



Ricerca di Sistema elettrico

Rapporto preliminare sul processo individuato per il recupero di materiali da batterie agli ioni litio esauste tramite tecnologie idrometallurgiche ecosostenibili

Doina De Angelis

RAPPORTO PRELIMINARE SUL PROCESSO INDIVIDUATO PER IL RECUPERO DI MATERIALI DA BATTERIE AGLI IONI LITIO ESAUSTE TRAMITE TECNOLOGIE IDROMETALLURGICHE ECOSOSTENIBILI

Doina De Angelis (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Studio ed analisi del recupero di materiali da batterie a fine vita

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 CARATTERIZZAZIONE LiFePO ₄ COMMERCIALE	6
2.2 TEST DI CESSIONE	7
2.2.1 <i>Materiali e metodi</i>	9
2.2.2 <i>Risultati</i>	9
2.3 SVILUPPO DI UN PROCESSO PER IL RECUPERO DI MATERIALI DA BATTERIE LFP A FINE VITA.....	10
2.3.1 <i>Processi di recupero idrometallurgici</i>	10
2.3.2 <i>2.3.2 Applicazione degli ultrasuoni ai processi a umido</i>	11
2.3.3 <i>Prove di lisciviazione acida del LiFePO₄ commerciale</i>	12
2.3.3.1 MATERIALI E METODI	12
2.3.3.2 RISULTATI	13
3 CONCLUSIONI E ATTIVITÀ IN CORSO.....	14
3.1 PROCESSO DI RECUPERO IDROMETALLURGICO PROPOSTO	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	17
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	17

Sommario

Viene qui proposta una ipotesi di processo idrometallurgico per il recupero di materiale da batterie al litio esauste facendo particolare riferimento alle batterie al LiFePO_4 , denominato LFP uno dei materiali emergenti per applicazione nelle batterie al litio ricaricabili LIBs, che sta ottenendo grande attenzione recentemente; l'elevata capacità teorica (170 mAh/g), la tensione di scarica elevata (3.5 V), l'ottima ciclabilità, dovuta alla scarsa degradazione del materiale, e una buona stabilità chimico fisica anche a temperature superiori ai 100°C, lo rendono un materiale molto interessante per applicazioni nelle batterie litio ione anche nei veicoli elettrici.

Partendo dalla polvere di LiFePO_4 commerciale (Shandong Gelon LIB Co.,Ltds), questa è stata dapprima caratterizzata per il suo contenuto in metalli e quindi sono stati condotti tests di cessione secondo la normativa europea (EN - 12457-2) e con acido acetico, per stimare il possibile rilascio ambientale di sostanze pericolose, che potrebbe verificarsi in particolare nelle fasi critiche di stoccaggio, il trasporto e l'eventuale processo di riciclo del materiale.

Successivamente sono state condotte prove preliminari di lisciviazione acida sulla polvere allo scopo di testare l'efficacia di diversi acidi e condizioni sperimentali sul recupero di litio dal materiale catodico; la lisciviazione è infatti il primo step, dopo pretrattamento del processo idrometallurgico proposto che prevede anche uno step di precipitazione del litio come carbonato o citrato e che è parte dell'ongoing work dello studio qui presentato.

1 Introduzione

Nel periodo tra il 2000 e il 2010, la produzione annuale delle batterie al litio è aumentata dell'800% a causa dell'aumento del consumo di dispositivi elettronici quali telefoni cellulari, computers e videocamere; si prevede inoltre che a causa dello sviluppo dell'industria dei veicoli elettrici ci sarà un ulteriore aumento che porterà nel 2020 ad una quantità e peso di LIBs (Lithium-ion battery) esauste globali che potrà superare le 25 miliardi di unità e 500.000 tonnellate. E' evidente quindi come il recupero dei LIBs sia diventato un problema di urgente risoluzione considerando anche il diffondersi di una maggiore coscienza ambientale.

I LIBs necessitano di uno smaltimento sicuro in virtù della presenza di elementi o composti infiammabili e tossici; in particolare tali batterie sono costituite da metalli pesanti, composti organici e plastica nelle proporzioni: 5-30% Co, 5-10% Ni, 2-15% Li, 7-25% Cu, 3-14% Al, 15% composti organici, 7% plastiche con piccole variazioni a seconda dei produttori; ad esempio delle 4.000 tonnellate di batterie agli ioni di litio scadute raccolte nel 2005 in Europa, 1.100 erano costituite da metalli pesanti, mentre altre 200 erano costituite da elettroliti tossici. Oltre alla presenza di sostanze nocive, che vanno dalla presenza di metalli a potenziale attività cancerogena, alla presenza di vapori tossici (ad esempio acido fluoridrico), la presenza di litio metallico anche in forma libera, può essere causa d'incendi ed esplosioni ove non adeguatamente gestito.

Considerando gli attuali tassi di recupero dei LIBs esausti, si nota come questi sono ancora troppo bassi ed è necessario sviluppare processi di recupero efficienti nel futuro prossimo; a questo scopo, negli ultimi 10 anni circa sono stati pubblicati, come descritto ampiamente nel report d.3.1, oltre 200 papers e 100 brevetti riguardanti sviluppo di processi e tecnologie in scala laboratorio; questi hanno come obiettivo primario il recupero di cobalto e litio; infatti il cobalto è un metallo critico e dunque prezioso, ed è relativamente costoso rispetto agli altri costituenti dei LIBs, come pure il litio di vitale importanza in molte applicazioni industriali.

Diverso è il discorso relativamente al segmento "portatile" per il quale l'assenza di incentivi economici verso chi contribuisce alla raccolta differenziata, la mancanza di una adeguata informazione circa i rischi ambientali di uno smaltimento improprio e la facilità di stoccaggio in ambiente domestico hanno sino ad ora portato ad un massiccio afflusso di questo prodotto, quando esausto, nei Rifiuti Solidi Urbani.

I maggiori rischi per l'ambiente conseguenti a questo comportamento sono legati al contenuto in mercurio, piombo e cadmio che caratterizzano molte tipologie di pile ed accumulatori. Questi metalli, attraverso le diverse vie di smaltimento dei RSU (l'incenerimento o l'immissione in discarica), possono diffondere nell'ambiente dando luogo a fenomeni di accumulo e di ingresso nella catena alimentare.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Come si è già detto le batterie hanno una composizione chimica complessa. Ogni tipo di batteria ha la propria formulazione in risposta alle esigenze del mercato, e le nuove batterie comportano una maggiore complessità e un valore più basso del costo. Attualmente sul mercato sono presenti varie tipologie di accumulatori al Litio [1]. Ognuno di essi presenta gli stessi principi di funzionamento, ma differisce nel materiale con cui il catodo è realizzato. I maggiori sforzi di riciclaggio delle batterie finora si sono concentrati sul recupero di cobalto dal LiCoO_2 , poiché sono le batterie più presenti nei flussi dei rifiuti.

In realtà però, LiCoO_2 non è l'unico materiale catodico utilizzato nel campo commerciale, infatti attualmente LiCoO_2 è usato solo al 37.2% nelle batterie agli ioni litio, altri materiali catodici usati sono ossidi di metalli di transizione del tipo LTMO (Layered transition metal oxides) con formula LiMCoO_2 (M=Ni, Mn, Al, etc.) al 29.0%, LiMn_2O_4 21.4%, LiNiO_2 7,2% e infine LiFePO_4 con un 5.2% (Lithium-ion Battery Market: Cell & Components, Yano Research Institute, 2011). E' evidente quindi che il recupero di tutti i materiali catodici, indipendentemente dalla composizione della batteria, è critico perché queste batterie presto entreranno nel flusso di riciclaggio, ma le tecnologie attuali non sono in grado di trattarli come nel caso delle batterie LiFePO_4 per le quali si trovano in letteratura solo pochi esempi di recupero per lo più relativi a tecniche di re-synthesis [2].

Il LiFePO_4 denominato LFP è uno dei materiali emergenti per applicazione nelle batterie al litio ricaricabili LIBs, sta ottenendo grande attenzione recentemente; l'elevata capacità teorica (170mAh/g), la tensione di scarica elevata (3.5V), l'ottima ciclabilità, dovuta alla scarsa degradazione del materiale, e una buona stabilità chimico fisica anche a temperature superiori ai 100°C, lo rendono un materiale molto interessante per applicazioni nelle batterie litio ione nei veicoli elettrici. Inoltre il materiale non è tossico ed i suoi componenti sono a basso costo. Ha una bassa conducibilità ionica che viene incrementata miscelando il materiale catodico con il carbone. Inoltre, la tecnologia basata sul ferro fosfato, possiede una elevata stabilità termica e chimica che fornisce caratteristiche di maggior sicurezza rispetto alle altre tecnologie litio-ione. Le celle ferro fosfato sono incombustibili nell'eventualità di errori di gestione durante la carica o scarica, sono più stabili in condizioni di sovraccarica o di corto circuito e possono resistere ad alte temperature. Quando avviene un abuso, il materiale catodico a base di fosfato non rilascia ossigeno, non brucia ed è molto meno suscettibile ad un aumento incontrollato della temperatura. Le celle con ferro fosfato hanno una densità di energia inferiore a quelle al cobalto. In compenso possono sopportare correnti più alte e quindi potenze maggiori, offrono una vita più lunga e quindi costituiscono un significativo miglioramento in termini di costo, sicurezza e tossicità.

2.1 Caratterizzazione LiFePO_4 commerciale

La caratterizzazione della polvere di LiFePO_4 commerciale (Shandong Gelon LIB Co.,Ltds) oggetto delle prove preliminari di lisciviazione acida, è stata condotta con lo scopo di verificare le specifiche dichiarate del materiale riportate nella scheda tecnica ad esso allegata (tabella 1).

La digestione di campioni tal quali, che può avvenire con modalità più o meno drastiche, dà una stima del metallo totale, che è funzione oltre che delle condizioni sperimentali anche delle proprietà specifiche del metallo. I metalli totali così ottenuti possono essere analizzati con spettrometria di emissione in sorgente plasma (ICP-OES) o spettrometria di assorbimento atomico (in fiamma, mediante atomizzazione elettrotermica, mediante formazione di idruri).

Tabella 1. Composizione chimica materiale catodico LFP commerciale (Gelon LIB Co.)

Type	LiFePO ₄ /GN-15	
Term	Standard	Inspection data
Pressed Density (g/cm ³)	>0.8	1.0
Specific Surface Area (m ² /g)	15±3	15.0
Li (%)	4.3±0.5	4.3
Fe (%)	33.5±1.5	33.5
P (%)	19.5±1.0	19.5
C (%)	1.5±0.3	1.5
Mn (%)	<0.2	0.190
Na (%)	<0.1	0.08
Ca (%)	<0.1	0.08
pH	9~11	10.0
Appearance	Black Powder、No Agglomeration、No Sundries	

Il metodo da noi adottato consiste in una digestione con acido concentrato a caldo, in recipienti chiusi in forno a microonde diffuse, del campione solido tal quale per portare in soluzione i metalli presenti. In particolare si è usato il forno "Milestone Microwave Digestion System", con una programmata di 30 minuti e temperatura finale di 200°C. Per l'attacco acido si è usata acqua regia (HCl, HNO₃, 3:1 v/v) e un rapporto solido/liquido 1/20. I metalli totali così ottenuti sono stati analizzati con spettrometria di assorbimento atomico (in fiamma); i risultati indicati in tabella 2, mostrano una percentuale di Li pari a 4.6 in linea con la scheda tecnica, mentre per il Fe si è ottenuto un 40.1% superiore quindi a quanto dichiarato.

Tabella 2. Risultati della caratterizzazione di LiFePO₄ commerciale

	Li			Fe		
g iniziali	mg	mg/g	%	mg	mg/g	%
0,505233	23,59667	46,70667	4,6	203,0067	401,81	40,1

2.2 Test di cessione

Un test di cessione è una prova simulata di rilascio di contaminanti effettuata ponendo in contatto per un tempo definito un solido (il rifiuto, il suolo contaminato o il manufatto in genere) con un lisciviante (solitamente una soluzione acquosa) e separando quindi le due fasi per ottenere un eluato.

L'eluizione di inquinanti da un rifiuto è controllata da una serie di parametri, sia specifici della chimica del rifiuto che più prettamente operativi.

Tra i parametri chimico-fisici che influenzano il rilascio di inquinanti da rifiuti i più importanti sono:

- natura del lisciviante;
- tempo di contatto liquido-solido;

- rapporto Lisciviante/Solido (L/S);
- condizioni di prova (temperatura, pH, Eh);
- granulometria del rifiuto.

La natura del lisciviante risulta determinante in quanto, oltre ad agire come solvente, può essere all'origine di una serie di reazioni chimiche. In particolare si possono verificare i seguenti casi:

- dissoluzione di composti (es. presenza di sali solubili);
- decomposizione di composti (es. presenza di carbonati o solfuri in test che utilizzano acidi);
- formazione di complessi/chelati (nel caso di utilizzo di liscivianti quali acido acetico o EDTA).

Il tempo di contatto liquido-solido ed il rapporto lisciviante/solido possono influenzare in misura diversa il rilascio di inquinanti, in dipendenza del particolare meccanismo di rilascio; tre importanti meccanismi di rilascio evidenziabili con test di cessione su rifiuti granulari a diverso rapporto lisciviante/solido (L/S), sono in particolare:

- dissoluzione di composti (presenza di sali solubili);
- prodotto di solubilità (sali poco solubili);
- rilascio ritardato;

Nel caso di presenza di sali solubili si osserva una dissoluzione rapida di questi che, all'aumentare del rapporto L/S, risulta in un eluato a concentrazione decrescente con legge iperbolica. La massa totale rilasciata per unità di peso di rifiuto cresce invece nel tempo tendendo asintoticamente ad un valore limite. Se siamo in presenza di composti con basso prodotto di solubilità, la solubilizzazione avverrà nella stessa misura, producendo la medesima concentrazione di equilibrio, indipendentemente dal rapporto L/S utilizzato. La massa rilasciata per unità di peso di rifiuto cresce invece nel tempo in maniera lineare.

In presenza di composti che tendono ad alterarsi nel tempo a seguito, per esempio, di reazioni di idrolisi o di decomposizione, il rilascio avviene proporzionalmente all'avanzamento delle reazioni stesse, producendo un eluato in cui la concentrazione di inquinante cresce nel tempo in maniera generalmente lineare. La massa rilasciata per unità di peso di rifiuto cresce invece nel tempo in maniera più accentuata.

L'influenza della temperatura sul rilascio di inquinanti è da mettere in relazione alla dipendenza della solubilità da questo parametro. L'influenza del pH sul rilascio è critica e si manifesta a volte in maniera particolarmente marcata. Classico è l'esempio della solubilità di alcuni elementi (es. Pb e Cu) in ceneri leggere e/o pesanti di inceneritore di rifiuti solidi urbani. Similmente il potenziale redox (Eh) è in grado di condizionare in modo marcato il rilascio di alcuni inquinanti, soprattutto di quelli che presentano diversi stati di ossidazione (es. Cr, Fe). La granulometria del rifiuto sottoposto al test di cessione riveste un'importanza fondamentale sui risultati ottenuti. Appare evidente che granulometrie più fini tendono a produrre un maggior rilascio di inquinante dal rifiuto. Questo andamento, ben spiegabile in termini di differente area superficiale disponibile, non è tuttavia sempre rispettato. Per alcuni elementi e per particolari rifiuti tale effetto può anche non presentarsi.

In conclusione, affinché i test di cessione producano risultati significativi è quindi opportuno che la scelta di questi parametri sia il più possibile aderente alla realtà di smaltimento o recupero del rifiuto ed assicuri il raggiungimento di condizioni di equilibrio o di stato stazionario. Nondimeno, è importante, che le scelte non pregiudichino l'esecuzione pratica del test in tempi accettabili ed a costi contenuti.

Per parametri operativi, si intendono i parametri relativi alle operazioni necessarie per l'esecuzione del test che possono portare a notevoli alterazioni nei risultati analitici. I più importanti sono:

- preparazione del campione, che non deve modificare significativamente la natura originaria del rifiuto (soprattutto in termini di granulometria);
- miscelazione liquido-solido, che deve essere riproducibile, efficace e tale da non indurre alterazione del campione (esempio per assorbimento di gas dall'atmosfera);
- separazione liquido-solido, che deve essere sufficientemente veloce da minimizzare l'adsorbimento degli inquinanti rilasciati sul solido ("effetto colonna" nel corso della filtrazione).

2.2.1 Materiali e metodi

Nel nostro caso abbiamo svolto sulla polvere di LiFePO₄ commerciale (Shandong Gelon LIB Co.,Ltds) due tipologie di test di cessione: quello all'acido acetico [3] e quello di conformità per rifiuti granulari UNI EN 12457-1 [4]. Il test di cessione all'acido acetico [5] è utilizzabile per valutare il comportamento di un rifiuto all'azione lisciviante congiunta di acque meteoriche e di percolati da discariche miste, con tipologie di rifiuti a matrice organica e inorganica. La fase solida da sottoporre alla prova di cessione deve avere granulometria non superiore a 9,5 mm; in caso contrario occorre procedere ad una frantumazione fino a che non sia verificata tale condizione mediante l'utilizzo di un setaccio standard. La quantità iniziale di solido da prelevare per la prova dipende dal suo contenuto in acqua e al fine di garantire la rappresentatività del campione questo non dovrebbe essere di peso inferiore ai 100 g; nel nostro caso la prova è stata condotta su 5g di polvere ai quali si è aggiunta una quantità di acqua distillata pari a 16 volte il suo peso. Il pH è stato corretto al valore di 5±0,2, utilizzando una soluzione di acido acetico 0,5 M, all'inizio del test e durante la prova se questo aumenta di almeno 0,5 unità; il volume di acido acetico 0,5 M aggiunto alla soluzione estraente per correggerne il pH non può eccedere il valore di 4 ml per grammo di campione. La temperatura deve essere compresa nell'intervallo 15-30°C.

La fase liquida (separata per filtrazione su 0,45 micron) viene portata ad un volume finale in ml, pari a 20 volte il peso in grammi del campione solido, quindi 100 mL sui quali si è determinato il contenuto di Li e Fe. Per quanto riguarda il test di conformità per rifiuti granulari si è fatto riferimento alla UNI EN 12457-1 "Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione – Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e fanghi - Prova a singolo stadio, con un rapporto liquido/solido di 10 l/kg, per materiali con particelle di dimensioni minori di 4 mm (con o senza riduzione delle dimensioni)". Questa fornisce informazioni sulla lisciviazione di rifiuti granulari e fanghi nelle condizioni sperimentali di rapporto liquido/solido di 10 l/kg di sostanza secca. Essa si applica ai rifiuti con particelle di dimensioni minori di 4 mm, con o senza riduzione delle dimensioni ed è stata sviluppata per esaminare principalmente i composti inorganici dei rifiuti. Il procedimento produce un eluato che deve essere successivamente caratterizzato dal punto di vista chimico. Il procedimento prevede di portare a contatto con l'agente lisciviante, una quantità pesata del solido con un rapporto liquido/solido di 10 l/kg a temperatura ambiente (15-25°C).

Nel nostro caso la prova è stata condotta su porzioni di 5g di polvere di LiFePO₄, posti in bottiglie di polietilene (HDPE) al quale sono stati aggiunti 50mL di acqua distillata (cond.<0.5mS/m), che sono poi state tappate e collocate nell'agitatore a rotazione (circa 10 giri/min). L'agitazione si è protratta per 24h, dopo di che le soluzioni sono state lasciate a decantare per 15 minuti e quindi il residuo solido è stato separato mediante filtrazione. Le proprietà dell'eluato sono misurate utilizzando i metodi sviluppati per l'analisi dell'acqua, anche qui si è determinato il contenuto di Li e Fe.

2.2.2 Risultati

L'analisi dell'eluato è stata condotta tramite spettrofotometria per assorbimento atomico per gli elementi Li e Fe. Lo strumento utilizzato è un Varian Spectra FS20. I risultati sono riportati in tabella 3. La % di rilascio indicata in tabella 3 è relativa al contenuto iniziale dell'elemento (Li, Fe) nel quantitativo iniziale pesato.

Tabella 3. Risultati dei test di cessione materiale catodico LFP commerciale (Gelon LIB Co.)

	LiFePO₄	Li		Fe	
Agente lisciviante	g.iniziali	mg/kg (x10 ³)	%rilascio	mg/kg	%rilascio
H ₂ O	5,0119	2,62	5,7	658,2	0,17
CH ₃ COOH	5,0090	5,18	11,3	207,1	0,05

2.3 Sviluppo di un processo per il recupero di materiali da batterie LFP a fine vita

2.3.1 Processi di recupero idrometallurgici

Il termine “idrometallurgia” comprende l'insieme delle tecniche chimiche e chimico-fisiche di trattamento in fase liquida di residui provenienti da lavorazioni industriali o di reflui di varia natura, mirate al recupero dei metalli in essi presenti. Tali tecnologie trovano campo di applicazione con enormi potenzialità di espansione ad esempio nel recupero di materiali critici (terre rare, metalli preziosi ecc.) da RAEE. Generalmente, i processi di recupero descritti in letteratura prevedono 3 fasi principali [6]:

1. Pretrattamento: prima separazione delle componenti e rimozione delle fonti di pericolo
2. Trattamento secondario: separazione avanzata e dissoluzione dei componenti
3. Recupero e purificazione: resa di elementi/composti di valore aggiunto vario, quali: Cu, Al, Fe, Co, Li, Ni, Mn, C e plastica; in particolare solo Fe, Cu e Al sono recuperati nel loro stato elementare, mentre gli altri in forma combinata.

Dall'analisi della letteratura emerge anche che l'approccio tecnologico al trattamento delle batterie vede principalmente sviluppata l'idrometallurgia (57%), mentre la pirometallurgia si mantiene intorno al 17%, molto sviluppati anche i trattamenti meccanici, soprattutto per la prima fase del processo; notevolmente diffusi anche i processi che prevedono l'uso combinato delle tre tecnologie [21].

Le fasi principali di un processo idrometallurgico consistono in una serie di lisciviazioni acide o alcaline di materiale solido. Le soluzioni sono poi sottoposte a procedure di separazione e purificazione completate tramite operazioni che riescono ad isolare e concentrare i metalli di interesse; tali operazioni sono: la precipitazione/cristallizzazione, lo scambio ionico, l'estrazione con solvente e la elettrodeposizione.

Per quanto concerne i principali vantaggi associati alla idrometallurgia, si possono così riassumere:

- alta selettività → elevata purezza dei prodotti finali
- recupero efficiente di metalli contenuti in basse concentrazioni
- operazioni condotte prevalentemente a temperatura ambiente ed a circuito chiuso
- costi energetici e di esercizio contenuti
- limitate emissioni in atmosfera
- flessibilità e modularità degli impianti

Confrontando quest'ultima tipologia di processo con la pirometallurgia e la biometallurgia, si rileva come la processistica idrometallurgica sia più esatta, e più facilmente controllabile. È inoltre caratterizzata da impatti ambientali di minore entità rispetto alla pirometallurgia da efficienza maggiore, da tempi di reazione minori e volumi ridotti rispetto alla biometallurgia.

Prima di avviare le batterie esauste al recupero per via idrometallurgica per trattare i materiali catodici, le stesse devono essere sottoposte a pretrattamento che consiste nel disassemblaggio e separazione delle componenti, sia in maniera meccanica che manuale; a queste fasi segue l'attacco acido per portare in soluzione tramite lisciviazione i metalli di interesse. La lisciviazione acida è il metodo più diffuso per ottenere la separazione completa del materiale attivo dai supporti catodici e anodici in idrometallurgia, dopo pre-trattamento fisico. In particolare, la polvere ottenuta dalla batteria separando la plastica, i residui ferrosi etc., nello step preliminare, viene sottoposta ad attacco acido concentrato al fine di trasferire i metalli di interesse in soluzione. L'efficacia del processo e dunque il tasso di leaching dei metalli, dipende da molti fattori quali: la concentrazione dell'acido, temperatura, tempo di reazione e rapporto solido liquido. I liscivianti possono suddividersi in acidi convenzionali : HCl, HNO₃, H₂SO₄ e acidi organici quali l'acido citrico e ossalico che assume anche il ruolo di reattivo precipitante, ad esempio per il Co. Gli acidi organici come agenti liscivianti come anche il malico, l'ascorbico e l'aspartico [7,8] sono recentemente oggetto di studio in quanto rappresentano un'alternativa a minor impatto ambientale degli acidi forti il cui uso implica una fonte di inquinamento secondaria.

Allo scopo di migliorare l'efficienza e l'impatto ambientale del processo di lisciviazione si è recentemente studiata l'applicazione degli ultrasuoni che hanno lo scopo di accorciare i tempi di reazione e permettere l'utilizzo di concentrazioni di acido minori.

2.3.2 Applicazione degli ultrasuoni ai processi a umido

La “sonicazione” è una tecnica che trova utilizzo in molti campi: le applicazioni di laboratorio più diffuse sono nel campo della ricerca biomedica e farmaceutica per aggredire e rompere la struttura cellulare e facilitare i processi diffusivi allo scopo di ottenere la lisi di batteri o di cellule in coltura; nel campo delle analisi ambientali per l’estrazione di varie molecole; nell’industria cosmetica e farmaceutica per la preparazione di creme ed emulsioni; nelle biotecnologie per l’omogenizzazione di liquidi immiscibili e la solubilizzazione di composti difficili. Recentemente si è potuto constatare l’impiego di ultrasuoni anche nel campo del recupero di metalli da RAEE e in particolare dalle batterie ricaricabili esauste [9,10].

Principale responsabile dei processi coinvolti nella sonicazione è il fenomeno della cavitazione che consiste nella formazione, durante la fase di pressione negativa, di milioni di piccole bolle che, in una delle successive fasi di compressione, implodono. L’implosione di ciascuna bolla causa, nell’interno di questa ultima, un improvviso cambiamento di temperatura e di pressione. Il collasso della cavità vicino ad un’interfaccia liquido–solido, differisce notevolmente dalla cavitazione in un liquido omogeneo; infatti attraversando un liquido, i cicli di espansione degli ultrasuoni esercitano una pressione negativa sul liquido, con allontanamento delle molecole l’una dall’altra: se l’ultrasuono è sufficientemente intenso, la pressione negativa supera la resistenza alla trazione delle molecole del liquido generando una cavità (Fig. 1). Le bolle di cavitazione si formano nei punti deboli preesistenti del liquido ed internamente agli spazi del solido, sia riempiti di gas nella materia polverizzata sospesa sia di microbolle precedenti alla cavitazione, sospese nel liquido irradiato, producendo in tal modo effetti devastanti sulla struttura dei solidi presenti in soluzione.

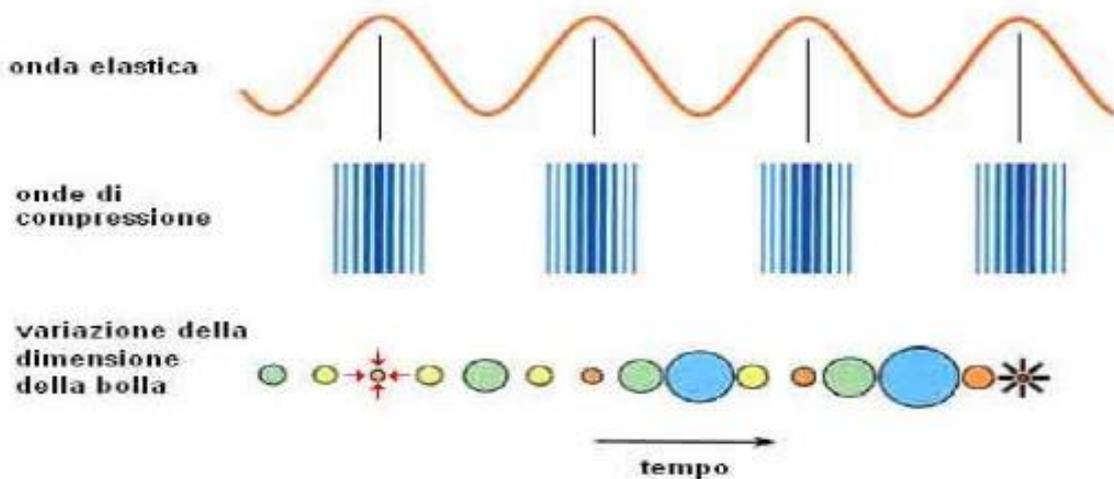


Figura 1. Diagramma grafico della induzione delle bolle cavitazionali

Alle alte intensità, poi, per effetto inerziale, una piccola cavità potrà svilupparsi velocemente durante il semiciclo di espansione e non avrà tempo di ricompimersi durante il semiciclo di compressione. La bolla così formata, nel ciclo successivo subirà lo stesso effetto aumentando di grandezza ed il fenomeno si ripeterà nei cicli successivi fino a quando la bolla raggiungerà una dimensione critica tale da farla collassare (il collasso produce un aumento di energia termica). Alle intensità acustiche più basse, invece, lo sviluppo della cavità può presentarsi con un processo più lento, denominato “diffusione rettificata”. In queste condizioni, una cavità oscillerà in dimensione fino a raggiungere la dimensione critica, definita come dimensione risonante, dove può assorbire efficientemente l’energia proveniente dall’irradiazione ultrasonica. Questa dimensione critica dipende dal liquido e dalla frequenza dell’onda di pressione sonora: a 20 KHz, per esempio, è approssimativamente 170 micrometri. Nel microambiente di una bolla viene prodotto un punto caldo di breve durata, con una temperatura approssimativa di 5000 °C, una pressione di circa 1000 atmosfere, in un tempo di vita inferiore ad un microsecondo e la velocità di riscaldamento e raffreddamento supera i 10 miliardi di gradi Celsius/sec. Il range di frequenze di utilizzo degli ultrasuoni è al

di fuori del limite di sensibilità dell'orecchio umano per cui è possibile produrre fasci stretti di ultrasuoni molto intensi ma completamente "silenziosi".

I principali vantaggi della applicazione degli ultrasuoni alla lisciviazione sono da attribuirsi alla migliore dispersione del solido in soluzione, alla migliore diffusione dei reagenti all'interno del solido stesso, al degassamento e intensa agitazione della soluzione; queste caratteristiche dovrebbero riflettersi sul processo di lisciviazione apportando la sua ottimizzazione in termini di fattibilità tecnico-economica nonché di impatto ambientale. Dall'applicazione degli US al processo di lisciviazione ci si aspetta infatti:

- maggiore resa per una più completa lisciviazione
- consumo di reagenti ridotto
- condizioni di reazione più blande (minore concentrazione reagenti)
- minor tempo di reazione
- test di fattibilità semplici
- scalabilità lineare nel caso di eventuali applicazioni industriali

2.3.3 Prove di lisciviazione acida del LiFePO_4 commerciale

Le condizioni ottimali di lisciviazione sono quelle che ottimizzano il processo sia in termini di dissoluzione del materiale catodico che in termini del recupero dei metalli di interesse. E' anche importante valutare la fattibilità tecnica nonché economica delle varie fasi del processo in modo che lo stesso possa essere potenzialmente realizzato su scala industriale.

Allo scopo di definire le condizioni di lisciviazione ottimali del processo proposto, sono state condotte una serie di prove di lisciviazione preliminari sul materiale catodico commerciale tal quale; in questo modo si intende determinare la dipendenza dell'efficacia del processo e dunque la percentuale di leaching dei metalli, da fattori quali: il tipo di acido, la concentrazione dell'acido, temperatura, tempo di reazione e rapporto solido liquido. Un'ulteriore variante apportata al processo è quella dell'applicazione degli ultrasuoni che per le considerazioni fatte in precedenza dovrebbe migliorare le prestazioni della reazione di lisciviazione.

2.3.3.1 Materiali e metodi

Come agenti liscivianti sono stati presi in considerazione gli acidi minerali, HCl, HNO_3 , H_2SO_4 e un acido organico quale l'acido citrico quale scelta "environmentally friendly". Tutti gli acidi sono di grado analitico. Per la preparazione di tutte le soluzioni si è usata acqua deionizzata.

Le condizioni di lisciviazione comuni a tutte le prove sono:

- concentrazione acidi 3M
- rapporto solido/liquido 1/20
- cinetiche a 6 e 2 ore

Le prove di lisciviazione sono state condotte con due modalità diverse:

- senza ultrasuoni usando quindi un agitatore orizzontale VDRL mod.711 della ASAL
- con ultrasuoni usando un bagno a ultrasuoni Elmasonic S30

Nei due casi si ha ovviamente temperatura diversa poiché l'effetto degli ultrasuoni provoca il riscaldamento delle soluzioni a circa 70-75°C.

In ogni prova sono stati pesati circa 2g di polvere di LiFePO_4 , posti in 40 mL dell'acido selezionato e quindi posti ad agitare in una delle due condizioni descritte; nelle figg. 2 e 3 si vede il dispositivo delle prove assistite da ultrasuoni: le beute contenenti la soluzione da lisciviare sono state fissate su apposito sostegno in plastica, che viene poi introdotto nel bagno a ultrasuoni.



Figura 2 e 3. Dispositivo usato per le prove di lisciviazione con ultrasuoni

Le soluzioni provenienti dalla lisciviazione sono state poi filtrate per allontanare il residuo consistente principalmente nella polvere di carbone, su una membrana filtrante da 0.45 μm utilizzando un dispositivo di filtrazione sotto vuoto.

Le soluzioni di lisciviato così ottenute, dopo opportuna diluizione, sono state analizzate tramite spettrofotometria per assorbimento atomico per gli elementi Li e Fe. Lo strumento utilizzato è un Varian Spectra FS20.

2.3.3.2 Risultati

I risultati complessivi delle prove condotte sono riportati nella tabella 4, dove si vede come le prime prove con tempo di lisciviazione pari a 6 ore sono state condotte con tutti e 4 gli acidi selezionati; quindi, visti i buoni risultati ottenuti, con percentuali di lisciviazione fino al 93% per il litio e 89% per il ferro, si è pensato di ridurre il tempo di lisciviazione a 2 ore; questa seconda serie di prove è stata condotta con i soli acido cloridrico e solforico in quanto l'acido nitrico a contatto con il LiFePO_4 , sviluppa vapori pericolosi (ossidi di azoto) che rendono difficoltoso lo svolgimento della prova, mentre l'acido citrico non è stato selezionato in virtù delle basse percentuali di resa riportate in tabella tra il 30 e 40% per entrambi i metalli; le % di metallo lisciviato sono state calcolate sulla base del contenuto in metallo nella quantità di polvere inizialmente pesata secondo quanto ottenuto nelle prove di caratterizzazione (paragrafo 2.1).

Tabella 4. Risultati complessivi delle prove di lisciviazione

Condizioni sperimentali	Agente lisciviante	g iniziali	Li			Fe		
			mg lisciv.	mg/g	% lisciv.	mg lisciv.	mg/g	% lisciv.
I prova 6h no US, T 25°C	HCl	2,0073	84,65	42,17	91,7	707,55	352,48	88,2
	HNO ₃	2,0111	86,22	42,87	93,2	674,15	335,21	84,0
	H ₂ SO ₄	2,0139	84,08	41,75	90,8	615,20	305,47	76,7
	A.citrico	2,0095	40,23	20,02	43,5	268,8	133,75	33,5
II prova 6h con US, T 75°C	HCl	2,0100	86,10	42,83	93,1	712,75	354,60	88,6
	HNO ₃	2,0611	86,73	42,07	91,45	733,90	356,06	89,0
	H ₂ SO ₄	2,0352	81,28	39,91	86,8	624,35	306,76	76,6
	A.citrico	2,0351	31,03	15,22	33,2	222,90	109,55	27,3

III prova 2h no US, T 25°C	HCl	2,0125	89,62	44,53	96,8	713,85	354,71	88,7
	H ₂ SO ₄	2,0161	90,20	44,73	97,3	569,80	282,59	70,6
IV prova 2h con US, T 75°C	HCl	2,0092	87,42	43,50	94,6	656,25	326,62	81,7
	H ₂ SO ₄	2,0097	93,08	46,32	98,35	587,95	292,55	73,1

Come si vede dalla tabella dei risultati l'efficienza della lisciviazione è piuttosto rilevante nel caso del litio con tutti gli acidi testati tranne che il citrico, che presenta % di lisciviazione più basse e dà soluzioni di lisciviato con presenza, dopo un certo tempo, di precipitato bianco in corso di caratterizzazione; si può inoltre constatare come la presenza o meno di ultrasuoni non cambia molto nell'efficienza di lisciviazione almeno nei tempi considerati. Nel caso del ferro, i risultati sono simili a quelli del Li, ma qui si nota un peggioramento delle % di lisciviazione quando da HCl e HNO₃ si passa all'acido solforico con percentuali intorno al 70%.

Nella tabella 5 sono inoltre riportati, in maniera accorpata, utile per eventuali confronti, i risultati ottenuti nelle diverse prove di lisciviazione con gli acidi più promettenti: HCl e H₂SO₄. Dall'analisi dei risultati emergono differenze che seppure non rilevanti possono essere significative; in particolare a tempi minori, si nota come le % di lisciviazione aumentano fino alla quasi completa dissoluzione del litio, per il quale non fa molta differenza l'uso dell'acido cloridrico o solforico come non sembrano avere effetto gli ultrasuoni; per il ferro, si vede come l'HCl dà risultati migliori e inoltre l'uso degli ultrasuoni sembra deprimere la lisciviazione di questo metallo.

Tabella 5. Risultati complessivi delle prove di lisciviazione con HCl e H₂SO₄

Condizioni sperimentali	Agente lisciviante	Li			Fe		
		mg lisciv.	mg/g	% lisciv.	mg lisciv.	mg/g	% lisciv.
I prova 6h, no US	HCl	84,65	42,17	91,7	707,55	352,48	88,2
II prova 6h, con US		86,10	42,83	93,1	712,75	354,60	88,6
III prova 2h, no US		89,62	44,53	96,8	713,85	354,71	88,7
IV prova 2h, con US		87,42	43,50	94,6	656,25	326,62	81,7
I prova 6h, no US	H ₂ SO ₄	84,08	41,75	90,8	615,2	305,47	76,7
II prova 6h, con US		81,28	39,91	86,8	624,35	306,76	76,6
III prova 2h, no US		90,20	44,73	97,3	569,8	282,59	70,6
IV prova 2h, con US		93,08	46,32	98,3	587,95	292,55	73,1

3 Conclusioni e attività in corso

I risultati delle prove di cessione sulla polvere commerciale di LiFePO₄, in particolare per quanto concerne il litio, sono molto significativi e ribadiscono il rischio ambientale quando si operi una gestione scorretta delle batterie esauste dalle quali possono infatti diffondere nell'ambiente sostanze pericolose, dando luogo a fenomeni di accumulo e di ingresso nella catena alimentare. Il pericolo del litio è dovuto alla sua reattività con l'aria in quanto questo elemento reagisce con l'ossigeno, generando prodotti tossici. Infatti, come gli altri metalli alcalini, il litio è altamente infiammabile e leggermente esplosivo se esposto all'aria e soprattutto all'acqua, con la quale reagisce in maniera violenta (produzione di H₂). Il litio è considerato leggermente tossico, è inoltre corrosivo e deve essere maneggiato con cura evitando il contatto con la pelle. In particolare dai test di cessione si è riscontrato un alto contenuto di litio con concentrazioni che arrivano a 5000 mg/kg nel caso delle prove con acido acetico, quando viene posto a lisciviare un campione di materiale catodico tal quale che ha granulometria molto fine (particelle in media non superiori ai 30 µm).

Le soluzioni ottenute inoltre, risultano molto basiche ($\text{pH} > 10$). In conclusione, la presenza rilevante di Li e gli alti valori di pH del lisciviato dimostrano la pericolosità di tali rifiuti se non correttamente gestiti e recuperati; grande cura è necessaria nel maneggiare tali prodotti, che a contatto con acqua e umidità danno luogo a condizioni altamente caustiche e corrosive. I risultati di questa ricerca confermano come le batterie al litio ricaricabili siano potenziali fonti di inquinamento e quindi pericolose per l'ambiente.

I risultati delle prove preliminari di lisciviazione sulla polvere commerciale di LiFePO_4 sono molto promettenti in quanto dimostrano come dopo solo due ore si può ottenere a temperatura ambiente la quasi totale dissoluzione del litio in essa contenuto (resa maggiore del 95%); ulteriori prove verranno condotte per verificare se con tempi minori si possa ottenere una ulteriore significativa percentuale di lisciviazione, in questo caso probabilmente l'utilizzo degli ultrasuoni potrebbe essere determinante; è importante anche considerare a proposito dell'uso degli ultrasuoni, che in virtù delle elevate P e T che si originano dal fenomeno della cavitazione, questi possono essere impiegati anche nella separazione del materiale catodico dal supporto in Al delle batterie, quindi si potrebbe proporre un processo in cui pretrattamento e lisciviazione sono condotti in un unico step, con evidenti vantaggi di tipo tecnico nonché ambientale.

Per quanto concerne l'acido da impiegare nel processo il miglior candidato sembra essere l'acido cloridrico che mostra buoni risultati sia per il litio che per il ferro; l'acido citrico invece, dovrà essere ulteriormente investigato perché le basse percentuali di lisciviazione (minori del 40%) potrebbero essere collegate ad un fenomeno di precipitazione del citrato di litio e dunque si potrebbe aprire un interessante scenario in cui gli step di lisciviazione e precipitazione del Li diventano in realtà uno solo, evitando quindi di aggiungere un ulteriore reattivo precipitante.

Una volta stabilite le condizioni ottimali di lisciviazione, l'attività in corso prevede lo sviluppo di un processo per il trattamento delle batterie esauste secondo lo schema riportato di seguito.

3.1 Processo di recupero idrometallurgico proposto

Il processo proposto per il recupero del materiale catodico di batterie LFP, prevede come illustrato in fig.4, un pretrattamento di scarica della batteria per prevenire corto-circuito e auto-combustione, quindi, come per altri rifiuti elettronici le batterie devono essere sottoposte a disassemblaggio e separazione delle componenti, sia in maniera meccanica che manuale in quanto le stesse sono coperte o incapsulate da un guscio metallico o in plastica che generalmente viene rimosso usando un coltello e un opportuno giravite. Il trattamento con US in virtù delle elevate P e T che si originano dal fenomeno della cavitazione, ha già dato prova di buona efficacia nella separazione del materiale catodico dal supporto in Al, soprattutto quando si combina agitazione e washing contemporaneamente.

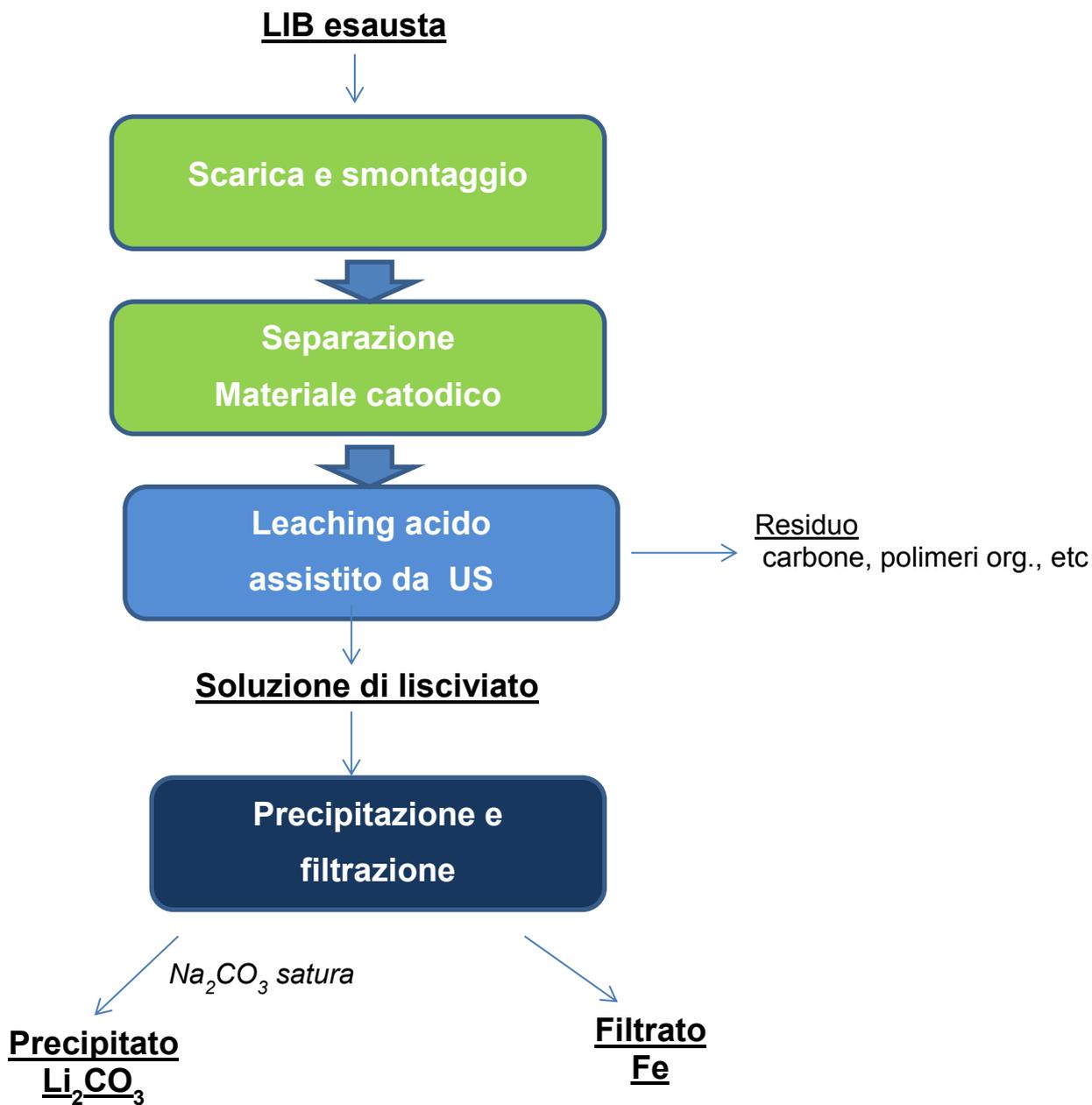


Figura 4. Schema del processo di trattamento proposto

Il secondo step è quello di lisciviazione acida, eventualmente assistito da ultrasuoni, secondo quanto verrà verificato nelle ulteriori prove sperimentali in programma.

Dopo lisciviazione acida, il litio viene recuperato per precipitazione, aggiungendo una soluzione satura di sodio carbonato alla soluzione proveniente dallo step di lisciviazione, il tutto a T prossima a 100°C; si recupera così circa l'80% di Li, il cui precipitato mostra generalmente elevata purezza.

A partire quindi da questo schema di processo proposto, dopo le lisciviazioni, verranno condotte prove di precipitazione del carbonato o citrato di litio dalla soluzione di lisciviato, mentre il ferro fosfato rimasto nella soluzione potrà essere recuperato, ad esempio per scopi agricoli.

Si dovranno infine trasferire i risultati così ottenuti ad un caso reale, quindi le prove verranno condotte con materiale catodico proveniente da batterie esauste per testare l'efficacia e la fattibilità tecnico economica del processo proposto.

4 Riferimenti bibliografici

1. Zeng, X., Li, J. , Singh, N. “Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review” , Critical Reviews in Environmental Science and Technology, (2014), 44, 10, 1129-1165
2. Hyung Sun Kim, Eun Jung Shin, “Re-synthesis and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Cathode Materials Recycled from Scrap Electrodes”, Bull. Korean Chem. Soc. 2013, Vol. 34, No. 3 851
3. “Test di cessione con acido acetico 0,5 M”. “Test di cessione con acqua satura di CO₂”. Delibera comitato interministeriale. Gazzetta Ufficiale 183, 8 august 1986 –7p.
4. UNI EN 12457-2:2004, “Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e di fanghi - Parte 2: Prova a singolo stadio, con un rapporto liquido/solido di 10 l/kg, per materiali con particelle di dimensioni minori di 4 mm (con o senza riduzione delle dimensioni)”
5. IRSA (1984): «Metodi analitici per i fanghi. Vol. 2 - Parametri tecnologici», Quad. Ist. Ric. Acque, 64.
6. Xu J., H.R. Thomas, Rob W. Francis , Ken R. Lum, Jingwei Wang , Bo Liang. “A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries”, Journal of Power Sources 177 (2008) 512–527
7. L. Li, J.Lu, Y. Ren, J. Power Sources, 218 (2012), 21-27
8. L. Li, J.B. Dunn, X.X. Zhang, J. Power Sources, 233 (2013), 180-189
9. Li I., Longyu Z., Xiaoxiao Z., Jun L., Renjie C., Feng W., Khalil A.”Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process”, (2014), Journal of Power Sources 262, 380-385
10. Fozia Anjum , Haq Nawaz Bhatti, Muhammad Afzal Ghauri, “Enhanced bioleaching of metals from black shale using ultrasonics”, Hydrometallurgy 100 (2010) 122–128

5 Abbreviazioni ed acronimi

LIBs Lithium Ion batteries

LFP litio ferro fosfato

RAEE rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche

LTMO Layered transition metal oxides