



Ricerca di Sistema elettrico

1.

Rapporto sugli aspetti ambientali rilevanti dei nuovi processi di tipo idrometallurgico per il recupero di materiali da batterie al litio a fine vita

Doina De Angelis

RAPPORTO SUGLI ASPETTI AMBIENTALI RILEVANTI DEI NUOVI PROCESSI DI TIPO IDROMETALLURGICO PER
IL RECUPERO DI MATERIALI DA BATTERIE AL LITIO A FINE VITA

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 BATTERIE AGLI IONI LITIO	6
2.1 CARATTERISTICHE	6
2.2 TOSSICITA' E IMPATTO AMBIENTALE DELLE BATTERIE AGLI IONI LITIO ESAUSTE.....	8
2.3 TECNOLOGIE DI TRATTAMENTO E RECUPERO.....	10
2.4 BENEFICI AMBIENTALI DEL RECUPERO	12
3 CONCLUSIONI.....	14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	15

Sommario

Le batterie al litio hanno conquistato un'importanza fondamentale nel campo dell'elettronica di consumo soppiantando le batterie tradizionali e rappresentano la nuova frontiera della mobilità elettrica grazie alle loro caratteristiche di capacità in termini di peso e volume rispetto alle batterie tradizionali, caratteristiche che rendono la tecnologia Litio-ione oltre che di primaria importanza nell'elettronica di consumo anche la principale candidata per l'utilizzo nella trazione elettrica.

Il numero sempre crescente di batterie agli ioni litio, dovuto alle loro caratteristiche di alta densità energetica, leggerezza, lunga durata di utilizzo e al continuo sviluppo con il raggiungimento degli obiettivi tecnici richiesti dal mercato, rende il riciclaggio di tali dispositivi una necessità legata sia agli aspetti ambientali che a quelli economici.

Viene qui analizzato tramite ricerca bibliografica, il potenziale impatto sull'ambiente e sulla salute della non corretta gestione delle batterie esauste come rifiuto con particolare riferimento a quelle agli ioni litio, considerando le varie componenti della batteria e i singoli composti presenti.

Inoltre considerando la necessità del recupero delle batterie e la sua fattibilità tecnico-economica, vengono riportate le caratteristiche principali delle diverse tecnologie di recupero attualmente disponibili, evidenziandone le differenze e i benefici ambientali.

1 Introduzione

Le batterie al litio hanno acquistato un'importanza fondamentale nel campo dell'elettronica di consumo soppiantando le batterie tradizionali e rappresentano la nuova frontiera della mobilità elettrica grazie alle loro caratteristiche di capacità in termini di peso e volume rispetto alle batterie tradizionali che rende la tecnologia Litio-ione oltre che di primaria importanza nell'elettronica di consumo anche come principale candidata per l'utilizzo nella trazione elettrica.

Il numero sempre crescente di batterie agli ioni litio, dovuto alle loro caratteristiche di alta densità energetica, leggerezza, lunga durata di utilizzo e al continuo sviluppo con il raggiungimento degli obiettivi tecnici richiesti dal mercato, rende il riciclaggio di tali dispositivi una necessità legata sia agli aspetti ambientali che a quelli economici.

Uno dei maggiori driver per la raccolta e il recupero è rappresentato dalla direttiva Europea 2006/66/CE, entrata in vigore il 26 settembre 2006 in tutti gli stati membri UE, che sancisce che tutte le pile ed accumulatori, indipendentemente dalla loro classificazione elettrochimica, devono essere raccolte per poi essere successivamente riciclate. In particolare entro il 2016 si deve raggiungere il 45% di raccolta dell'immesso sul mercato con un target di efficienza del 50% del processo di recupero.

I vantaggi della corretta gestione di tali rifiuti vanno considerati in termini di conservazione delle risorse primarie (metalli quali Co, Li, Ni, Cu) e prevenzione dell'emissione nell'ambiente di sostanze pericolose che compongono le diverse tipologie di batterie.

In base alla direttiva UE, il riciclaggio delle batterie viene definito come il "trattamento di pile e accumulatori per la produzione di prodotti che possono essere direttamente riutilizzati nella produzione di batterie o in altre applicazioni o processi" [1]. La definizione esclude quindi sia le possibilità di smaltimento che di recupero di energia. Poiché la "riparazione" e il riutilizzo delle batterie esauste è tecnicamente impossibile, l'unico modo di riciclaggio della batteria è il recupero dei materiali ad alto valore aggiunto e non solo, quindi non solo metalli.

Almeno un terzo dei costi di produzione di una batteria Li-ione è legato al costo dei materiali. Ciò è dovuto al fatto che tali batterie contengono elevate quantità di metalli di valore diverso che sono presenti sia in forma metallica che come composti metallici. Tra i componenti che vedono la presenza di elementi in forma metallica nella batteria vi sono: l'involucro, le lamine dell'elettrodo e componenti elettronici vari. Esempi di componenti presenti nei dispositivi e costituiti da metalli in forma di composti sono: materiali attivi degli elettrodi e i sali conduttori contenuti nell'elettrolita.

Attualmente i processi di riciclaggio mirano principalmente al recupero dei metalli, ma dovrebbero essere presi in considerazione anche i componenti organici della batteria, quali l'elettrolita e la plastica, in quanto il recupero supplementare di tali componenti può aiutare ad aumentare l'efficienza del processo di recupero; si tratta in pratica di seguire l'approccio integrato prodotto-centrico che consente il recupero di diversi materiali da uno stesso prodotto permettendo così la sostenibilità economica ed ambientale delle tecnologie di recupero a basso impatto ambientale.

Inoltre, poiché i diversi produttori vendono un tipo specifico di batterie è difficile specificare esattamente il contenuto dei diversi materiali in una miscela di scarto da LIBs. A titolo di esempio, si riporta qui una tabella (tab.1) presente in letteratura [2] stilata sulla base della caratterizzazione di varie schede tecniche di batterie da produttori diversi e dall'analisi di un tipico set di scarti da batterie esauste smontati a mano, le cui diverse componenti sono poi state separate e pesate.

Tabella 1: Contenuto medio dei diversi materiali in una batteria Li-Co

Battery component	Product data sheets (mass %)	Self-determined (mass %)
Casing	20-25	25
Cathode material (LiCoO ₂)	25-30	25
Anode material (graphite)	14-19	17
Electrolyte	10-15	10
Copper electrode foil	5-9	8
Aluminium electrode foil	5-7	5
Separator	-	4

Riguardo alla chimica dei materiali catodici, c'è da sottolineare come questa sia soggetta a continue modifiche volte al miglioramento delle prestazioni, quindi è importante per chi ricicla essere consapevole del fatto che i flussi di batterie, obiettivo del trattamento in arrivo oggi, sono almeno 3-4 anni più vecchie rispetto a quelle prodotte attualmente; ad esempio i maggiori sforzi di riciclaggio delle batterie finora si sono concentrati sul recupero di cobalto dal LiCoO₂, poiché sono le batterie più presenti nei flussi dei rifiuti. In realtà però, LiCoO₂ non è l'unico materiale catodico utilizzato nel campo commerciale, infatti attualmente LiCoO₂ risulta usato solo nel 37.2% delle batterie agli ioni litio immesse nel mercato; 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.), LiMn₂O₄, LiNiO₂ e infine LiFePO₄ (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.

Il recupero di materiali da batterie esauste è importante per l'ambiente ma è anche economicamente vantaggioso, infatti, ad esempio sulla base delle ipotesi che il contenuto di metalli presenti in una batteria come quella descritta nella tabella 1, possa essere completamente recuperato in forma metallica e che il contenuto di litio possa essere completamente recuperato nella forma di carbonato di litio, il valore monetario di 1 tonnellata di scarti di tale tipo è di circa US \$ 8500 (considerando il prezzo corrente delle materie prime aggiornato al 2012), di cui circa US \$ 7200 da attribuirsi al valore del cobalto. Ciò dimostra come le batterie siano uno dei prodotti utili per il recupero di materie prime secondarie come indica l'approccio basato sul modello dello "Urban Mining", ossia l'insieme delle azioni e delle tecnologie messe in atto per il recupero delle risorse prodotte dal catabolismo urbano (residui civili, industriali, agricoli, di recente o di vecchia produzione) in termini di materie prime seconde e di energia.

2 Batterie agli ioni Litio

2.1 Caratteristiche generali

Il fisico americano Gilbert N. Lewis costruì le prime batterie al litio nel 1912. Le prime pile non ricaricabili arrivarono sul mercato negli anni '70, mentre occorsero altri 20 anni di ricerche prima che la tecnologia fosse abbastanza sicura da essere immessa sul mercato. La richiesta sempre più pressante di batterie sempre più leggere e meno ingombranti ma con elevati valori di potenza disponibili, ha spinto i ricercatori all'uso del litio nella costruzione degli elettrodi delle batterie. Infatti il litio è il metallo più leggero e più elettropositivo, cioè assicura un elevato rapporto capacità disponibile/peso ed anche una tensione di cella molto più elevata rispetto alle altre tecnologie. Il progetto della batteria al litio fu sviluppato in modo sistematico dalla Sony in Giappone nel 1987 per poter alimentare le video camere introdotte sul mercato nel 1991.

Il problema da risolvere per la costruzione di una cella ricaricabile fu quello di trovare un modo per riportare il litio nella forma originaria; risultò fondamentale in tal senso l'idea di utilizzare composti

inorganici come materiali intercalanti. Questi composti hanno una struttura cristallina tale che è possibile intercalare e deintercalare ioni di litio al loro interno senza che questo provochi cambiamenti sostanziali nella struttura stessa. Con un processo di questo tipo una specie sotto forma di ioni positivi può essere inserita e rimossa dagli spazi interstiziali della struttura del componente ospite, creando dei legami labili. Gli accumulatori al litio rappresentano attualmente una delle fonti di energia autonoma con la maggiore densità di energia e con il minor impatto ambientale, non contenendo cadmio, piombo o mercurio. Una batteria litio/ioni è composta da sottili strati costituenti il catodo [3], il separatore e l'anodo, immersi in un elettrolita che permette il trasporto degli ioni litio. In una batteria litio/ioni il catodo è solitamente costituito da un ossido litiato di un metallo di transizione (LiTMO_2 con $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), che garantisce una struttura a strati o a tunnel dove gli ioni litio possono essere inseriti ed estratti facilmente. L'anodo è generalmente costituito da grafite allo stato litiato, in cui ogni atomo è legato ad altri tre in un piano composto di anelli esagonali fusi assieme e che grazie alla delocalizzazione della nuvola elettronica conduce l'elettricità. L'elettrolita è composto tipicamente da sali di litio, come l'esafluorofosfato di litio (LiPF_6), disciolti in una miscela di solventi organici (carbonato di dimetile e di etilene) e la membrana separatrice è costituita normalmente da polietilene o polipropilene (fig. 1).

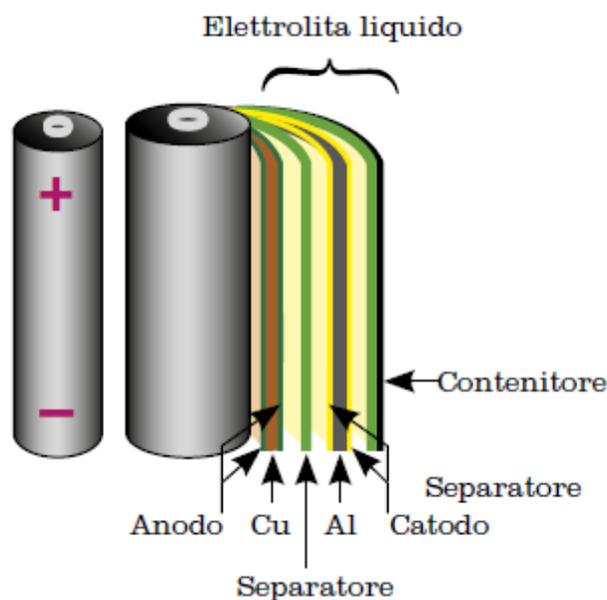


Figura 1. Struttura schematica di una batteria al litio

Negli elettroliti polimerici, l'elettrolita liquido viene fuso in una matrice polimerica ospitante per formare un gel, garantendo le medesime prestazioni dell'elettrolita liquido ma con un maggiore grado di sicurezza intrinseca. I collettori di corrente sono generalmente costituiti da metalli che non devono reagire con l'elettrolita e sono solitamente di rame per l'anodo e di alluminio per il catodo.

In tutte le batterie al litio, durante le reazioni di ossidoriduzione associate ai processi di carica e scarica, gli ioni litio migrano da un elettrodo all'altro reversibilmente. Quando la cella è completamente scarica, tutto il litio presente è contenuto nel catodo. Durante il processo di carica dell'accumulatore lo ione litio viene estratto dall'ossido metallico costituente il catodo e trasferito all'anodo, mentre gli elettroni migrano dal catodo all'anodo attraverso il circuito esterno e il metallo del catodo viene quindi ossidato. All'anodo, il processo di carica determina l'intrappolamento dello ione litio, che si riduce a litio nella matrice di grafite acquisendo gli elettroni provenienti dal circuito esterno. Durante la scarica, il litio intercalato nella matrice di grafite si ossida rilasciando all'esterno gli elettroni, mentre gli ioni litio migrano attraverso l'elettrolita al catodo, che viene ridotto. Durante il primo ciclo di carica, oltre al trasferimento degli ioni litio nella grafite,

si forma anche uno strato passivante tra elettrolita ed elettrodo negativo, denominato SEI (Solid-Electrolyte Interface) (fig.2), e composto da ossidi, idrossidi, carbonati e fluoruri. Questo strato è importante per le prestazioni delle batterie poiché influenza il numero di cicli, la capacità e la sicurezza.

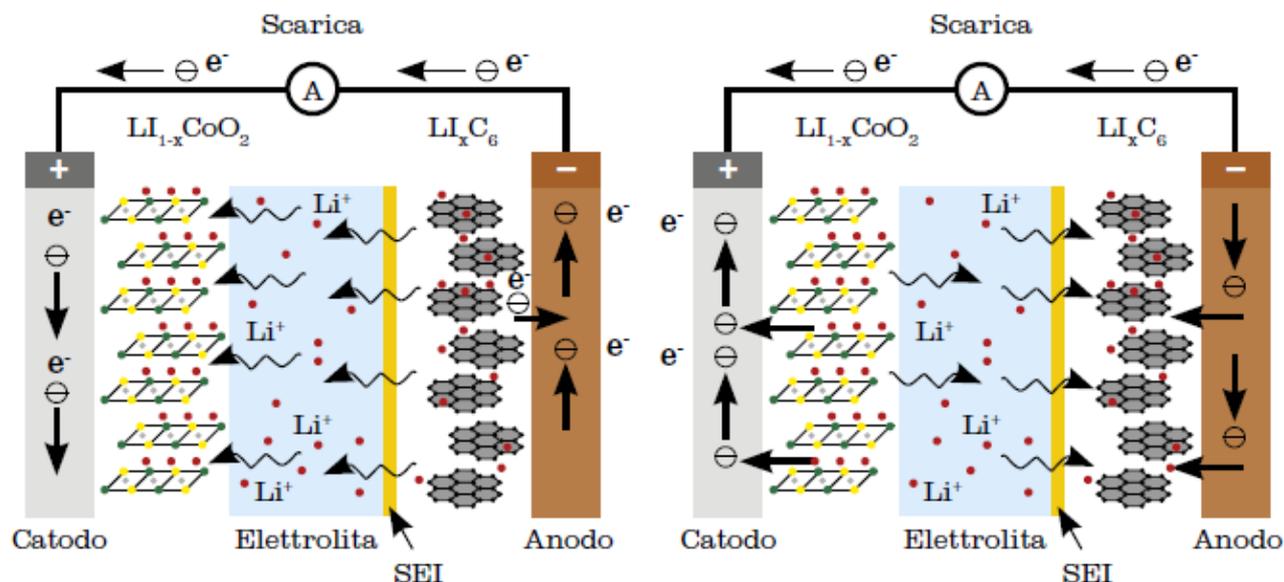


Figura 2. Processo di carica e scarica

2.2 Tossicità e Impatto ambientale delle batterie agli ioni litio esauste

In generale il mercato delle batterie “primarie” (o “non ricaricabili”) e “secondarie” (o “ricaricabili”, più propriamente definite “accumulatori”) può essere suddiviso in due gruppi principali: il settore “portatile”, nel quale le batterie generalmente pesano meno di 1 kg ed il settore “industriale e da autotrazione”, nel quale le batterie generalmente pesano più di 1 kg.

Considerando la grande diffusione delle diverse tipologie di batterie si comprende come queste rappresentino una fonte essenziale di energia per la nostra società: d’altro canto, proprio a causa della loro massiccia diffusione, al tempo stesso costituiscono un rischio ambientale qualora – a fine vita - vengano smaltite in maniera non rispettosa dell’ambiente.

La problematica dello smaltimento improprio di batterie e accumulatori nel flusso dei Rifiuti Solidi Urbani (RSU) non riguarda tuttavia né il segmento “industriale” né il segmento “da autotrazione” in quanto, in relazione all’elevato valore del materiale in esse contenuto e per l’esistenza di validi strumenti legislativi e di modelli organizzativi ormai collaudati, si può ritenere che il prodotto esausto affluisca alla raccolta differenziata pressoché al 100%.

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.

In relazione ai dati disponibili degli effetti che hanno vari tipi di batterie (Pb – acido, Ni – Cd, NiMH, Li – polimero, Li – ion, Ni – Zn) sulla salute a breve termine in caso di esposizione, sulla salute a lungo termine in

caso di esposizione e sull'ambiente, quelli al litio hanno un impatto minore. 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 H_2). Il litio è corrosivo e deve essere maneggiato con cura evitando il contatto con la pelle. Il litio è considerato leggermente tossico. Il suo impiego nelle batterie è dovuto alla bassa densità, buona conducibilità elettrica e semplicità di riciclaggio. Molti dei problemi delle vecchie generazioni di batterie al piombo (scarsa densità energetica e problemi di riciclaggio) o al nichel (elevate temperature di funzionamento) sono stati risolti grazie all'impiego di questo elemento.

A causa della sua elevata reattività il litio non è presente in natura nella sua forma pura. Anche se esistono più di 200 minerali contenenti litio, solo circa 25, contenenti almeno il 2% di ossido di litio (Li_2O), possono essere impiegati come fonte di approvvigionamento. Tra questi, solo quattro sono presenti in quantità sufficienti da giustificare l'estrazione per usi industriali. Il processo necessario per ottenere il litio a partire dai minerali è estremamente energivoro: i processi di estrazione sono complicati, lunghi e costosi (estrazione da salamoie a profondità tra 100 e 1000 m, evaporazione in vasche molto estese, eliminazione di altri metalli alcalini e alcalino-terrosi, l'intero processo può arrivare a durare fino a 2 anni)

Nonostante gli aspetti negativi legati all'estrazione primaria del litio sopra menzionati, attualmente non vi è quasi nessun programma per il riciclo del litio, anche se negli Stati Uniti ed in Giappone si è da poco iniziato a recuperare le batterie esauste.

Oltre al litio, altri composti pericolosi relativi alle batterie di questo tipo sono i sali che costituiscono l'elettrolita (miscela fra un solvente organico e un sale di litio), il quale è tossico e infiammabile. Il solvente contiene $LiPF_6$ (litio esafluorofosfato), $LiClO_4$ (litio perclorato) e $LiBF_4$ (litio tetrafluoroborato). Una esposizione a questo elettrolita nel breve periodo può causare effetti negativi sulla pelle, o all'intestino se ingerito.

Un recente studio italiano [4] si è occupato della caratterizzazione delle più comuni tipologie di batterie ricaricabili (Ni-Cd, Ni-MH, ioni-Li) afferenti all'impianto di stoccaggio e trattamento della città di Modena attraverso la determinazione del contenuto metallico; inoltre sono stati effettuati tests di cessione secondo la normativa europea (EN - 12457-2), 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; infine è stata determinata la perdita in peso delle batterie, a $105^\circ C$ fino a peso costante, allo scopo di determinare la presenza di umidità e sostanze volatili. I risultati ottenuti dimostrano come le stesse siano ricche di metalli e nel caso delle batterie al litio si può stimare che da 1 Kg di batterie esauste miste si possono recuperare circa 250 g Co, Ni 110 g, 31 g di Li e 120 g Cu; c'è anche una percentuale significativa di composti non metallici che può essere attribuita principalmente alla presenza di anodo di grafite e altri materiali, come carbonati e polimeri utilizzati in questo tipo di batterie.

La perdita in peso di tali batterie è di circa il 4% che va attribuito alla presenza di composti volatili nell'elettrolita (solventi organici più o meno persistenti).

Per quanto concerne i test di cessione si è riscontrato un basso contenuto di metalli di transizione nella soluzione acquosa; ad eccezione di Al e Fe, le concentrazioni di tutti i metalli sono rimasti al di sotto di 1 mg/kg, nel caso del Li però queste arrivano a 1000 mg/kg, quando viene posto a lisciviare un campione sottoposto a triturazione (particelle da 1-3 mm). Le soluzioni ottenute inoltre, risultano molto basiche e presentano una conducibilità (4-11 mS/cm) che può attribuirsi alla dissoluzione dell'elettrolita; nel caso delle batterie al Li questo è presente come sali di litio.

In conclusione, la presenza 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. Gli inquinanti presenti se rilasciati possono avere un impatto negativo sulla qualità ambientale e sulla salute umana, in particolare nelle regioni del mondo che mancano di una appropriata regolamentazione e di valide infrastrutture per la raccolta dei rifiuti solidi, la loro cernita e riciclaggio [5].

2.3 Tecnologie di trattamento e recupero

Il recupero delle batterie al litio è diventato sempre più importante a causa della necessità di uno smaltimento sicuro che può diventare un problema serio a causa della presenza di elementi o composti infiammabili e tossici e, allo stesso tempo, anche a causa dei benefici economici che possono ottenersi dal recupero dei metalli presenti (Co, Li, Mn e Ni) o loro composti [6].

In generale, da un punto di vista tecnologico il riciclo delle batterie così come di ogni altro rifiuto elettrico ed elettronico (RAEE) può essere suddiviso in tre fasi principali [7]:

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.

2.3.1 Processi pirometallurgici

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.

I processi pirometallurgici comportano infine un enorme dispendio energetico necessario per il raggiungimento di elevate temperature di processo (oltre 1000 °C).

2.3.2 Processi idrometallurgici

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:

- precipitazione/cristallizzazione;
- scambio ionico;
- estrazione con solvente;
- elettrodeposizione.

Di seguito è riportata una breve descrizione delle singole operazioni.

In particolare l'estrazione con solvente, o estrazione liquido-liquido, è un processo mediante il quale una sostanza (nel nostro caso lo ione metallico) è trasferita da una fase liquida ad un'altra con essa immiscibile. Solitamente le due fasi sono rispettivamente acquosa e organica. Per realizzare questa operazione viene utilizzato un estraente, cioè una molecola avente proprietà complessanti che, reagendo secondo vari meccanismi con una sostanza disciolta nella fase acquosa, è in grado di estrarla. Nonostante con questa

tecnica si siano raggiunti risultati interessanti a livello di ricerca, l'efficienza dell'estrazione liquido-liquido dipende dall'instaurarsi di reazioni di equilibrio che non sempre garantiscono un'elevata efficienza del processo; inoltre tale tecnica prevede l'impiego di agenti chimici tipicamente caratterizzati da costo e impatto ambientale elevati.

Di minore impatto ambientale è la tecnica della precipitazione frazionata che prevede operazioni più semplici, reattivi meno costosi e meno persistenti ed inoltre può dare elevate rese e purezza dei metalli ottenuti, se usato come step finale di purificazione.

Lo scambio ionico che usa resine in cui sono intrappolati o inglobati ioni disponibili per lo scambio con quelli di interesse presenti in soluzione, è un processo discontinuo e richiede l'utilizzo di apparati con volumi considerevoli.

In elettrochimica, con il termine di raffinazione elettrolitica si intende il processo di elettrodeposizione dei metalli allo scopo di allontanare le impurezze in esso presenti; durante tale processo ad esempio, 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 sul catodo, mentre le impurezze precipitano sotto forma di fanghi anodici oppure rimangono in soluzione. I processi di recupero elettrochimico hanno numerosi vantaggi rispetto ai precedenti, la purezza dei metalli ottenuti è molto elevata visto che non vi è aggiunta di alcun reagente in soluzione, il problema è il consumo elevato di elettricità che è necessario per l'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

2.3.3 Processi biometallurgici

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.

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 rifiuti 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.

Per quanto riguarda in particolare il recupero di materiali dalle batterie al Li, come si è già detto le batterie hanno una composizione chimica complessa. Ogni tipo di batteria ha la sua propria formulazione e risposta alle esigenze del mercato, e le nuove batterie comportano una maggiore complessità e un valore più basso del costo.

Esistono a livello industriale esempi di processi sia pirometallurgici che idrometallurgici quali Umicore, Recupyl Battery Solutions, e ToxCO. Spesso i processi di riciclo applicati combinano step di tipo piro- e idrometallurgico e spesso vedono step integrati di pretrattamento quali pirolisi e trattamento meccanico quali la frantumazione e separazione. Come già detto, la catena di riciclaggio per le batterie al litio esauste deve cominciare con la scarica delle stesse allo scopo di prevenire fenomeni di corto-circuito e auto-combustione [8]. Facendo riferimento ai processi in uso a livello industriale, questi sono principalmente processi combinati di tipo: meccanico-idrometallurgico e piro-idrometallurgico (fig.3).

Nei processi di tipo meccanico-idrometallurgico le batterie di diversa composizione vengono smantellate e quindi sottoposte a triturazione che genera tre frazioni: fluff (plastica e carta), metalli (Cu, Al, Fe) e la "massa nera" (per lo più anodo grafite e i materiali attivi del catodo (Co, Ni, Al-, Mn, Li oxides)). Una criticità relativa alla triturazione della batteria è il rischio di esplosione, incendio e il rilascio di pericolosi composti organici volatili composti (VOC). L'azienda ToxCO (Canada) applica un processo criogenico per congelare e quindi immobilizzare i VOC, anche se questo è molto dispendioso energeticamente, mentre la Recupyl (Francia) utilizza gas inerti e CO₂ per irrigare il tritratore e prevenire eventuali incendi.

Le frazioni così ottenute vengono poi inviate a diversi processi: fluff in discarica, i metalli quali Cu, Al, Fe vengono recuperati per fusione, e la "massa nera" vede la rimozione della grafite per incenerimento, quindi i metalli contenuti vengono estratti per via idrometallurgica come sali.

Il percorso piro-idrometallurgico è quello seguito nello stabilimento di Umicore in Belgio [9-10], questo processo invia direttamente in una fornace a ultra-alta temperatura (UHT), senza alcun pre-trattamento (ad eccezione per lo smantellamento di batterie di grandi dimensioni). Abbiamo anche qui la produzione di tre diverse frazioni in uscita: lega di metalli Co, Ni, Cu, Fe, scorie contenenti Al, Li, Mn, REE, emissioni di gas e polveri, fumi. Sono le batterie stesse che alimentano la fusione, infatti alcuni dei composti sono combustibili e portano la temperatura a valori tali che, in combinazione con un opportuno sistema di lavaggio e scrubber, assicurano che né COV, né diossine vengano emesse in atmosfera.

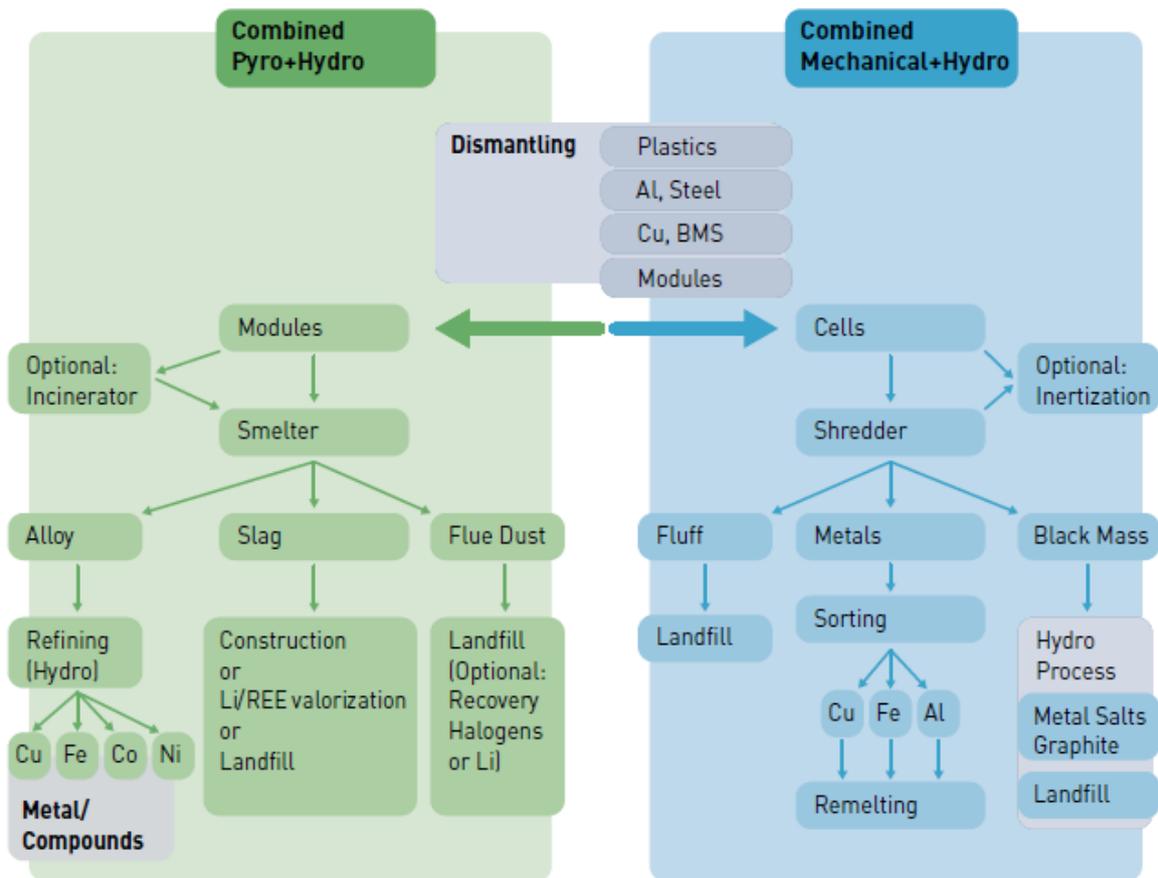


Figura 3. Panoramica dei processi di recupero delle batterie al Li di diversa composizione.

Successivamente, la lega prodotta viene ulteriormente trattata e sottoposta a purificazione mediante un processo idrometallurgico a produrre materiale contenente Ni o Co utile per la produzione di nuove batterie. Per quanto concerne la frazione delle scorie questa viene generalmente riciclata come materiale per l'edilizia; il Li come già detto non viene recuperato perché il processo non sarebbe economicamente vantaggioso.

Infatti, lo svantaggio più rilevante dei processi di tipo pirometallurgico, a parte le doverose considerazioni ambientali, è il fatto che il litio non viene recuperato così come tutte le altre componenti diverse da Ni e Co; è necessario quindi sviluppare anche a livello industriale un'alternativa alla pirometallurgia o anche un processo combinato che tenga in considerazione le tecniche idrometallurgiche e un appropriato step di pretrattamento che permetta di avviare al recupero il maggior numero di componenti.

2.4 Benefici ambientali del recupero delle batterie al litio

I benefici ambientali derivanti dall'appropriato riciclaggio delle batterie sono numerosi e vedono non solo la prevenzione delle emissioni di materiali pericolosi nell'ambiente, ma anche la conservazione delle risorse con riduzione dei consumi di metalli primari; quest'ultimo punto però vede l'entità del beneficio variare a seconda del metallo considerato e dei processi utilizzati. Ad esempio, il riciclaggio delle batterie che contengono solo metalli non rari (Fe, Mn, ecc) potrebbe effettivamente essere più dannoso delle sintesi di batterie da metallo vergine. In questi casi, una valutazione critica dal punto di vista del ciclo di vita (LCA) è essenziale per determinare se altri metodi di smaltimento sono più vantaggiosi del riciclaggio. Nelle zone in cui lo smaltimento in discarica delle batterie non è consentito, come ad esempio l'UE, il "down cycling" di batterie esauste come materiale da costruzione può essere una soluzione opportuna.

In generale, comunque studi di LCA hanno mostrato impatti positivi del recupero di batterie con le più appropriate tecnologie, incluso una riduzione delle emissioni di CO₂ derivante dal riutilizzo di Ni e Co recuperati piuttosto che i corrispettivi metalli primari. Infatti, l'uso delle risorse, quantificato come energia cumulativa estratta dall'ambiente naturale (CEENE), è stato dimostrato essere inferiore del 51% per il catodo di una batteria al litio prodotto partendo da Co e Ni riciclati (scenario A), rispetto alla produzione partendo da materiale primario (scenario B). I risparmi più consistenti sono relativi alle risorse fossili, energia nucleare e risorse idriche (Figura 4).

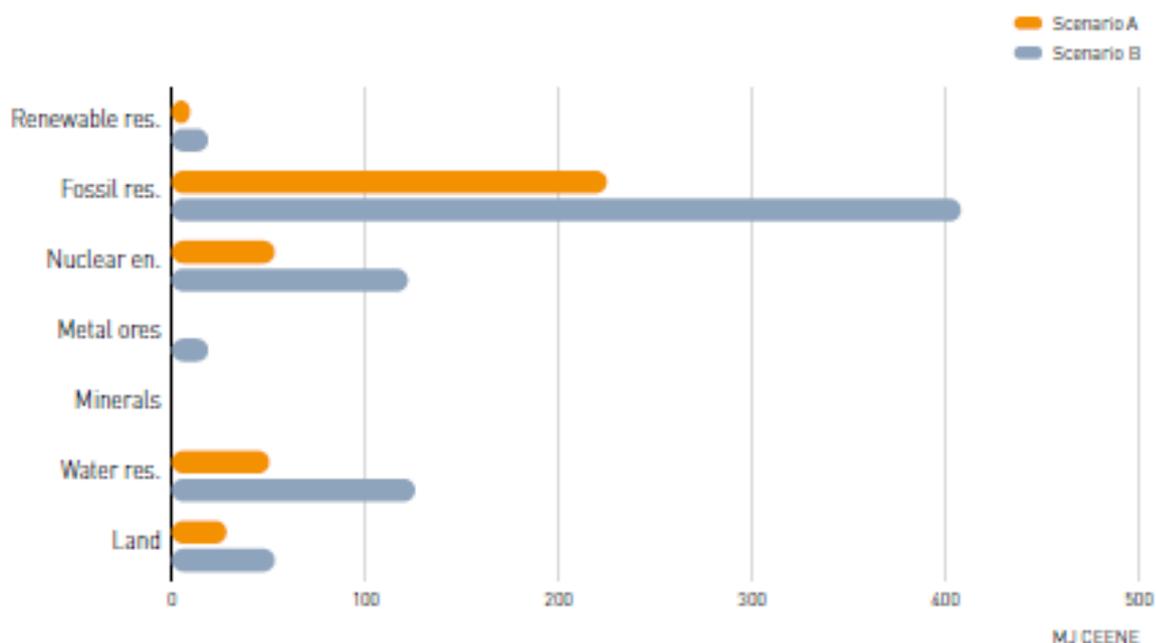


Figura 4. Dipendenza sulle diverse categorie di risorse naturali per materiale riciclato (A) e primario (B) necessario a fornire il Ni e Co utili per produrre un catodo di batterie agli ioni litio [8].

Un altro esempio del vantaggio derivante dalla sostituzione del nichel vergine con metallo riciclato, riguarda uno studio LCA [8] la cui conclusione affermava che un veicolo HEV fornito di batteria NiMH ha un maggiore potenziale di acidificazione (AP, Acidification Potential) rispetto a un veicolo convenzionale, ed è pertanto maggiormente soggetto ad usura; tuttavia è stato anche dimostrato che il potenziale di acidificazione di un veicolo HEV può essere in gran parte neutralizzato se le batterie sono raccolte e riciclate in modo efficiente.

Proprio allo scopo di affrontare queste criticità, la Commissione Europea ha istituito la direttiva sulle batterie (BD) più avanzata nel mondo che riflette una maggiore consapevolezza e attenzione verso l'ambiente. La stessa fissa chiari obiettivi di raccolta e recupero, che non distinguono però tra batterie primarie e batterie secondarie, così che alcuni paesi hanno raggiunto già il target richiesto con le sole batterie primarie, senza quindi alzare di molto il tasso di recupero di quelle secondarie. Gli obiettivi della direttiva BD prevedevano un 25% di raccolta entro il 2012 e un aumento al 45% entro il 2016. Altre direttive europee rilevanti che incentivano il recupero di batterie sono quella sui RAEE e sui veicoli a fine ciclo di vita, la ELV e al tempo stesso ne evidenziano gli usi più comuni nell'elettronica e nell'immediato futuro, nella mobilità sostenibile laddove l'inquinamento atmosferico dovuto all'utilizzo dei veicoli a combustione interna, l'aumento dei costi del petrolio e anche la sua esauribilità, rendono necessaria la sostituzione dei veicoli tradizionali con auto ad alimentazione elettrica.

Riguardo a tale settore, l'eventuale aumento dell'uso di veicoli elettrici pone la questione se ci sono risorse sufficienti per questi nuovi prodotti. Il litio è un elemento importante in questo senso poiché necessario alla produzione delle batterie in uso per tale tecnologia. Un recente studio condotto da Fraunhofer ISI (UE,

2010) mostra che se le auto di nuova immatricolazione fossero al 50 % di tipo elettrico, solo circa il 20% delle risorse globali di litio note al momento verrebbero utilizzate entro il 2050 [8]. Questo scenario considera l'impiego di materiali riciclati (litio secondario) e la domanda di litio considera anche altre applicazioni. Anche se la penetrazione sul mercato dei nuovi veicoli raggiungesse l'85%, la risorsa litio non sarebbe esaurita entro il 2050, ma le risorse attuali che possono essere recuperate tramite le tecnologie disponibili si esaurirebbero per quella data. Pertanto, anche se nelle condizioni odierne il riciclaggio delle batterie al litio non è attrattivo economicamente, e solo una maggiore penetrazione di sistemi di accumulo litio/ioni di maggiori dimensioni potrà portare a maggiori ritorni economici, è comunque importante lo sviluppo di tecnologie di recupero. Infatti, nonostante un'analisi economica preliminare di breve termine suggerisca che il valore dei sali di litio e degli altri componenti costituenti la batteria sono troppo bassi per compensare i costi di trasporto e di processamento delle batterie esaurite, tuttavia la valutazione deve essere fatta tenendo conto di una prospettiva di medio-lungo termine e, dunque, diversi progetti recentemente sono stati avviati nella UE per affrontare il riciclaggio delle batterie contenenti litio anche per il settore automobilistico.

3 Conclusioni

Lo studio della letteratura al momento presente sugli impatti ambientali dovuti ad un non corretto smaltimento delle batterie al litio esauste, sottolinea l'importanza del loro recupero, che consente di ottenere non solo benefici economici per il recupero di importanti materiali critici, ma anche benefici ambientali in termini di conservazione delle risorse e prevenzione dell'inquinamento.

Nelle batterie al litio, oltre a questo metallo che ha una pericolosa reattività con l'aria, in quanto reagisce con l'ossigeno generando prodotti tossici, e può esplodere a contatto con l'acqua, sono presenti altri composti pericolosi quali i sali che costituiscono l'elettrolita (miscela fra un solvente organico e un sale di litio), che sono tossici e infiammabili. Un'esposizione a questo tipo di elettrolita nel breve periodo può causare effetti negativi sulla pelle, o all'intestino se ingerito, inoltre lo stesso può diffondere nell'ambiente se le batterie non sono propriamente stoccate, dando luogo a fenomeni di accumulo e di ingresso nella catena alimentare.

I risultati di diversi studi presenti in letteratura confermano come le batterie al litio ricaricabili siano potenziali fonti di inquinamento e quindi pericolose per l'ambiente, il loro recupero diviene quindi essenziale.

Tra le diverse tipologie di processo per il trattamento di batterie al litio a fine vita, la più opportuna sembra essere l'idrometallurgia; infatti, confrontando quest'ultima tipologia di processo con la pirometallurgia e la biometallurgia, si rileva come la processistica idrometallurgica sia più esatta flessibile, selettiva e 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.

4 Riferimenti bibliografici

1. T. Georgi-Maschler, B. Friedrich, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz "Development of a recycling process for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources* 207 (2012) 173– 182
2. I. Vassura, L. Morselli, E. Bernardi, F. Passarini, "Chemical characterisation of spent rechargeable batteries", *Waste Management* 29 (2009) 2332–2335
3. Ricerca sul Sistema Energetico – RSE. "L'accumulo di energia elettrica", 2011
4. M. Masi, C. Cristiani, G. Dotelli, et al. "Progetto e-Wastelab, Report Finale" (REMEDI, POLIMI, STENA), gen. 2012

5. D. Hsing P. Kang, M. Chen, O. A. Ogunseitan, "Potential Environmental and Human Health Impacts of Rechargeable Lithium Batteries in Electronic Waste" *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 5495–5503
6. J. Xua, H.R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, B. Liang, "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries", *Journal of Power Sources* 177 (2008) 512–527
7. J. Cui and L. Zhang, "Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review", *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 228 – 256.
8. UNEP 2013, "Metal Recycling – Opportunities, Limits, Infrastructure"
9. D. Cheret, S. Santen, Battery Recycling, 2007. Google Patents.
10. F. Tedjar, J.-C. Foudraz, Method for the Mixed Recycling of Lithium-Based Anode Batteries and Cells, 2010. Google Patents.

5 Abbreviazioni ed acronimi

LCA	Life Cycle Assessment (Valutazione del Ciclo di Vita)
CEENE	Cumulative Exergy Extraction from Natural Environment
AP	Acidification Potential
RAEE	Rifiuti da Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche
ELV	End of Life Vehicles
LIBs	Lithium-ion batteries
SEI	Solid-Electrolyte Interface
VOC	composti organici volatili composti
REE	Rare Earth Elements
HEV	hybrid electric vehicles
LTMO	Layered transition metal oxides