



Ricerca di Sistema elettrico

## Progettazione di massima per un impianto pilota per il riciclo di batterie al litio-ione eco-sostenibile e innovativo

Maria Rita Mancini

PROGETTAZIONE DI MASSIMA PER UN IMPIANTO PILOTA PER IL RICICLO DI BATTERIE AL LITIO-IONE ECO-SOSTENIBILE E INNOVATIVO

Maria Rita Mancini, (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Recupero di componenti da batterie al litio-ione esauste con cobaltite di litio: processo eco-sostenibile e innovativo

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 COMPONENTI DELLA CELLA.....	6
1.2 FASI DELLA CELLA AL LITIO.....	6
1.3 TIPOLOGIE PRINCIPALI DI BATTERIE AL LITIO.....	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 PROGETTAZIONE DI MASSIMA UN IMPIANTO PILOTA PER L'OPERAZIONE DI SEPARAZIONE E RECUPERO DEI MATERIALI.....	9
2.1.1 <i>Operazione di separazione mediante solvatazione semplice</i> .....	9
2.1.2 <i>Operazione di filtrazione: recupero del materiale catodico/anodico e del legante</i> .....	10
2.1.3 <i>Valutazione dei costi energetici per il recupero del collettore catodico</i> .....	10
2.1.4 <i>Valutazione dei costi energetici per il recupero del collettore anodico</i> .....	11
2.1.5 <i>Valutazione del processo di Filtrazione a caldo per il recupero del materiale catodico/anodico e del legante PVDF</i> .....	12
2.1.6 <i>Recupero del legante dalla miscela di solventi (input, output)</i> .....	13
2.1.7 <i>Operazione di separazione mediante solvatazione e sonicazione</i> .....	13
2.2 SCHEMA INNOVATIVO PROPOSTO PER L'OPERAZIONE DI SEPARAZIONE PER IL PROCESSO DI RECUPERO DIRETTO DEI MATERIALI....	14
2.2.1 <i>Valutazione del processo di sonicazione</i> .....	15
2.2.2 <i>Valutazione del processo di recupero del materiale catodico/anodico e dal legante PVDF dopo il processo di Sonicazione</i> .....	15
2.3 ANALISI DI FATTIBILITÀ ECONOMICA.....	16
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	22

## Sommario

Il lavoro di ricerca svolto ha riguardato la progettazione di massima di un processo non distruttivo di recupero eco-sostenibile di materiali da batteria al litio secondaria esausta nel rispetto dei principi della Green Chemistry.

Particolare attenzione è posta all'operazione di separazione dei materiali che compongono i nastri elettrodici mediante un processo chimico di solvatazione e fisico di sonicazione.

L'analisi è stata condotta sul materiale ottenuto dall'apertura di una batteria al litio commerciale tipo Sony 18650.

La progettazione di massima del progetto ha riguardato inizialmente la valutazione dei parametri quali tempo, temperatura, reagenti, per il recupero efficace dei componenti delle batterie al litio. Inoltre sono stati stimati i consumi energetici relativi ai due processi considerati di separazione fisico e chimico.

I risultati dall'analisi di fattibilità tecnica, relativi al metodo di solvatazione sono buoni se confrontati con i dati di letteratura, soprattutto considerando che essi si riferiscono a processi di solvatazioni che utilizzano solventi organici tradizionali.

Un ottimo risultato è stato ottenuto sull'attività di separazione del materiale attivo dai collettori metallici, via fisica con gli ultrasuoni, utilizzando come mezzo di propagazione delle onde acustiche l'acqua distillata per pochi minuti ottenendo così il superamento di alcune criticità emerse nei precedenti studi. Infatti, il distacco del materiale dai collettori metallici con il metodo fisico degli ultrasuoni ha sempre implicato un diverso grado di frantumazione anche del collettore metallico Al/Cu con conseguente inquinamento di del materiale attivo.

I buoni risultati ottenuti, con il metodo di separazione fisica, ci hanno portato a rivedere l'operazione di separazione con il metodo chimico di solvatazione del legante, introducendo nel processo prima della solvatazione, una fase di sonicazione in acqua a temperatura ambiente dei nastri per il recupero dei collettori metallici Al/Cu.

Il vantaggio di questo metodo è triplice; il primo consiste nel poter ridurre la quantità di solvente utile per disciogliere il legante, il secondo, consiste nel poter ridurre la quantità di calore necessario per portare la soluzione alla temperatura di 112°C. Il terzo vantaggio si ottiene dalla riduzione del tempo di reazione poiché durante il processo di solvatazione/estrazione è possibile applicare un'agitazione più energetica ed efficace (non ci sono problemi di rottura e frammentazione del collettore metallico) aumentando così la cinetica della reazione.

Si è affrontato il problema della fattibilità economica e dell'eventuale convenienza del recupero di materiali da batterie ione-litio esauste, tema che sarà di fondamentale importanza soprattutto negli anni futuri, considerando il loro crescente utilizzo nel mercato tecnologico e automobilistico.

Per quanto riguarda il processo di recupero proposto in cui sono recuperati i materiali tal quali, sarebbe interessante in previsione di uno scale-up semi industriale, eseguire l'analisi costo-beneficio specifica per il nostro processo per capire quantitativamente anche l'efficacia economica. Comunque, qualche considerazione qualitativa importante può essere fatta. I consumi elettrici sono relativamente bassi poiché le apparecchiature durante tutto il processo, in accordo con le linee guida dettate dalla "green chemistry" lavorano a basse temperature (max 115°C), favorendo una alimentazione da fonti rinnovabili.

L'utilizzo del solvente eco-sostenibile è una voce di costo importante ma si è stimato mediamente un recupero del 70-90% dello stesso.

A tale proposito in letteratura ci sono lavori in cui sono proposti leganti che sono solubili in acqua.

In quest'ottica il processo di recupero proposto dall'ENEA, potendo utilizzare come solvente solo acqua distillata, presenterebbe indubbi vantaggi economici e di sostenibilità ambientale

## 1 Introduzione

Tra i diversi tipi di accumulatori elettrochimici, le batterie ricaricabili agli ioni litio (LIBs, acronimo dell'inglese Li-Ion Battery) oggi in uso in una vasta gamma di applicazioni elettroniche e di telefonia mobile, sembrano in grado di svolgere un ruolo chiave anche nel settore dei trasporti e nelle reti elettriche.

L'ampia diffusione di batterie LIBs è dovuta 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. Per queste ragioni le LIBs stanno sostituendo le batterie Ni-Cd e Ni-MH come fonte di energia rapidamente ricaricabili per mezzo della rete elettrica[1,2].

Il loro crescente utilizzo, insieme alla maggiore capacità energetica immagazzinata, rende il riciclo delle LIBs sempre più necessario poiché il loro smaltimento senza alcun trattamento, è reso critico dalla presenza di elementi e composti tossici e/o infiammabili che possono creare problemi all'uomo e all'ambiente [3,4].

Nondimeno, anche il riciclo delle batterie litio-ioni è un'attività complessa in cui sono da valutare e gestire molteplici rischi, che vanno dalla presenza di metalli a potenziale attività cancerogena, alla presenza di vapori tossici (ad esempio acido fluoridrico), che possono essere causa d'incendi ed esplosioni ove il riciclo non è adeguatamente gestito [5].

Comunque dal riciclaggio delle LIBs si potrebbero trarre numerosi benefici economici dovuti al recupero di metalli quali Co e Ni d'importanza strategica permettendo così di ridurre la dipendenza del Paese rispetto alle fonti di approvvigionamento estere [6,7]. Inoltre il riciclo delle batterie ha un elevato potenziale di risparmio energetico a causa della minore quantità di energia richiesta per la produzione secondaria rispetto a quella primaria, poiché la prima non include il processo di estrazione di materie prime dalle cave.

Molte dell'attività industriale di recupero ad oggi, sono affidate a infrastrutture che già riciclavano altri tipi di batterie come la Umicore in Belgio e la multinazionale Toxco in USA/Canada [8]. I due processi industriali non sembrano però puntare tanto al recupero del litio quanto piuttosto ai soli metalli quali il Ni e Co, presenti in quantità differenti nelle LIBs.

Tuttavia, anche il litio è da considerare un metallo ad alto valore aggiunto, anche se la scarsità dei giacimenti di sali di litio è un punto ancora molto controverso e oggetto di forti dibattiti fra gli esperti.

In ogni caso, vi è da osservare la rilevanza geostrategica dei giacimenti di sali o minerali di litio che sono concentrati per circa il 70 % in America meridionale e, più precisamente nel cosiddetto "triangolo del litio", che comprende Argentina, Bolivia e Cile. Questa concentrazione geografica potrebbe nel futuro influenzare il costo del litio e creare i presupposti per una nuova dipendenza energetica dei Paesi industrializzati dell'occidente.

Negli ultimi dieci anni sono stati studiati, a livello di ricerca, molteplici processi che prevedono il recupero del litio e degli altri metalli (Co, Mn e Ni) dalle batterie al litio ione esauste, [9-13]. La ricerca in questo settore si è finora occupata però solo marginalmente di sviluppare tecnologie e processi di recupero compatibili con l'ambiente secondo linee guida proprie della "Green Chemistry".

Con l'obiettivo di promuovere un processo di recupero in cui le singole operazioni sono rispettose delle linee guida della Green Chemistry, abbiamo sviluppato ed esaminato la fattibilità tecnica ed in parte quella economica e ambientale del processo di recupero da noi proposto in cui i componenti principali delle batterie LIBs (*materiale catodico e anodico, legante, elettrolita, supporti metallici e polimerici*) sono separati e recuperati.

Il recupero dei materiali dalle batterie Li-ione si basa su una serie di operazioni preliminari comuni a tutti i processi di recupero attualmente proposti o in fase di sviluppo industriale. Prima di entrare nel dettaglio delle diverse fasi dell'attività svolta, è opportuno fornire una breve descrizione della chimica di base della cella agli ioni litio e dei singoli componenti.

### 1.1 Componenti della cella

Le Batterie litio ione sono composte da una serie di celle che producono elettricità. Ciascuna cella ha tre componenti essenziali: un elettrodo positivo (catodo), un elettrodo negativo (anodo) e l'elettrolita come è mostrato in Figura 1.

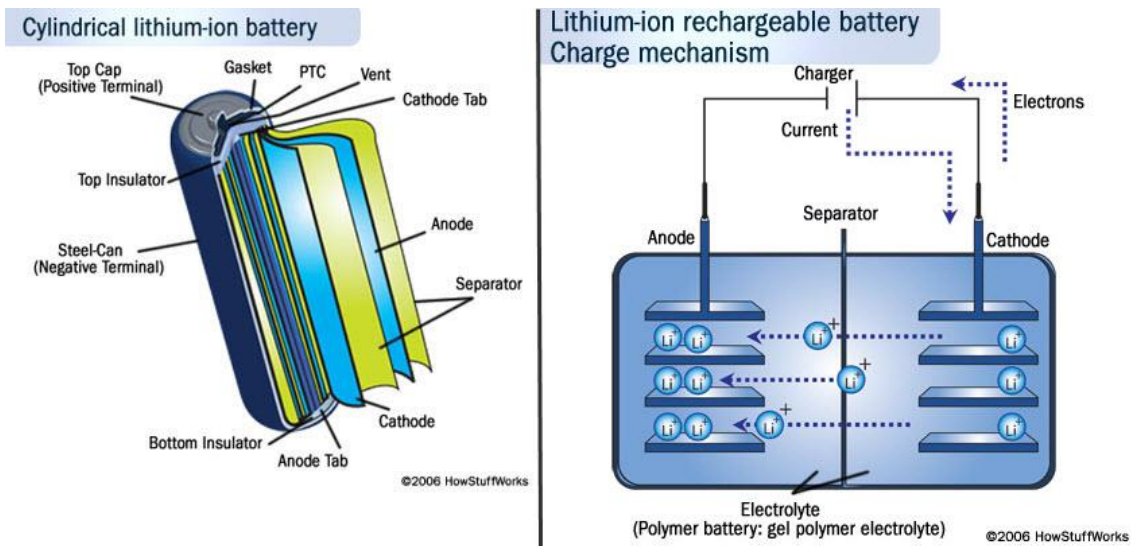


Figura 1. Struttura e schema del processo di carica e scarica di una batteria litio-ione

### 1.2 Fasi della cella al litio

Durante la carica di una batteria litio ioni, il processo elettrochimico prevede il trasferimento reversibile degli ioni litio dall'ossido di litio (catodo) alla grafite (anodo), e viceversa durante il processo di scarica.

Le principali differenze tra una cella ottimizzata per l'alta densità di energia (per applicazione in un veicolo elettrico puro (EV)), ed una ottimizzata per l'alta potenza, (per applicazione in un veicolo elettrico ibrido (HEV)), sono le dimensioni della cella e la quantità dei vari materiali contenuti in essa.

### 1.3 Tipologie principali di batterie al litio

- **Litio-Ferro-Fosfato:** ha una stabilità termica maggiore rispetto agli altri, ha una vita ciclica alta(2000-3000cicli). Ideale per sistemi di accumulo (storage) da rinnovabili (fotovoltaico, ecc.)
- **Litio-Cobalto:** è il tipo di catodo più diffuso e utilizzato, è usato per gli strumenti portatili, ha problemi di riscaldamento
- **Litio-Ossido di Manganese:** buone prestazioni ad alta temperatura, alta tensione di cella, il costo di produzione è basso, ma energia minore rispetto alle altre
- **Litio-Ossido di Titanio:** celle con anodo di titanato di litio al posto che grafite, offrono caratteristiche soddisfacenti ed evitano i pericoli di combustione della grafite.

Il materiale anodico più utilizzato è la grafite. Il materiale catodo è il componente che le diversifica conferendo a ciascun modello caratteristiche uniche. Con il tipo di materiale catodico possono variare i parametri di: energia, capacità, ciclo di vita e sicurezza.

Per esempio batterie con catodo a base di cobalto (ICR) presentano proprietà sia di alta energia che alta capacità, ma non sono molto sicure. Le (IMR) a base di manganese sono più sicure, ma hanno capacità inferiore. L'aggiunta di nichel manganese (IMNR) gli conferisce una maggiore energia specifica.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Prima di entrare nel dettaglio del lavoro svolto in quest'anno d'attività, si ritiene opportuno fornire una breve descrizione degli studi in precedenza fatti sul tema di ricerca.

Lo studio preliminare di un processo di recupero di materiali da batterie al litio ione a fine vita, da noi proposto il cui schema a blocchi è riportato in Figura 2, prevede una prima serie di operazioni alcune delle quali comuni a molti processi di recupero. Uno schema più dettagliato è riportato in letteratura[15].

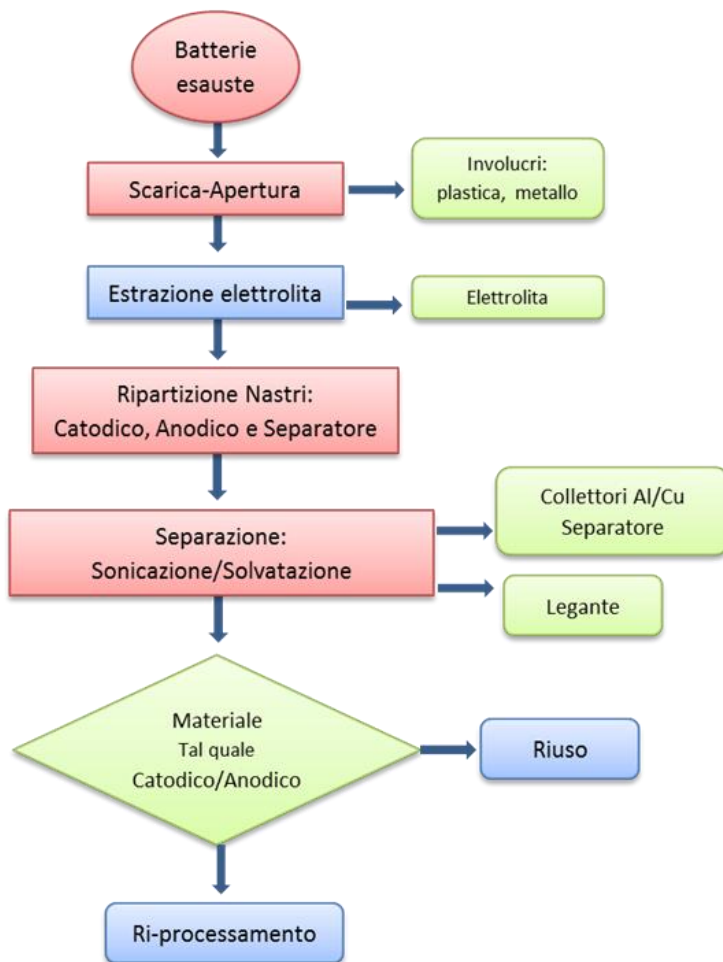


Figura 2. Schema a blocchi del processo di recupero proposto

Le operazioni unitarie riportate nello schema sono:

- *Scarica* completa della batteria: quest'operazione iniziale è fondamentale per la sicurezza dell'uomo e dell'ambiente. Una carica residua potrebbe dar luogo a scintille nel caso di corto circuito con possibili incendi.
- *Rimozione* delle parti plastiche facilmente separabili.
- *Apertura* della batteria (smantellamento): questa fase deve essere eseguita in condizioni di sicurezza.

Dopo un'operazione di degassaggio del materiale per rimuovere eventuali sostanze nocive volatili, eseguito sotto vuoto o in flusso CO<sub>2</sub>, il flow sheet del processo prevede il recupero dell'elettrolita mediante un'operazione di estrazione con l'anidride carbonica liquida supercritica (ScCO<sub>2</sub>).

Successivamente, i nastri: Catodico, Anodico e il separatore polimerico che compongono la batteria sono suddivisi e in seguito trattati individualmente. I nastri sono formati da:

Il Nastro Catodico è formato da:

1. Collettore metallico di Al
2. Materiale attivo : a) Materiale Catodico  
b) legante PVDF

Il Nastro Anodico è formato da:

1. Collettore metallico di Cu
2. Materiale attivo : a) Materiale Anodico  
b) legante PVDF

Per l'operazione di *separazione*, fondamentale per il processo di recupero dei materiali da noi *proposto*, abbiamo indicato due metodologie distinte:

1. Il primo metodo "**fisico di separazione**" prevede sul tipo di nastro processato, una prima operazione di separazione fisica dei collettori dai materiali attivi, tramite l'utilizzo degli ultrasuoni. In seguito, sul materiale attivo recuperato, il metodo prevede una seconda operazione di separazione fisica solido-solido per il recupero del materiale catodico/anodico e del legante PVDF applicando le tecniche Field Flow fractionation (FFF) proposta da Giddings [14,15].
2. Il secondo metodo "**chimico di separazione**" prevede la separazione e il recupero di tutti i componenti dei nastri mediante il processo di solvatazione del legante (PVDF) con un solvente eco-sostenibile innovativo.

I risultati preliminari ottenuti nell'anno di studio sono stati incoraggianti per tutte e due le metodologie proposte.

In seguito, abbiamo focalizzato le nostre ricerche sul metodo "chimico di solvatazione" studiando la reazione di estrazione del PVDF con una miscela di solventi eco-sostenibile da noi formulata[16] e poi ottimizzata con le due metodologie:

- Senza l'utilizzo di ultrasuoni.
- Con l'utilizzo di ultrasuoni.

I risultati ottenuti sull'efficienza di recupero dei tre componenti dei nastri con i dei due metodi sono stati buoni ma presentavano delle criticità dovute all'impurezza del materiale catodico/anodico recuperato e alla frantumazione dei collettori metallici recuperati.

La seconda metodologia metodo "fisico di separazione" è stata anch'essa affrontata, soffermandosi sulla prima fase del processo che prevedeva la separazione del materiale attivo dai supporti metallici. Sono stati ottenuti dei buoni risultati con i diversi liquidi di sonicazione testati, ma anche in questo caso abbiamo riscontrato delle criticità dovute, come per l'operazione di solvatazione, all'impurezza di metallo presente nel materiale recuperato [16].

Il processo recupera i seguenti materiali:

- Rivestimento esterno plastico
- Rivestimento esterno in Al
- "Elettrolita"
- Collettore catodico in Al,
- Collettore anodico in Cu,
- Materiale attivo Catodico
- Materiale Attivo Anodico
- Separatore
- Legante PVDF



## 2.1 Progettazione di massima un impianto pilota per l'operazione di separazione e recupero dei materiali

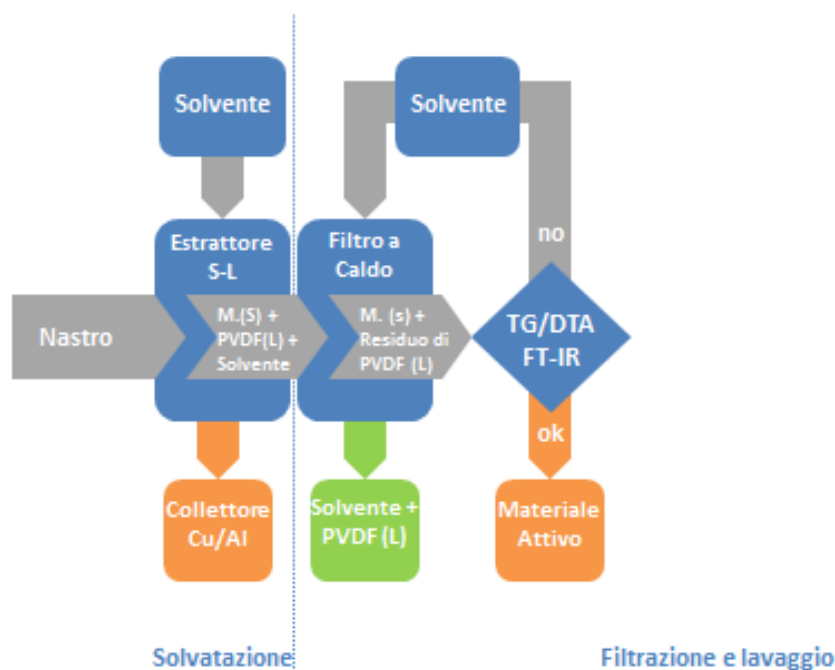
### 2.1.1 Operazione di separazione mediante solvatazione semplice

In Figura 3, è riportato lo schema dell'operazione di separazione mediante solvatazione semplice per il recupero dei collettori Al/Cu, dei materiali Catodico/Anodico e del legante PVDF. La metodologia di solvatazione prevede in ingresso all'estrattore solido-liquido il campione di nastro anodico o catodico che si vuole processare.

La quantità di solvente necessaria per avere un processo di solvatazione del legante PVDF, garantendo contestualmente una buona bagnabilità di tutto il campione, dipenderà dalla solubilità del PVDF nel solvente e dalla quantità di PVDF presente nel campione.

Sui campioni processati, le analisi termiche (TG/DTA) hanno mostrato una quantità di PVDF nel materiale attivo catodico e anodico pari al 5 e 3% rispettivamente. Con questi dati, nota la solubilità del legante nella miscela di solventi organici da noi formulata e tenendo anche conto della bagnabilità, il rapporto materiale : solvente pari a 1 : 3, è sufficiente.

#### FlowSheet :Recupero Collettori e Materiale Catodico/Anodico tramite Processo Chimico di Solvatazione semplice.



**Figura 3. Schema dell'operazione di Separazione effettuata mediante solvatazione semplice per il recupero: del collettore, del materiale catodico o anodico e del legante PVDF**

Il processo di solvatazione di un polimero è un processo complesso dove sono diversi i fattori che intervengono. Durante l'attività sperimentale sono stati individuati svariati parametri che condizionano l'operazione di solvatazione del legante PVDF. I principali sono:

- La quantità di legante nel campione.
- Il valore di solubilità del legante nel solvente utilizzato.
- Il rapporto in peso tra nastro e solvente.
- Il rapporto volumetrico tra il solvente e la camera di reazione.
- La temperatura e il tempo di reazione di solvatazione.
- L'influenza dell'agitazione sulla cinetica di reazione.

Numerose prove sono state eseguite per ottimizzare alcuni di questi parametri. I risultati migliori per una quantità di campione processato (a T=112°C) di circa 3gr e con un rapporto campione : solvente pari a 1 : 10 sono stati ottenuti sotto agitazione per un tempo pari a 5 ore. La quantità di solvente più elevata è stata usata per motivi di assemblaggio della camera di reazione.

Dopo il processo di solvatazione, è possibile procedere al recupero del collettore.

In uscita dal reattore avremo il materiale catodico o anodico allo stato solido e il legante PVDF disciolto nel solvente.

### 2.1.2 Operazione di filtrazione: recupero del materiale catodico/anodico e del legante

Lo schema in Figura 3, prevede dopo il recupero del collettore, l'operazione di filtrazione.

All'ingresso del filtro, si ha la soluzione di solvente con disciolto il legante PVDF, mentre in fase solida il materiale catodico/anodico.

La *filtrazione* è un'operazione fisico-meccanica con la quale un liquido in movimento, sotto l'azione di un gradiente di pressione, si separa dalle particelle solide in esso disperse, per effetto della loro ritenzione da parte di un mezzo filtrante poroso attraverso cui il liquido è fatto passare.

La filtrazione sottovuoto rappresenta una metodica più rapida, ma richiede una vetreria a tenuta, l'adattamento della carta da filtro e un sistema che generi un vuoto non troppo spinto (come una pompa ad acqua o una pompa meccanica a vuoto).

### 2.1.3 Valutazione dei costi energetici per il recupero del collettore catodico

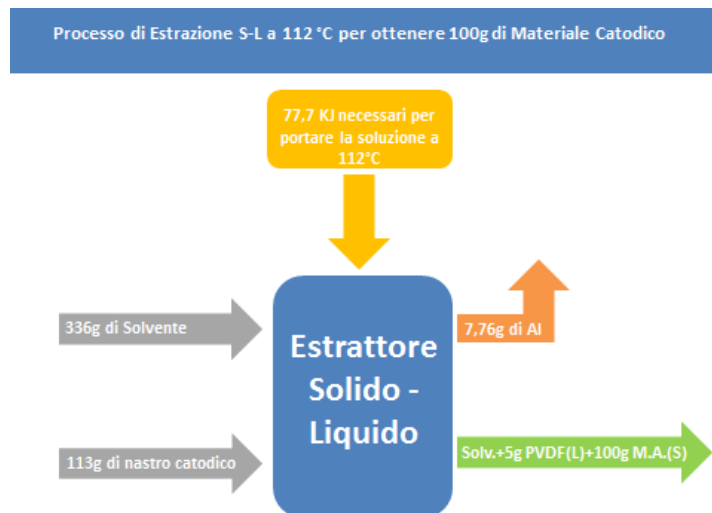


Figura 4. Processo di solvatazione a 112°C per ottenere 100 grammi di materiale catodico.

Per avere una stima di quante risorse impiega la sola operazione di estrazione per recuperare il collettore catodico, normalizzato a 100 grammi di materiale catodico recuperato, esaminiamo lo schema in Figura 4.

Conoscendo i pesi relativi di ogni componente all'interno della batteria ed ipotizzando un rapporto di bagnabilità 1:3 soluto/solvente possiamo dire che per avere 100 grammi di materiale catodico abbiamo bisogno in ingresso 113 grammi di nastro catodico e 339 grammi di solvente.

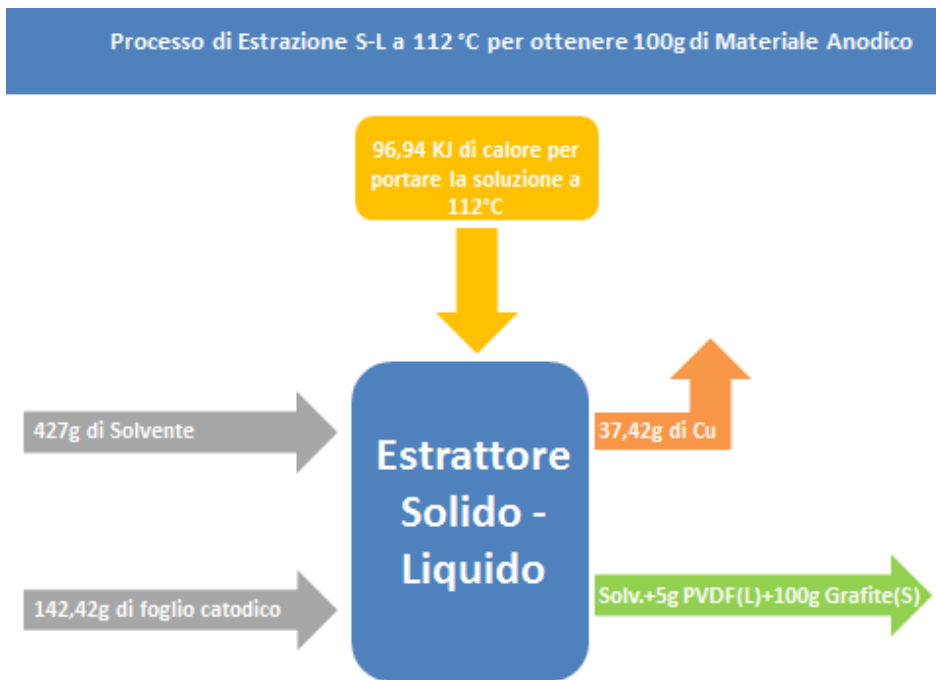
In uscita dall'estrattore avremo 7,76 grammi di collettore in alluminio recuperato e una soluzione costituita da 5 grammi di PVDF disciolto in 339 grammi di solvente insieme a 100 grammi di materiale attivo allo stato solido.

Per portare il materiale presente nell'estrattore a una temperatura di 112°C si è stimato un consumo energetico pari a 77.7 kJ.

#### 2.1.4 Valutazione dei costi energetici per il recupero del collettore anodico

La stessa operazione è stata fatta per ottenere 100 grammi di materiale anodico.

Per avere un'idea di quante risorse impiega il solo processo di estrazione per recuperare il collettore anodico normalizzato a 100 grammi di Grafite, esaminiamo lo schema in Figura 5.



**Figura 5. Processo di solvatazione a 112°C per ottenere 100 grammi di materiale attivo anodico**

Conoscendo i pesi relativi di ogni componente all'interno della batteria ed ipotizzando un rapporto di bagnabilità 1:3 soluto : solvente si ha che per avere 100 grammi di materiale anodico abbiamo bisogno in ingresso 142,2 grammi di nastro anodico e 427 grammi di solvente.

In uscita avremo 37,42 grammi di collettore in rame recuperato e un residuo nel reattore costituito da 427 grammi di solvente con disciolto 5 grammi di PVDF e 100 grammi di grafite allo stato solido.

Per portare il materiale presente nell'estrattore a una temperatura di 112°C si è stimato un consumo energetico pari a 96,94kJ.

2.1.5 Valutazione del processo di Filtrazione a caldo per il recupero del materiale catodico/anodico e del legante PVDF

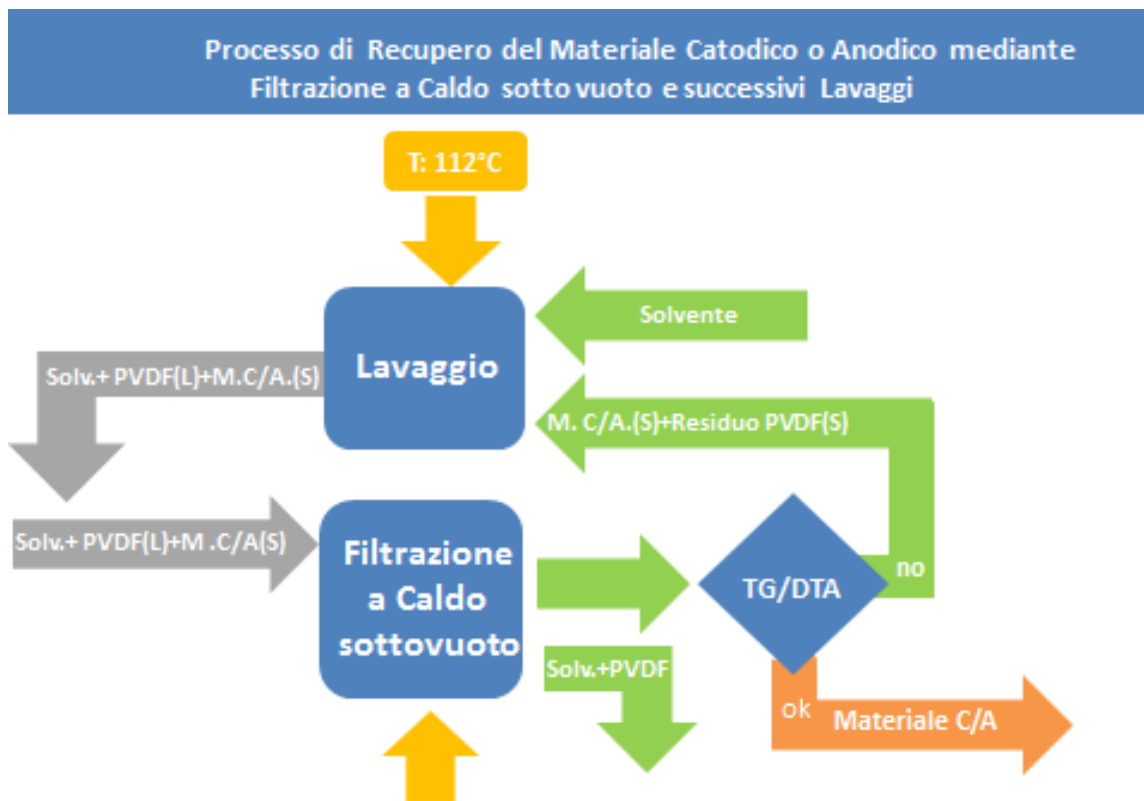


Figura 6. Schema di filtrazione a caldo per il recupero del materiale anodico o catodico

Osservando lo schema generale, in Figura 3, dopo l’operazione di solvatazione avvenuta a 112°C, e il recupero del collettore, la soluzione eterogenea contenente la fase solida costituita dal materiale catodico o anodico e la fase liquida costituita da PVDF disciolto nella miscela di solventi organica è filtrata per la separazione delle due fasi (Figura 6).

L’alta percentuale di polimero nel residuo solido, sperimentalmente trovato sul materiale catodico, dopo l’operazione di filtrazione (circa il 3%), è stata giustificata dal fatto che il PVDF puro è solubile nella miscela di solventi organici a caldo ma quando la soluzione si raffredda, il polimero riprecipita sul materiale attivo sotto forma di gel di valenza.

Per valutare la possibilità di ottenere un materiale di recupero con purezza maggiore, è stato realizzato un apparato per la filtrazione sotto vuoto a caldo 112°C in cui la temperatura dell’imbuto è garantita da un getto d’aria calda. L’apparato di filtrazione è descritto nel report[16].

In ingresso del filtro abbiamo la soluzione di solvente a 112°C, con disciolto il legante PVDF, mentre in fase solida abbiamo le polveri di materiale catodico o anodico a secondo del nastro processato.

La valutazione della purezza del materiale è condotta mediante TG/DTA.

Si è valutato sperimentalmente che è necessario un massimo di tre cicli di lavaggio per ottenere un buon risultato [16].

In uscita troviamo il materiale Catodico/Anodico recuperato.

### 2.1.6 Recupero del legante dalla miscela di solventi (input, output)



Figura 7. Processo di recupero del legante PVDF e del solvente

Lo schema del processo prevede poi il recupero del PVDF (Figura 7) dalla miscela di solventi organici mediante la precipitazione del legante con un non-solvente e la sua separazione dalla soluzione attraverso un processo di centrifugazione o filtrazione.

In uscita otteniamo il legante recuperato e una miscela di solventi da purificare, per essere riutilizzato in altri cicli di recupero.

### 2.1.7 Operazione di separazione mediante solvatazione e sonicazione

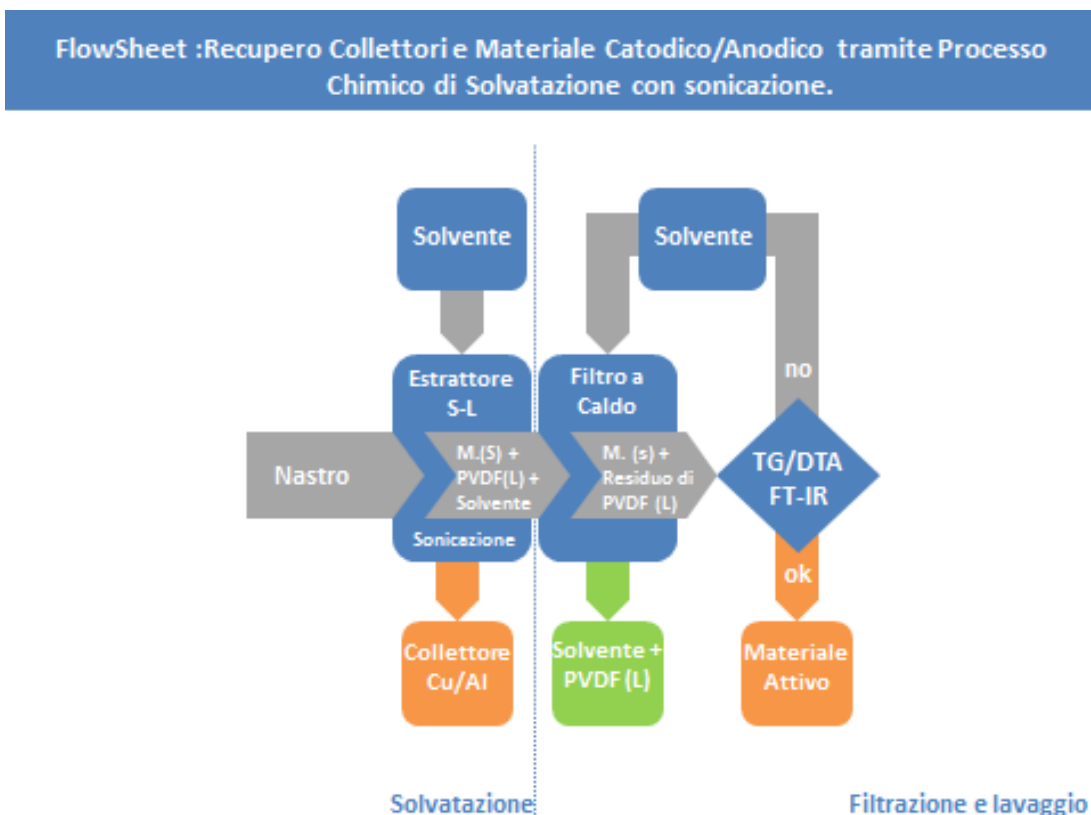


Figura 8. Schema dell'operazione di separazione mediante sonicazione e solvatazione

Lo schema in Figura 8 riguarda l'operazione di separazione mediante solvatazione attivata con il processo di sonicazione.

L'utilizzo degli ultrasuoni sui processi di solvatazione può apportare dei vantaggi da ricercare principalmente nella migliore dispersione del soluto nel solvente. Tale caratteristica, rende il processo di solvatazione, più economico perché aumentando la cinetica di reazione, si riduce il tempo del processo.

Sperimentalmente, il campione di nastro è immerso nel solvente e quindi posto nella vasca di sonicazione. Il miglior risultato è stato ottenuto utilizzando la miscela di solventi innovativi alla frequenza di 37 kHz per circa 15 minuti e alla temperatura di 80°C [16]. All'uscita dalla vasca di sonicazione, il campione è riscaldato a 112°C per poi procedere alla reazione di solvatazione. L'utilizzo degli ultrasuoni rispetto alla solvatazione semplice ha ridotto i tempi di reazione del 30%.

Dopo il recupero del collettore metallico, la soluzione eterogenea passa alla fase di filtrazione a caldo come descritto nel paragrafo 2.1.5.

## 2.2 Schema innovativo proposto per l'operazione di separazione per il processo di recupero diretto dei materiali.

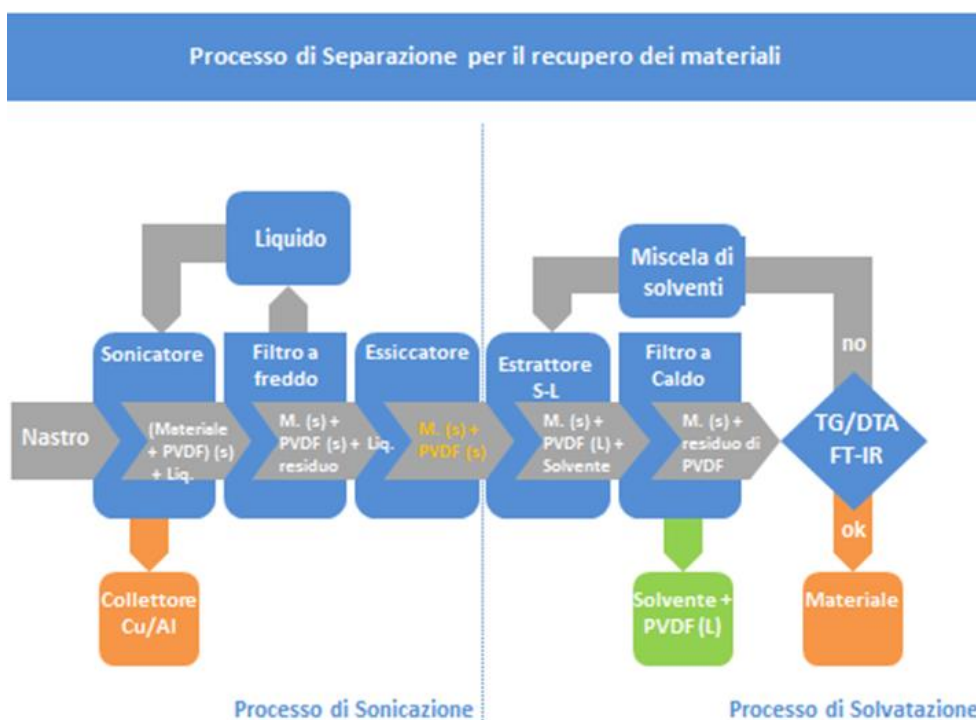


Figura 9. Schema innovativo proposto per l'operazione di separazione per il processo di recupero diretto dei materiali

In Figura 9 è riportato lo schema di processo per l'operazione di separazione per il recupero di materiali quali: collettori, materiale Catodico/Anodico e il legante da batterie al litio secondarie esauste, che tiene conto dei risultati ottenuti sul tema di ricerca.

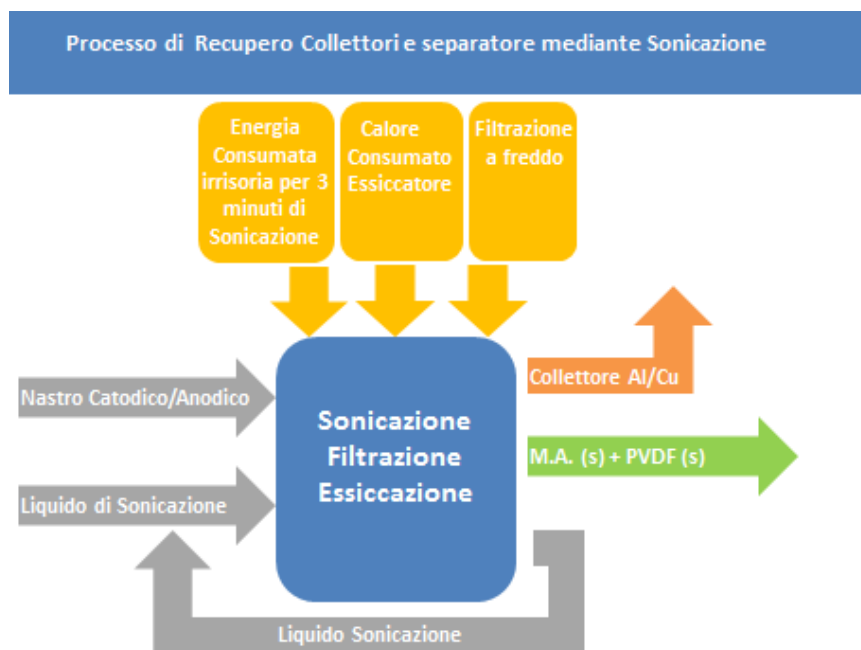
Lo schema prevede in una prima fase l'utilizzo degli ultrasuoni in mezzo acquoso per la separazione dei materiali attivi dai collettori di rame e alluminio. Dopo il recupero del collettore, il processo prevede una prima filtrazione a freddo della soluzione per il recupero del materiale attivo seguita dall'essiccazione dello stesso.

Il prodotto recuperato va alla fase di solvatazione per l'estrazione del legante e il recupero del materiale catodico o anodico e del PVDF dopo riprecipitazione con un non solvente.

In particolare, la prima parte dello schema, si riferisce al processo di sonicazione in cui l'effetto degli ultrasuoni è stato studiato con lo scopo di promuovere il distacco del materiale attiva dai collettori metallici evitando la frantumazione degli stessi. Sono stati ottenuti dei buoni risultati immergendo il nastro alla temperatura ambiente in un contenitore aperto contenente dell'acqua distillata. Il contenitore è poi posto nella vasca a ultrasuoni e sonicato per pochi minuti. Per il nastro catodico e anodico i tempi sono stati pari a circa 1.5 e 3 minuti rispettivamente. Dopo l'operazione di sonicazione, è possibile recuperare il collettore metallico. Invece la soluzione contenente il materiale attivo è filtrata a freddo e poi essiccata a 50°C sotto vuoto per una notte.

La seconda parte dello schema descrive il processo di solvatazione a caldo già discusso nel paragrafo 2.1.1.

### 2.2.1 Valutazione del processo di sonicazione



**Figura 10. Schema di valutazione del processo di sonicazione**

Come mostrato in Figura 10, le operazioni di sonicazione, filtrazione a freddo ed essiccazione sono sintetizzate in un unico blocco. Analizzando l'energia necessaria, per la fase di sonicazione in cui è recuperato il collettore metallico, e quella successiva del trattamento del materiale attivo, l'operazione è poco dispendiosa a livello di risorse utilizzate. Il liquido di sonicazione, (acqua distillata) è totalmente recuperato, l'energia consumata per pochi minuti di sonicazione è bassa. Inoltre, le fasi di filtraggio a freddo e successiva essiccazione sono ampiamente ripagate da una maggiore efficienza di estrazione del legante nella fase successiva di solvatazione.

### 2.2.2 Valutazione del processo di recupero del materiale catodico/anodico e dal legante PVDF dopo il processo di Sonicazione.

Sempre utilizzando come riferimento lo schema di Figura 9, andiamo a valutare la parte riguardante l'estrazione e filtraggio .

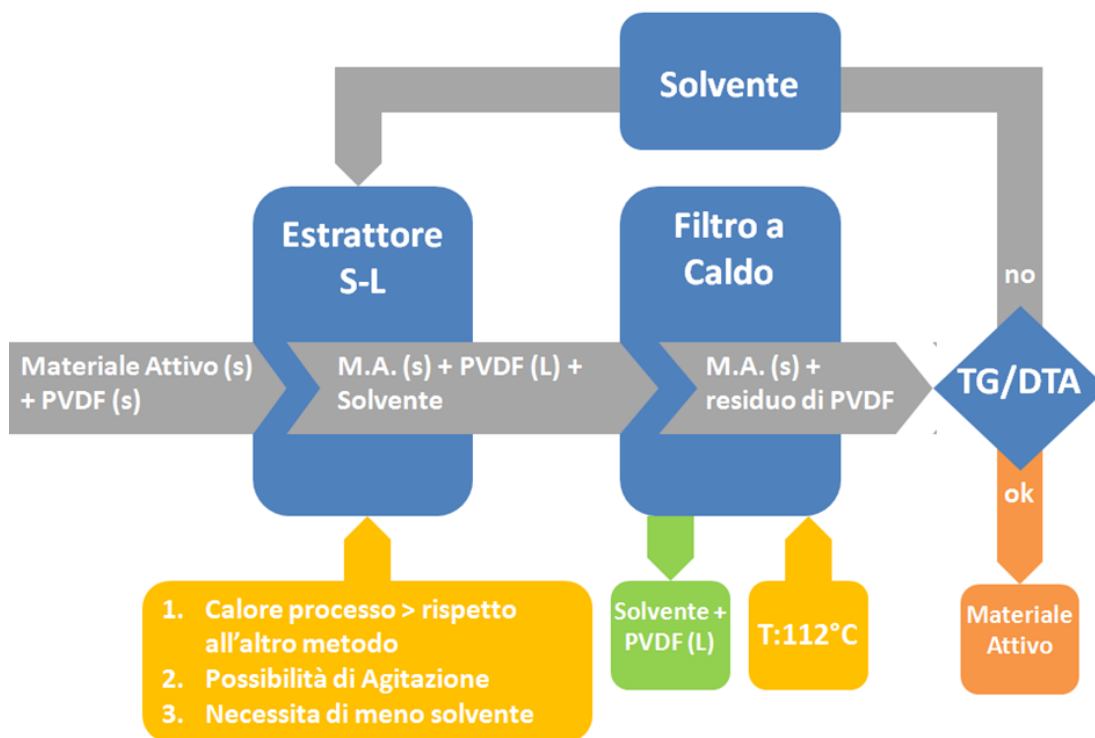


Figura 11. Schema di valutazione del processo di estrazione Solido-Liquido e Filtrazione a caldo

Il processo di estrazione Solido-Liquido e Filtrazione per il recupero dei Materiali è stato già valutato nel paragrafo.2.1.1.

Nel caso in esame però, in ingresso all'estrattore non abbiamo il nastro catodico o anodico ma polveri di materiale attivo.

Il vantaggio in questo caso è triplo e consiste:

- Nel poter ridurre la quantità di solvente utile per disciogliere il soluto, poiché i volumi morti non sono presenti.
- Il secondo vantaggio si ottiene dalla diminuzione della quantità di calore necessaria a portare la soluzione alla temperatura di 112°C.
- Il terzo vantaggio si ottiene dalla riduzione del tempo di reazione poiché durante il processo di solvatazione/estrazione è possibile applicare un'agitazione più energetica ed efficace (non ci sono problemi di rottura e frammentazione del collettore metallico) aumentando così la cinetica della reazione.

### 2.3 Analisi di fattibilità economica

Nel precedente capitolo si è valutata la fattibilità tecnica dell'operazione di separazione per il processo di recupero eco-sostenibile dei materiali da batterie al litio ione.

In questa parte del report, si vuole fare una stima della fattibilità economica del processo in sintonia con le regole dettate dalla Green Chemistry e dall'unione europea. Tuttavia, è importante sotto lineare l'elevata incertezza sull'andamento dei prezzi delle materie prime e soprattutto del Litio e del Cobalto.



In questo contesto, anche il ruolo della ricerca e lo sviluppo di nuove tecnologie di accumulatori possono giocare un ruolo fondamentale nella scelta del tipo di processo di recupero.

In accordo con la maggior parte delle pubblicazioni scientifiche, si ritiene che la tecnologia Li-ion, soprattutto quella che utilizza come materiale attivo catodico la cobaltite di litio, sia la candidata favorita per l'accumulo energetico non solo per i dispositivi elettronici ma anche per i veicoli elettrici. Questi ultimi, rappresentano il traino per lo sviluppo di un'economia basata sul riciclo di questo tipo di batterie avvalendosi di processi di recupero eco-sostenibili.

Una visione generale e incoraggiante sulla fattibilità di un processo eco-sostenibile di recupero completo è offerta dall'analisi SWOT illustrata nello schema riportato in Figura 12.

	<i>Helpful</i>	<i>Harmful</i>
<i>Internal Origin</i>	<p><i>Strengths</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Recupero completo di tutti i componenti</li> <li>✓ Recupero materiali non Rinnovabili</li> <li>✓ Know How a livello tecnologico importante</li> <li>✓ Evitati costi di stoccaggio EOL Battery</li> <li>✓ Nullo l'impatto ambientale</li> </ul>	<p><i>Weaknesses</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Minor convenienza economica rispetto ad altre soluzioni meno Sostenibili</li> <li>✓ Tecnologia non matura</li> </ul>
<i>External Origin</i>	<p><i>Opportunities</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Politiche europee a sostegno</li> <li>✓ Approvvigionamento materie prime non disponibili sul territorio</li> <li>✓ Poca e non organizzata concorrenza</li> <li>✓ Creazione di posti di lavoro</li> <li>✓ Aumento del mercato delle macchine elettriche</li> </ul>	<p><i>Threats</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Costo materie prime in calo</li> <li>✓ Introduzione di nuove tecnologie di accumulo più economiche</li> <li>✓ Mercato delle materie prime fortemente instabile</li> </ul>

**Figura 12. Analisi SWOT del Processo di recupero eco sostenibile**

I punti di forza sono notevoli e importanti, l'approvvigionamento di materie prime da riciclo efficiente di batterie a fine vita tutelerebbe un territorio come quello italiano, povero di risorse strategiche in previsione di scenari sfavorevoli di mercato.

Un'opportunità da cogliere è offerta dalle politiche europee a sostegno delle "buone prassi" per il processo eco-sostenibile che andrebbe a colmare l'eventuale punto di debolezza della minor convenienza economica di questo processo rispetto ad altri meno efficienti in termini di recupero totale dei materiali e di sostenibilità ambientale.

Al momento una stima quantitativa puntuale e precisa di questi processi non è semplice e forse anche prematura. Incrociando alcuni studi di letteratura con i nostri dati si possono fare alcune considerazioni.

Uno studio americano [17] propone un'analisi costo/beneficio del riciclaggio totale di batterie al litio-ione a fine vita di veicoli elettrici, nell'arco di 5 anni.

In questo studio gli autori definiscono una tabella, in cui sono elencate le voci di costo e di beneficio (ovvero di costi evitati) che si avrebbero se non si attuasse nessun processo di riciclo. I costi e benefici sono proiettati nel corso di un periodo di cinque anni, con un tasso di sconto del 3% e sono espressi per singola batteria.

Nella tabella originale, sono considerati i costi del processo di recupero, insieme ai costi di trasporto e accettazione delle batterie esauste verso il centro di riciclo. I benefici, sono il mancato stoccaggio e il recupero di materie prime.

(La differenza costi-benefici, dei valori dei due scenari (riciclo e stoccaggio), da un'idea della convenienza dell'uno rispetto all'altro).

Gli autori trovano una minore convenienza del processo di riciclo rispetto a quello di stoccaggio.

In particolare, concludono che per avere una piena convenienza del processo ad esempio il prezzo del litio dovrebbe salire a 98\$/kg.

Secondo noi, un'ipotesi credibile sarebbe quella in cui non si prendano in considerazione le voci di costo riguardanti il trasporto e l'accettazione delle LIBs verso il centro di riciclaggio. Infatti tale voci di costo andrebbero ad elidersi con gli analoghi costi che comunque si avrebbero nello scenario dello stoccaggio delle stesse.

In Tabella 1 è riportata l'analisi effettuata partendo dai dati di letteratura.

**Tabella 1. Stima Analisi costi -benefici per lo scenario di recupero di batterie Li-ione esauste per veicoli elettrici Chevrolet**

Analisi costi benefici riciclo							
		2012	2013	2014	2015	2016	Totale
Costi	Costi operativi	783.20	806.40	830.40	856.00	881.60	4156.80
	Manodopera/R&D	195.80	201.60	207.60	214.00	220.40	1039.20
	<b>Totale Costi</b>	<b>979.00</b>	<b>1008.00</b>	<b>1038.00</b>	<b>1070.00</b>	<b>1102.00</b>	<b>5196.00</b>
Benefici	Evitato stoccaggio	605.00	623.00	642.00	661.00	681.00	3212.00
	Cobalto	185	190	196	202	208	980
	Sali di Litio	118	122	126	129	133	629
	Alluminio	118	122	125	129	133	626
	Altri materiali	120	124	127	131	135	637
	<b>Totale benefici</b>	<b>1146.00</b>	<b>1181.00</b>	<b>1216.00</b>	<b>1252.00</b>	<b>1290.00</b>	<b>6084.00</b>
<b>Convenienza economica (costi-benefici)</b>		<b>-167.00</b>	<b>-173.00</b>	<b>-178.00</b>	<b>-182.00</b>	<b>-188.00</b>	<b>-888.00</b>

Considerando lo studio preso come riferimento e l'ipotesi introdotta di non considerare i costi di trasporto e ricezione delle batterie esauste, dalla Tabella 1 si può notare una convenienza piena minima di circa 167\$ per ogni batteria processata rispetto allo scenario di non riciclaggio.

Per quanto riguarda il processo di recupero proposto, il vantaggio potrebbe essere ancora maggiore poiché il recupero di materiale tal quale potrebbe ridurre i costi di fabbricazione del materiale catodico e anodico.

Sarebbe interessante in un futuro, in previsione di uno scale-up semi industriale, eseguire l'analisi costo-beneficio specifica per il nostro processo per capire quantitativamente anche l'efficacia economica. Attualmente però qualche considerazione qualitativa può essere fatta.

I consumi elettrici sono relativamente bassi poiché le apparecchiature durante tutto il processo, in accordo con le linee guida dettate dalla “green chemistry”, lavorano a basse temperature (max 115°C), favorendo un'alimentazione da fonti rinnovabili.

L'utilizzo del solvente innovativo eco-sostenibile è una voce di costo comunque importante ma si è stimato un suo recupero pari a circa 80-90%.

A tale proposito in letteratura ci sono lavori in cui sono proposti leganti che sono solubili in acqua.

In quest'ottica il processo di recupero proposto dall'ENEA, potendo utilizzare come solvente solo acqua distillata, presenterebbe indubbi vantaggi economici e di sostenibilità ambientale.

Gli indubbi benefici economici riguardano in gran parte il mancato acquisto di materie prime non presenti nel territorio italiano quale Litio e Cobalto soprattutto.

Riuscire a definire un processo eco-sostenibile efficiente per il recupero di questi materiali renderebbe l'Italia in parte indipendente da politiche non controllabili di mercato estero.

### 3 Conclusioni

Il lavoro di ricerca svolto ha riguardato la progettazione di massima di un processo non distruttivo di recupero eco-sostenibile di materiali da batteria al litio secondaria esausta nel rispetto dei principi della Green Chemistry.

Particolare attenzione è stata posta all'operazione di separazione dei materiali che compongono i nastri elettrodi mediante un processo chimico di solvatazione e fisico di sonicazione.

L'analisi è stata condotta sul materiale ottenuto dall'apertura di una batteria al litio commerciale tipo Sony 18650.

La progettazione di massima del progetto ha riguardato inizialmente la valutazione dei parametri quali tempo, temperatura, reagenti, per il recupero efficace dei componenti delle batterie al litio. Inoltre sono stati stimati i consumi energetici relativi ai due processi considerati di separazione fisico e chimico.

I risultati dall'analisi di fattibilità tecnica, relativi al metodo di solvatazione sono buoni se confrontati con i dati di letteratura, soprattutto considerando che essi si riferiscono a processi di solvatazione che utilizzano solventi organici tradizionali.

Un ottimo risultato è stato ottenuto sull'attività di separazione dei materiali elettrodi dai collettori metallici, via fisica con gli ultrasuoni, utilizzando come mezzo di propagazione delle onde acustiche l'acqua distillata per pochi minuti ottenendo così il superamento di alcune criticità emerse nei precedenti studi. Infatti, il distacco del materiale dai collettori metallici con il metodo fisico degli ultrasuoni ha sempre implicato un certo grado di frantumazione anche del collettore metallico Al/Cu con conseguente inquinamento di questi elementi del materiale attiva.

I buoni risultati ottenuti, con il metodo di separazione fisica, ci hanno portato a rivedere l'operazione di separazione con il metodo chimico di solvatazione del legante, introducendo nel processo prima della solvatazione, una fase di sonicazione in acqua a temperatura ambiente dei nastri per il recupero dei collettori metallici Al/Cu.

Il vantaggio di questo metodo è triplice; il primo consiste nel poter ridurre la quantità di solvente utile per disciogliere il legante, il secondo, consiste nel poter ridurre la quantità di calore necessario per portare la soluzione alla temperatura di 112°C. Il terzo vantaggio si ottiene dalla riduzione del tempo di reazione poiché durante il processo di solvatazione/estrazione è possibile applicare un'agitazione più energetica ed efficace (non ci sono problemi di rottura e frammentazione del collettore metallico) aumentando così la cinetica della reazione.

Si è affrontato il problema della fattibilità economica e dell'eventuale convenienza del recupero di materiali da batterie ione-litio esauste, tema che sarà di fondamentale importanza soprattutto negli anni futuri, considerando il loro crescente utilizzo nel mercato tecnologico e automobilistico.

Per quanto riguarda il processo di recupero proposto in cui sono recuperati i materiali tal quali, sarebbe interessante in previsione di uno scale-up semi industriale, eseguire l'analisi costo-beneficio specifica per il nostro processo per capire quantitativamente anche l'efficacia economica.

Comunque, qualche considerazione qualitativa importante può essere fatta.

I consumi elettrici sono relativamente bassi poiché le apparecchiature durante tutto il processo, in accordo con le linee guida dettate dalla "green chemistry" lavorano a basse temperature (max 115°C), favorendo una alimentazione da fonti rinnovabili.

L'utilizzo del solvente eco-sostenibile è una voce di costo importante ma si è stimato mediamente un recupero del 70-90% dello stesso.

*A tale proposito in letteratura ci sono lavori in cui sono proposti leganti che sono solubili in acqua.*

*In quest'ottica il processo di recupero proposto dall'ENEA, potendo utilizzare come solvente solo acqua distillata, presenterebbe indubbi vantaggi economici e di sostenibilità ambientale.*

## 4 Riferimenti bibliografici

1. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review", *Energy Environ. Sci.* 4, (2011) 3243–3262.
2. B. Scrosati, J. Hassoun, Y.K. Sun, "Lithium-ion batteries. A look into the future", *Energy Environ. Sci.* 4, 3287–3295, 2011.
3. S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty-Robert, J. Portal, *J. Power Sources* 112 (2002) 247–254.
4. J.C. Alfonso, N.G. Busnardo, R.G. Busnardo, in: Gaballah, I., Mishra, B., Solozobal, R., Tanaka, M. (Eds.),
5. C.K. Lee, K.I. Rhee, *J. Power Sources* 109 (2002) 17–21.
6. B.R. Conard, *Hydrometallurgy* 30 (1992) 1–28.
7. H. Zhong, J. Li, L. Chai, *Rare Earth Metal Hard Alloy* 144 (2001) 1–3.
8. Toxco, 2008 Corporate Overview, processes Performed At Toxco Canada, Secondary Lithium Processes
9. C.M. Sabin, "Battery paste recycling process", US Patent 5,690,718. (1997). [22] J. Kond'as, J. Jandov'aa, M. Nemeckova, *Hydrometallurgy* 84 (2006) 247–249.
10. D. Mishra, D.J. Kim, D.E. Ralph, J.G. Ahn, Y.H. Rhee, *Waste Manage.* 28 (2008) 333–338.
11. R. Shackle, M.H. Calif, "Method for recycling metal containing electrical component", US Patent 5,352,270. (1994).
12. V. William et al., "Method and apparatus for neutralizing reactive material such as batteries", US Patent 4,637, 928. (1982).
13. P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, T.M. Suzuki, K. Inoue, *Hydrometallurgy* 47 (1998) 259–271.
14. J.C. Giddings, *Science* 260, 1445 \_1993.
15. M. R. Mancini, S. Frangini, C. Alvani, M. L. Grilli, M. Falconieri, "Recupero eco-sostenibile di materiali da batterie litio-ione esauste: studi preliminari", Report RdS/2013/256.
16. M.R. Mancini, S. Frangini, "Sviluppo di processi di separazione dei materiali attivi dai supporti tramite processi di solvatazione e sonicazione", Report di ricerca di sistema Elettrico, Report RdS/PAR/2013/256.
17. M. Foster, P. Isely, C.R. Standridge, M.M. Hasan, "Feasibility assessment of remanufacturing, repurposing, and recycling of end of vehicle application lithium-ion batteries", *Journal of Industrial Engineering and Management*, 7(3), 698-715, 2014.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

DTA	Analisi Termica Differenziale
EDX	
EV	Veicoli elettrici
FT-IR	Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier
GC	Green Chemistry
LIBs	Batteria al Litio seconarie
Ni-MH	Nickel Metallo Idruro
NMP	N-metil-2-Pirrolidone
PVDF	Polivinilidenfluoruro
QB	miscela di solventi organici
TG	Termogravimetrica
VOC	Composto Organici Volatili