alla produzione e rigenerazione. Infatti, il 98% del piombo negli accumulatori proviene da batterie esauste. Sarà necessario trasferire lo stesso concetto alle batterie al litio, che contengono importanti quantità di materiali critici e strategici (Fig. 4).

Il mercato delle batterie al litio sta vedendo una esplosione sia per usi industriali e stazionari che per la mobilità elettrica. Dalla manifattura provengono quantità molto importanti di scarti: per motivi di segreto industriale le quantità precise non sono disponibili ma se si considera che l'industria delle batterie ha una alta percentuale di scarti stimata al 10% (fonte <https://www.waste360.com/>) significa che già oggi in Europa sono disponibili 37 000 ton di scarti di produzione (sia nella forma di celle non funzionanti che di ritagli di elettrodi, fonte *iea.org*). Parte di questi scarti sono già divisi per catodo ed anodo. Andando ad operare direttamente su questi scarti è quindi pos-

		Weights for a typical 60kWh EV battery by chemistry					
		NMC	NMC811	NMC523	NMC622	NCA	LFP
Li		6 kg	5 kg	7 kg	6 kg	6 kg	6 kg
Co		8 kg	5 kg	11 kg	11 kg	2 kg	0 kg
Ni		29 kg	39 kg	28 kg	32 kg	43 kg	0 kg
Mn		10 kg	5 kg	16 kg	10 kg	0 kg	0 kg
G		52 kg	45 kg	53 kg	50 kg	44 kg	66 kg
Fe		5 kg	0 kg	0 kg	0 kg	0 kg	41 kg
Cu		20 kg	20 kg	20 kg	19 kg	17 kg	26 kg
Al		35 kg	30 kg	35 kg	33 kg	30 kg	44 kg
Steel		20 kg	20 kg	20 kg	19 kg	17 kg	26 kg
active material (exc. casing)		135 kg	119 kg	140 kg	131 kg	112 kg	153 kg
casing (steel+30kg Al)		50 kg	50 kg	50 kg	49 kg	47 kg	56 kg
total		185 kg	169 kg	190 kg	180 kg	159 kg	209 kg

Fig. 4 - Composizione delle batterie

sibile ottenere dei prodotti che non presentino una contaminazione incrociata: ad es. dall'anodo, generalmente costituito da un foglio di rame e un rivestimento di grafite (Fig. 5), sarà possibile ottenere una grafite non contaminata da metalli pesanti o elettrolita.

ORIM è risultata vincitrice di un bando europeo LIFE (programma per il finanziamento dei progetti riguardanti la salvaguardia dell'ambiente e la transizione ecologica) dal nome GRAPhiREC per lo sviluppo di un impianto per la separazione a secco degli scarti della manifattura delle batterie ed il trattamento ad umido della grafite fino ad ottenere un prodotto che possa essere usato direttamente nella manifattura di nuove celle. Il finanziamento di circa 4 500 000€ sarà condiviso con un consorzio di partners variegato, vedendo la partecipazione di PMI, grandi gruppi multinazionali, università e una associazione di categoria degli utilizzatori di grafite europei. Insieme alla grafite verrà recuperato il rame, un altro elemento strategico, prodotto con un grado di purezza del 95% e facilmente



Fig. 5 - Anodo di grafite

raffinabile. Si tratta di un impianto quasi Zero Waste, ovvero dal ciclo completo non vengono generati rifiuti grazie ad una alta efficienza di separazione e il recupero dei liquidi di lisciviazione tramite elettrolisi ed evaporazione.

In futuro lo stesso impianto verrà utilizzato per il trattamento degli sfridi di catodi, con la separazione del materiale catodico dal substrato di alluminio. Il materiale catodico potrà poi essere ulteriormente processato per l'estrazione dei metalli (Li, Ni, Co o P e Fe) oppure utilizzato tal quale per la produzione di nuovo materiale catodico.

Polveri da manifattura freni

Nel 2023 in ORIM è stato completato un impianto per il trattamento di polveri derivanti dalla manifattura dei ferodi dei freni che prima venivano smaltite direttamente in discarica. Dalla capacità di 4000 t/anno, tratta polveri con una percentuale di rame che varia dal 5% al 15%, eliminando la frazione ferrosa con efficienze fino al 98% e concentrando il rame fino all'80%. Con concentrazioni di metallo così alte, il prodotto ottenuto può essere facilmente trattato ulteriormente per raggiungere purezze tali da renderlo materia prima pronta per essere reintrodotta nella filiera industriale. La resa di recupero è del 90-95% a seconda della concentrazione iniziale.

In un'ottica di miglioramento continuo, stiamo lavorando su una nuova linea idrometallurgica per la lisciviazione del concentrato di metallo e successiva purificazione con impianto elettrolitico di nuova generazione ad alta efficienza. Avendo ottenuto buoni risultati di lisciviazione con acido solforico il passo successivo è l'uso di acido metansulfonico, che sebbene abbia un costo superiore presenta migliori caratteristiche di riciclo e una ridotta impronta ambientale.

Conclusioni

ORIM SpA è, fin dalla sua nascita oltre quarant'anni fa, focalizzata sul recupero ed il riciclo di metalli preziosi, critici e strategici. Studi scientifici hanno mostrato come le concentrazioni di metalli nei rifiuti siano molto più alte paragonate alla maggior parte dei minerali dei flussi estrattivi. Ciò rende il processo estrattivo molto meno impattante sull'ambiente in termini di kg di CO₂ emessa per kg di materiale ed uso di acqua ed energia. È in quest'ottica che si pone l'azienda, in pieno allineamento con le politiche ambientali dettate dall'Unione Europea, con i suoi impianti di riciclo per catalizzatori, scarti di batterie e polveri da manifattura ferodi.

Il progresso della **SCIENZA** parte da qui.



6 buoni motivi per associarsi alla SCI

1 VOCE UNICA

Rappresentiamo e valorizziamo ogni singolo membro della comunità chimica

2 NETWORKING

Organizziamo attività congressuali ricche di opportunità e relazioni

3 FORMAZIONE

Progettiamo attività di formazione per docenti, insegnanti, ricercatori e professionisti

4 OPPORTUNITÀ

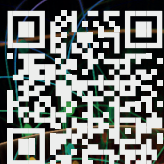
Agevoliamo percorsi scientifici e professionali con borse di studio, progetti e diffusione di informazione

5 PUBBLICAZIONI

Valorizziamo l'eccellenza nella ricerca e la comunicazione della nostra scienza in Italia, in Europa e nel mondo

6 NUOVE GENERAZIONI

Ogni anno ideiamo iniziative per appassionare gli studenti alla bellezza e all'importanza della Chimica



Associati subito

www.soc.chim.it