

**Candidato:** Francesco Giaconi

**Relatore:** Prof. Luigi Piga

**Correlatore:** Prof. Franco Medici, Ing. Niccolò Maria Ippolito

**Titolo della tesi:** Elaborazione dati provenienti dal trattamento di pile esauste

### Abstract

Il presente lavoro di tesi ha come obiettivo il recupero di manganese e zinco dalle pile portatili esauste, alcaline e zinco-carbone, mediante un processo di desorbimento termico, la cui peculiarità risiede nell'utilizzare tre tipi differenti di rifiuti: le pile, la CO<sub>2</sub> e il cosiddetto "fluff", cioè il residuo non metallico delle automobili arrivate alla fine del loro ciclo di vita (ELV). Oltre alla CO<sub>2</sub> sono stati utilizzati l'azoto e l'aria, come gas di trasporto.

L'aumentato utilizzo di dette batterie ha comportato maggiore quantità di rifiuti derivanti dalla loro dismissione, e, nonostante le pile siano considerate un rifiuto non pericoloso, costituiscono una seria minaccia per l'ambiente dato l'alto contenuto in zinco (26%) e in manganese (33%). Il primo elemento è, infatti, un contaminante per i suoli, mentre il secondo lo è, con limiti molto bassi, per le acque sotterranee. Per questo motivo, il D.L.

188/2008 che recepisce la direttiva 2006/66/CE della Commissione europea, impone il trattamento delle pile portatili zinco-carbone e alcaline, per il recupero di almeno il 50% dei materiali contenuti nelle pile, prima del loro smaltimento in discarica. L'ottenimento di tale risultato porterà sia alla preservazione delle risorse naturali dei due metalli, riutilizzandoli per la produzione di nuove batterie, sia alla limitazione dell'uso delle discariche, a tutto vantaggio dell'ambiente e della disponibilità di suolo per attività antropiche più conformi a uno sviluppo sostenibile. Il trattamento termico è stato, inoltre, effettuato utilizzando il fluff che attualmente viene mandato direttamente in discarica per rifiuti pericolosi, previa inertizzazione, per il suo contenuto inquinante, e non subisce alcun trattamento preliminare, per la mancanza di tecnologie a basso costo adatte alla separazione del materiale pregevole da quello scadente. Il suo utilizzo, non solo consente, dato il contenuto organico-riducente in esso presente, la riduzione dello Zn per consentirne la volatilizzazione come metallo, ma, in un processo di desorbimento termico a scala maggiore, risponderebbe, anche alla necessità di smaltimento del rifiuto. Nel trattamento effettuato è stato inoltre utilizzato, come gas di trasporto per favorire la separazione, la CO<sub>2</sub> in quanto gas di scarico originato anche da processi di tipo antropico.

La CO<sub>2</sub> che è anche uno dei maggiori responsabili dell'aumento dell'effetto serra e del riscaldamento globale. Va detto che, nel processo utilizzato, non si ha un abbattimento della CO<sub>2</sub> impiegata ma il gas viene comunque utilizzato per il riciclo delle pile esauste. Nelle prove sperimentali sono stati usati anche azoto e aria come gas di confronto con la CO<sub>2</sub>.

La sperimentazione è stata effettuata mediante prove di laboratorio a differenti temperature, atmosfere di reazione, e percentuali in peso di fluff rispetto alla pasta delle batterie. Il tempo di residenza è stato, per tutte le prove, di 60 minuti. Il campione di pasta di batterie impiegato per il desorbimento conteneva il 33.25 % di manganese, in forma di hetaerolite (ZnMnO<sub>4</sub>) e hausmannite (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), e il 25.95 % di zinco in forma di zincite (ZnO) e hetaerolite.

Un recupero prossimo al 100 % di zinco è stato ottenuto alla temperatura di 1200 °C con una quantità di fluff pari al 650% di eccesso stechiometrico, in azoto. Alle stesse condizioni, ma in CO<sub>2</sub> e in aria il recupero di zinco è stato dell'84 e 68%, rispettivamente.

Utilizzando l'eccesso stechiometrico del 400%, il recupero dello zinco diminuisce drasticamente in aria e in CO<sub>2</sub>, mentre in azoto si ottengono valori leggermente inferiori rispetto a quelli ottenuti con l'eccesso stechiometrico pari a 650%. Per quanto riguarda il manganese, questo metallo resta nel residuo per circa il 99% della quantità iniziale, anche se una leggera diminuzione del recupero si nota alla temperatura di 1200 °C, alla quale il manganese, date le condizioni più drastiche, viene volatilizzato assieme allo zinco probabilmente come cloruro (P. ebollizione MnCl<sub>2</sub> : 1190 °C). Per quanto riguarda l'atmosfera di reazione, i risultati mostrano che i recuperi maggiori dello zinco si

ottengono in ordine decrescente, con azoto, CO<sub>2</sub> e aria. Il tenore dello zinco si è mantenuto, in genere, sempre oltre il 97%, arrivando al 99% con le condizioni meno drastiche (1000 °C, 200% eccesso stechiometrico, in azoto), mentre a 1200 °C e 650% o 400% di eccesso stechiometrico, sempre in azoto, il tenore si è mantenuto attorno al 97%. Il tenore in manganese, nelle prove effettuate in azoto, si è mantenuto attorno al 90%, con un rapporto di arricchimento rispetto al tenore in alimentazione, del 2.7%.

Inoltre, per sottolineare la relatività, entro limiti comunque fisiologici nel presente caso, dei recuperi di zinco e manganese ottenuti, il cui valore dipende dal tenore dei due metalli in alimentazione, sono stati selezionati alcuni metodi di calcolo, per la determinazione dei recuperi dei metalli, che hanno portato a valori fortemente differenti fra le singole prove ma il trend dei recuperi è risultato lo stesso. Ne consegue che, per un'analisi relativa fra i risultati delle singole prove, è sufficiente selezionare uno dei metodi a disposizione, mentre il problema sorge quando occorre conoscere il valore assoluto del recupero, di zinco o manganese, di ogni singola prova.

Il trattamento termico, mediante utilizzo di fluff è un processo particolarmente interessante in quanto può impiegare tre differenti rifiuti, quali la pasta di batterie esauste, il fluff e, in alcuni casi la CO<sub>2</sub>, per il recupero di materiali secondari, lo zinco e il manganese, che possono essere riutilizzati, previa raffinazione e raggiungimento degli standard di qualità richiesti, per la produzione di nuove pile e di leghe ferro-manganese. Un'informazione utile per il proseguimento della tesi sarà quella di condurre una ricerca sulle quantità di fluff e di pasta di batterie esauste che viene immessa annualmente nel ciclo dei rifiuti in modo da poter selezionare, anche in base ai risultati di tale ricerca, il miglior rapporto in peso fra la pasta di batterie esauste ed il fluff.

I risultati del trattamento termico, mostrano valori molto soddisfacenti, specialmente utilizzando azoto e CO<sub>2</sub>, il primo gas con quantità di fluff pari anche al 400% di eccesso stechiometrico, mentre il secondo gas con quantità di fluff pari almeno al 650% di eccesso stechiometrico.