



## Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione e sperimentazione del  
processo per il recupero di materiali da  
batterie LFP esauste tramite tecnologie  
idrometallurgiche

Doina De Angelis

OTTIMIZZAZIONE E SPERIMENTAZIONE DEL PROCESSO PER IL RECUPERO DI MATERIALI DA BATTERIE LFP  
ESAUSTE TRAMITE TECNOLOGIE IDROMETALLURGICHE

Doina De Angelis (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: Studio ed analisi del recupero di materiali da batterie a fine vita

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
1.1 OPPORTUNITÀ DEL RECUPERO E SMALTIMENTO DELLE BATTERIE ESAUSTE .....	5
1.2 OPPORTUNITÀ DEL RECUPERO DEL LITIO .....	7
1.3 METODOLOGIA IDROMETALLURGICA E RECUPERO DI MATERIALI DA RAEE E BATTERIE .....	9
1.4 APPLICAZIONE DELLA METODOLOGIA AL CASO DELLE BATTERIE ESAUSTE.....	10
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	11
2.1 LISCIVIAZIONE ACIDA.....	11
2.1.1 <i>Materiali e metodi</i> .....	11
2.1.2 <i>Spettrofotometria per assorbimento atomico</i> .....	12
2.2 PRECIPITAZIONE DELL'IDROSSIDO FERRICO .....	13
2.3 RECUPERO DEL LITIO COME FOSFATO O CARBONATO.....	15
2.3.1 <i>Precipitazione del carbonato di litio <math>Li_2CO_3</math></i> .....	16
2.3.2 <i>Precipitazione del fosfato di litio <math>Li_3PO_4</math></i> .....	16
2.4 RISULTATI .....	16
2.4.1 <i>Risultati della lisciviazione acida</i> .....	16
2.4.2 <i>Risultati della precipitazione dell'idrossido ferrico</i> .....	19
2.4.3 <i>Risultati della precipitazione del litio come carbonato</i> .....	21
2.4.4 <i>Risultati della precipitazione del litio come fosfato</i> .....	21
2.5 PROCESSO DI RECUPERO DEL LITIO DA BATTERIE LFP ESAUSTE .....	22
3 CONCLUSIONI.....	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	25

## Sommario

Il presente rapporto descrive il lavoro di studio e le attività sperimentali relative alla progettazione e lo sviluppo di processi ecosostenibili per il recupero di materiali da batterie litio ione.

In generale con riferimento ai sistemi avanzati di accumulo di energia occorre tenere presente e valutare tutto il ciclo, fino al fine vita di tali dispositivi dove è auspicabile il recupero dei suoi componenti e/o materiali in alternativa al loro smaltimento come rifiuti. Questa soluzione risulta in accordo sia con considerazioni di efficienza delle risorse, una delle 7 iniziative prioritarie della strategia decennale Europa 2020, sia per motivazioni di sicurezza e impatto ambientale, particolarmente rilevanti a causa della particolare composizione chimica delle batterie litio-ione, che infatti, una volta esauste diventano rifiuti pericolosi.

La sperimentazione già intrapresa nel corso del precedente anno per il recupero dei materiali da batterie al litio esauste di tipo LFP (materiale catodico  $\text{LiFePO}_4$ ), è qui proseguita con l'ottimizzazione del processo idrometallurgico proposto, attraverso le seguenti attività:

- Ottimizzazione del processo idrometallurgico individuato per il recupero dei materiali di interesse mediante l'analisi di diverse tecniche di lisciviazione e di separazione chimica con particolare riguardo alla precipitazione.

- Sperimentazione sistematica in scala laboratorio delle diverse fasi del processo che seguono la lisciviazione acida, già messa a punto nel corso della precedente annualità, ma ulteriormente ottimizzata, su soluzioni simulate di materiale catodico; in particolare sono state investigate le seguenti operazioni unitarie:

- separazione per precipitazione del ferro in soluzione come idrossido ferrico
- recupero per precipitazione del litio come carbonato e fosfato
- separazione per filtrazione condotta in diversi modi (gravità, pressione ridotta, su carta o membrana filtrante
- purificazione del precipitato

La sperimentazione del processo proposto è stata condotta in scala da laboratorio a partire da materiale catodico  $\text{LiFePO}_4$  commerciale con rese in litio di circa il 96%.

Seguirà il trasferimento dei risultati al caso reale di batterie LFP esauste.

## 1 Introduzione

### 1.1 *Opportunità del recupero e smaltimento delle batterie esauste*

Relativamente ai sistemi avanzati di accumulo di energia occorre tenere presente e valutare tutto il ciclo, fino al fine vita di tali dispositivi dove è auspicabile il recupero dei suoi componenti e/o materiali in alternativa allo smaltimento come rifiuti. In questa direzione va, infatti, la direttiva europea del 2006 (2006/66/EC) che prescrive gli attuali obiettivi di raccolta e riciclo delle batterie usate e poneva un primo obiettivo di efficienza della raccolta pari al 25% nel 2012, da portarsi al 45% a partire dal 2016, quando nello specifico il rateo di efficienza del riciclo delle batterie Litio ione dovrà essere pari al 50%.

Da notare che tale direttiva è stata recentemente sostituita dalla nuova 2013/56/EC, la quale pone limiti più restrittivi all'immissione sul mercato di dispositivi contenenti Cd e Hg in relazione alla loro tossicità ed afferma la necessità della loro sostituzione con batterie NiMH o litio-ione; la nuova direttiva inoltre, tratta il tema del recupero indirettamente, stabilendo parametri più specifici per la progettazione degli apparecchi al fine di rendere facilmente rimovibili le pile esauste. Infatti, qualora l'utente non fosse messo nelle condizioni di poter rimuovere le batterie in modo autonomo, gli Stati Membri dovranno provvedere affinché i produttori progettino apparecchi che consentano a professionisti qualificati di rimuovere le pile e gli accumulatori esausti.

Attualmente, si stima che l'Unione Europea (UE) produca circa 160.000 tonnellate di batterie esauste all'anno[1]. Oltre a costituire una significativa fonte di rifiuti, queste batterie contribuiscono al consumo di importanti quantità di risorse e metalli. Oggi, quando si parla di batterie litio-ione esauste, si deve ricordare che si tratta di batterie molto diverse tra loro, sia per la chimica correlata sia per le loro applicazioni in diversi settori, inoltre per ogni tipo di batteria la situazione di raccolta e trattamento è diversa; in particolare le tipologie principali sono:

- Piccole batterie portatili (cellulari, computer ecc).
- Batterie impiegate nel trasporto elettrico (bici elettriche, veicoli ibridi ed elettrici)
- Batterie per applicazioni stazionarie (accumulo energetico nella industria, unità modulari per applicazione "off-grid", fornitura di servizi accessori alla rete elettrica)

I temi del recupero delle batterie, sono legati strettamente agli aspetti relativi all'uso sostenibile delle risorse e materie prime. A questo proposito si fa notare che proprio l'efficienza delle risorse è una delle 7 iniziative prioritarie della strategia decennale Europa 2020 che vuole promuovere crescita e occupazione per uscire dalla crisi e colmare le lacune del nostro modello di sviluppo creando le condizioni per una crescita più intelligente, sostenibile e solidale.

L'efficienza delle risorse sta diventando sempre più una priorità globale, svolgendo un ruolo chiave nella transizione verso la realizzazione di una società del riciclaggio totale, non solo per gli ovvi motivi ambientali di protezione dell'ambiente e riduzione dell'uso delle risorse, ma anche per garantire la crescita economica e competitività dei sistemi di produzione. Infine, l'efficienza delle risorse è anche necessaria da un punto di vista strategico per garantire la fornitura di risorse essenziali anche in quelle aree geografiche che sono povere di materie prime qual è il caso dell'Europa e dell'Italia in particolare.

Efficienza delle risorse significa anche valorizzazione dei rifiuti come risorsa, concetto che è poi alla base del modello di economia circolare che si contrappone a quello lineare, dove le risorse primarie entrano nel ciclo produttivo e i residui sono smaltiti come rifiuti, e non sono quindi valorizzati come risorsa. Recentemente proprio il vicepresidente della Commissione Europea Timmermans ha ribadito che l'Europa punterà sull'economia circolare non solo per motivi ambientali ma perché questa è l'unica scelta che darà profitto sul lungo termine visto che l'Europa importa circa il 60% dei carburanti fossili e metalli e ha un enorme deficit di risorse [2]. Il driver per ottenere questa transizione è l'eco-innovazione, cioè qualsiasi nuovo prodotto, processo, sistema gestionale o servizio che permetta di ridurre il consumo energetico e di risorse, e le emissioni nell'ambiente. A sua volta l'eco-innovazione è uno strumento essenziale per la green economy, che mira, al disaccoppiamento totale tra la crescita economica, l'impatto ambientale e il consumo di risorse.

Come già accennato, il recupero di materiali dalle batterie esauste è auspicabile non solo in termini di efficienza delle risorse, ma è una necessità ambientale in termini di sicurezza poiché a causa della loro

massiccia diffusione, le batterie al litio costituiscono un rischio ambientale qualora non vengano smaltite in maniera corretta. Ciò è dovuto alla presenza di sostanze nocive (solventi, elettrolita), metalli pesanti anche a potenziale attività cancerogena quali il cobalto, possibilità di sviluppo di vapori tossici (ad esempio acido fluoridrico e solventi organici), infine la presenza di litio anche in forma libera, che può essere causa d'incendi ed esplosioni ove non adeguatamente gestito, in particolare se esposto all'aria e soprattutto all'acqua, con la quale reagisce in maniera violenta (produzione di idrogeno). Inoltre, il litio nella sua forma pura è anche corrosivo ed è considerato leggermente tossico; come tutti i metalli alcalini è molto reattivo, e può facilmente diffondere nell'ambiente se non correttamente trattato, come dimostrano le prove di cessione svolte nell'ambito della precedente annualità [3].

Nelle batterie al litio, inoltre sono presenti altri composti pericolosi quali i sali fluororati 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 [4].

La problematica dello smaltimento improprio di batterie a accumulatori nel flusso dei Rifiuti Solidi Urbani (RSU) non riguarda tuttavia né il segmento "industriale" né quello "da autotrazione", ma più che altro riguarda il 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 rilevante afflusso di questo prodotto, quando esausto, nei Rifiuti Solidi Urbani.

Nello svolgimento delle attività di recupero siamo partiti dal considerare la batteria esausta non come un rifiuto, ma come risorsa che se opportunamente gestita e valorizzata, può garantire un approvvigionamento sostenibile e continuo negli anni di materiali ed energia.

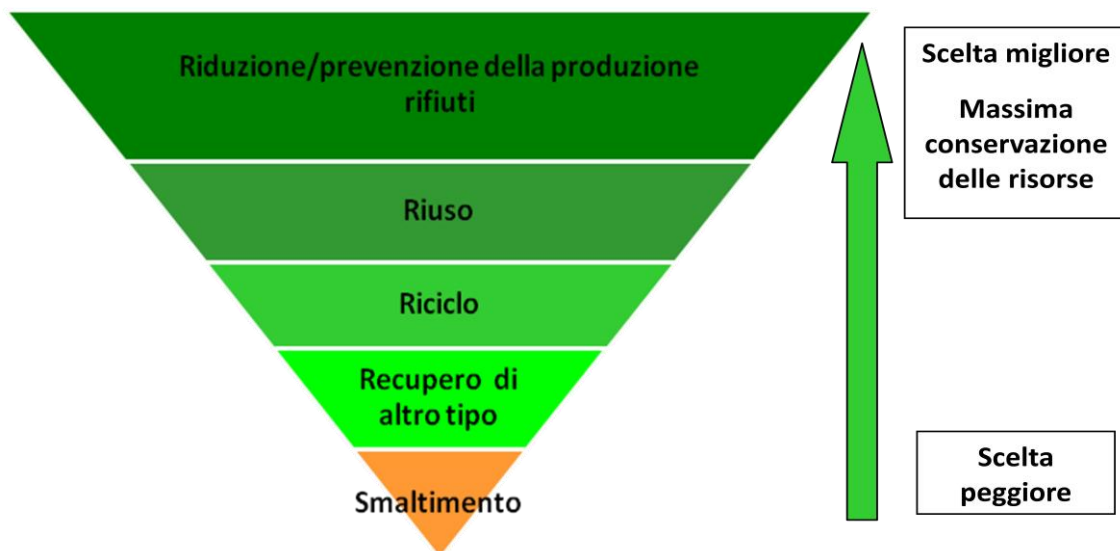


Figura 1. Diagramma della gerarchia delle azioni secondo la Direttiva Quadro sui Rifiuti 2008/98/EC

A questo proposito si ricorda la Direttiva Quadro sui Rifiuti 2008/98/EC in cui viene esplicitata a livello europeo la gerarchia nelle azioni che devono essere espletate nella gestione dei rifiuti, che può essere tradotta in maniera semplificata nella regola delle quattro R, in ordine di scelta preferenziale, rappresentata graficamente in figura 1:

- Riduzione dei rifiuti prodotti,
- Riutilizzo dei rifiuti (ad es. apparecchi elettronici ancora funzionanti o che possono essere riparati),
- Riciclo con la conversione di rifiuti in prodotti utili,
- Recupero di altro tipo (ad es. termovalorizzazione con produzione di energia).

Come si vede lo smaltimento è la scelta peggiore e quindi da evitare.

Seguendo la gerarchia delle azioni sopra descritta, il processo di recupero proposto, oggetto del report, si basa su un approccio prodotto-centrico in cui il rifiuto è considerato nella sua interezza; in generale, in questo modo tramite un processo idrometallurgico, preceduto da una fase di pretrattamento opportuna (fig. 2), si garantisce il massimo recupero di metalli, plastiche e altre materie prime dalle batterie e dai flussi di rifiuti in genere; si supera così il tipico processo di tipo metallo-centrico dove si punta al solo recupero dei metalli strategici e nella fattispecie delle batterie al cobalto e nichel principalmente, trascurando tutto il resto, litio compreso. L'obiettivo ultimo è quello della chiusura dei cicli e minimizzazione della produzione dei rifiuti, cosa che può rendere le soluzioni tecniche di trattamento fattibili non solo dal punto di vista dell'impatto ambientale, ma anche in termini economici.

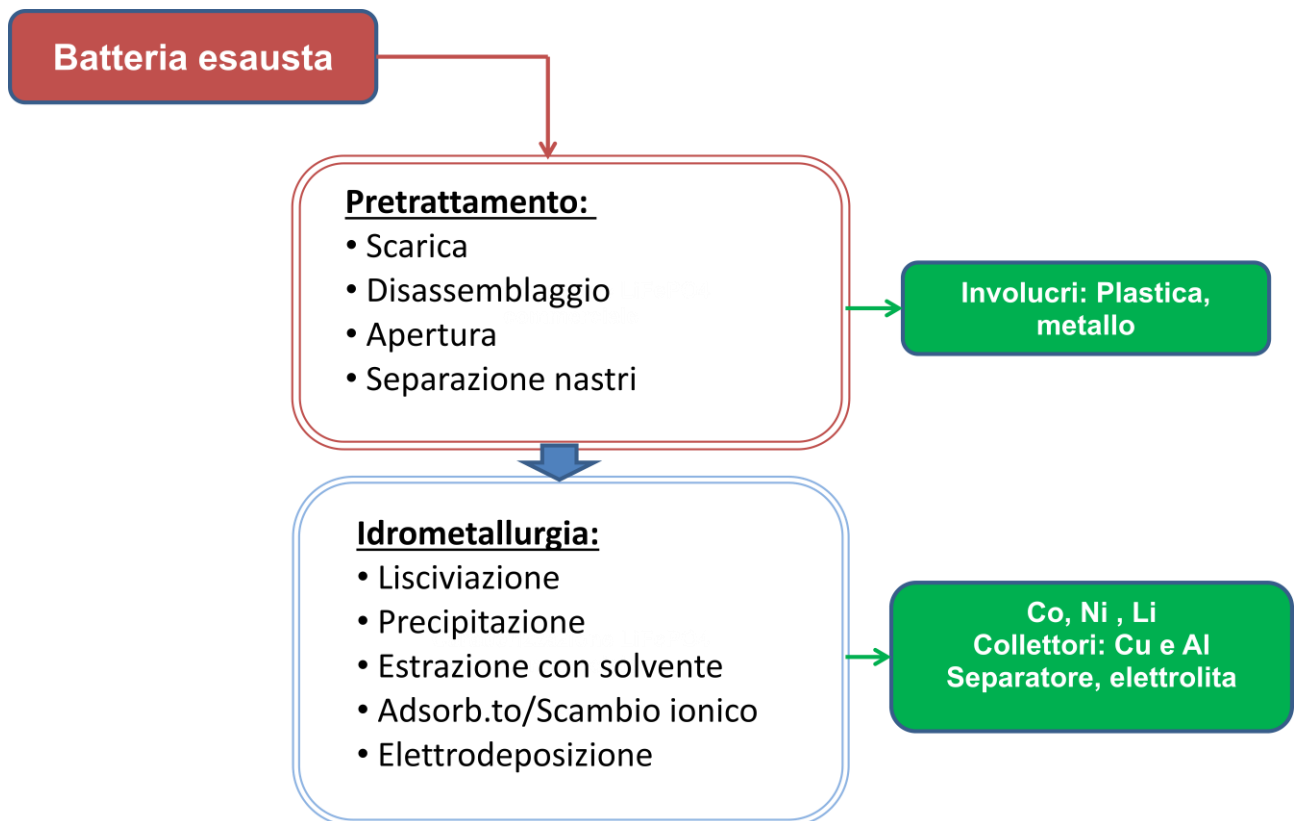
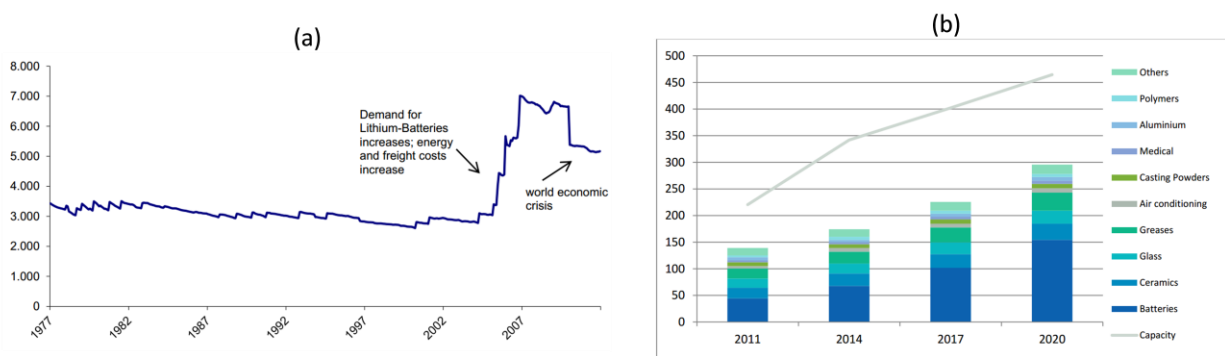


Figura 2. Schema di trattamento delle batterie litio-ione di tipo prodotto-centrico

## 1.2 Opportunità del recupero del litio

Per quanto concerne l'opportunità del recupero del litio stesso, si rileva subito come tale metallo non rientri tra le materie prime critiche, sia perché è valutato un basso rischio di approvvigionamento, sia perché attualmente risulta sostituibile in molte sue applicazioni; nonostante questo però il litio può essere comunque considerato una materia prima meritevole di attenzione dato il recente crescente trend di consumo derivante dai molteplici impieghi che trova nelle più svariate applicazioni.

L'utilizzo di litio attuale è stimato in 25.000 tonnellate all'anno[1]. Questo materiale è usato principalmente nella fabbricazione di batterie per computer, smartphone e altri dispositivi elettronici portatili. Un'altra applicazione importante è il suo utilizzo per le batterie delle auto elettriche. Oggi, la maggior parte del mercato di litio è destinato alla produzione di batterie agli ioni di litio, le quali hanno il triplo dell'energia di quelle al nichel/metallo e il doppio della potenza. Ricordiamo che l'importanza dell'approvvigionamento sicuro e sostenibile delle materie prime è uno dei pilastri della iniziativa europea sulle materie prime lanciata nel 2008 nell'ambito della quale, gli esperti selezionati dalla Commissione Europea hanno individuato nel 2010 una prima lista di elementi critici (Critical Raw Materials) poi aggiornata nel 2014 sulla base di alcuni criteri quali: il concreto rischio di fornitura prevedibile nell'immediato futuro, rischio ambientale del paese, il continuo aumento della domanda, scarsa sostituibilità e bassi tassi di riciclo dovuti a vari fattori quali ad esempio la mancanza di tecnologie adeguate. Dai risultati di questo studio è originato l'elenco delle 20 materie prime strategiche essenziali, che comprende soprattutto i cosiddetti metalli di specialità, per la maggior parte dei dispositivi elettrici ed elettronici, ormai indispensabili in tutte le economie avanzate, e la cui produzione risulta attualmente concentrata in un ristretto numero di paesi, per lo più extra-europei.



**Figura 3. a) -Andamento del prezzo del litio 1977-2011 (\$/mt) e b)-Previsioni di uso e capacità mondiale di carbonato di litio al 2020 nei diversi settori di applicazione (kt. )Fonte: European Commission, 2014 [5,6]**

Il litio pur non essendo materiale critico propriamente detto, supera la soglia di criticità per quanto riguarda la sua importanza economica, visto l'andamento del mercato del litio negli ultimi anni che ha fatto impennare le quotazioni di questo metallo, i cui prezzi si prevede aumenteranno anche nei prossimi anni. Si prevede inoltre che il maggiore settore di impiego del litio da oggi al 2020 sarà in termini progressivamente crescenti proprio quello delle batterie la cui produzione ha un trend in continua crescita (fig. 3); infatti le batterie al litio che già 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, lasciando prevedere la generazione di una grande quantità di batterie esauste nel prossimo futuro con relativi costi ambientali ed economici per il loro smaltimento ancora da definire con precisione [5].

Inoltre l'importanza strategica del litio è anche dovuta al fatto che in Europa come in Italia, non ci sono giacimenti contenenti litio che, a livello mondiale, proviene principalmente da Cile ed Australia (rispettivamente 45% e 34% nel 2013) ed in misura minore da altri paesi (Argentina, USA, Cina, Brasile e Portogallo, unico paese europeo, con l'1%) [6]. Invece, la produzione di batterie al litio è concentrata in Asia (60% della produzione mondiale nel 2012), con il Giappone che fa da apripista. Questo metallo si trova più frequentemente in combinazione con sali, compreso quello marino e i più grandi giacimenti mondiali si trovano nei laghi salati delle Ande sopra i 3.500m.

In questo scenario, sarebbe auspicabile aumentare il tasso di riciclaggio del litio dai prodotti a fine vita, tasso che al momento invece sembra trascurabile nonostante gli obiettivi posti dalla Commissione Europea con la direttiva del 2008.



### 1.3 Metodologia idrometallurgica e recupero di materiali da RAEE e batterie

Come anticipato e illustrato in figura 2, generalmente, per realizzare un approccio prodotto centrico nel trattamento di rifiuti elettrici ed elettronici a fine vita, come pure nel nostro caso delle batterie al litio esauste, la via più opportuna è sicuramente quella idrometallurgica; infatti, confrontando quest'ultima tipologia di processo con le altre, si rileva come tale processistica sia più, flessibile, selettiva e controllabile. In particolare, 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.



Figura 4. Processo idrometallurgico per il recupero di materiali da batterie esauste o in generale da RAEE

Come si vede nella figura 4, generalmente, i processi di recupero idrometallurgici miranti al recupero di materiali da RAEE, prevedono 3 fasi principali:

1. Pretrattamento: prima separazione delle componenti e rimozione delle fonti di pericolo;
2. Trattamento secondario: separazione avanzata e dissoluzione dei componenti generalmente tramite una serie di lisciviazioni acide o alcaline di materiale solido;
3. Recupero e purificazione: resa di elementi/composti di valore aggiunto vario, nella stechiometria e grado di purezza desiderato; ciò si realizza mediante procedure di separazione e purificazione completate tramite operazioni che riescono ad isolare e concentrare i metalli di interesse; tra queste si ricordano la precipitazione, estrazione con solvente; estrazione con fluidi supercritici; osmosi inversa/nanofiltrazione/ultrafiltrazione; scambio ionico; adsorbimento su carbone o altri materiali poveri; metodi elettrochimici, etc, etc. Tali tecnologie per la loro peculiarità trovano enormi potenzialità di espansione nel recupero selettivo di materiali critici ad elevato valore aggiunto da RAEE.

Rispetto ai trattamenti termici (pirometallurgici), la metodologia idrometallurgica presenta diversi vantaggi:

- alta selettività (che significa elevata purezza dei prodotti finali e quindi maggior valore aggiunto);
- operazioni condotte prevalentemente a temperatura ambiente (quindi costi energetici e di esercizio contenuti);

- possibilità di trattare matrici contenenti basse concentrazioni di metalli;
- limitate quantità di emissioni in atmosfera;
- modularità degli impianti e flessibilità di esercizio.

È in ogni caso importante sottolineare come i processi di separazione siano spesso specifici per alcuni elementi e non consentano il recupero contemporaneo di tutti i metalli di interesse potenzialmente recuperabili. È necessario quindi procedere alla messa a punto di una serie di processi di separazione ed estrazione che tengano in considerazione le caratteristiche chimico-fisiche dei metalli da recuperare. Per questo motivo, lo sviluppo e la gestione di un processo di separazione selettiva necessita dell'attenta supervisione di personale qualificato. Nell'ottica di uno sviluppo sostenibile dei processi produttivi l'idrometallurgia rappresenta una risposta tecnologicamente avanzata alla minimizzazione, alla valorizzazione e al riciclaggio dei rifiuti [7].

#### 1.4 Applicazione della metodologia al caso delle batterie esauste

Le batterie litio-ione consistono di due elettrodi a film sottili: l'anodo è costituito da rame metallico e il catodo di alluminio metallico. Il film catodico è ricoperto da materiale attivo in polvere sottile aggregata tramite un legante polimerico quale il polivinilidene fluoruro (PVDF) disciolto in N-metil-2-pirrolidone (NMP); è questo il legante più usato nelle LIBs per le sue caratteristiche di inerzia chimica verso l'elettrolita (LiPF<sub>6</sub>) e il litio, per la sua stabilità termica e la lavorabilità meccanica; l'anodo invece è ricoperto da polvere di carbonio grafittico. Ovviamente anodo e catodo sono realizzati con materiali che consentono la migrazione di ioni litio attraverso una soluzione elettrolitica costituita da un sale di litio fluorurato sciolto in un solvente organico aprotico o in una miscela di solventi.

La nostra sperimentazione si è occupata di batterie LFP dove il materiale attivo catodico, capace d'intercalare gli ioni litio in modo reversibile all'interno della propria struttura, è il LiFePO<sub>4</sub>, uno dei materiali emergenti studiati per le batterie al litio ricaricabili. In particolare, tale materiale ha un'elevata capacità specifica teorica (170 mA h/g), elevata ciclabilità (scarsa degradazione del materiale), e buone prestazioni elettrochimiche; altre qualità che lo rendono un materiale molto interessante per applicazioni nelle batterie ricaricabili per veicoli elettrici sono la sua non tossicità, il basso costo dei componenti data l'elevata abbondanza di ferro in natura, e una buona stabilità termica determinante in relazione alla sicurezza e resistenza agli incendi.

Parecchi metodi sono stati proposti per il trattamento delle batterie litio-ione esauste allo scopo di recuperare i metalli contenuti. I processi di separazioni fisici quali la frantumazione, separazione magnetica, galleggiamento etc. etc. non possono da soli ottenere il pieno recupero dei metalli che richiedono invece un processo di tipo chimico. 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; generalmente infatti, un tipico processo di trattamento di batterie esauste prevede i seguenti steps principali:

1. Pretrattamento e scarica completa della batteria, fondamentale per la sicurezza dell'operatore e dell'ambiente. Tutte le celle che presentano una potenza residua devono essere scaricate a valori prossimi allo zero, perché quando la cella è ancora attiva l'operazione di apertura può indurre un incontrollato rilascio di energia chimica con fenomeni di corto-circuito e autocombustione.
2. Smantellamento e apertura della batteria che si deve condurre in condizioni di sicurezza per la presenza all'interno della batteria esausta di litio metallico; questo potrebbe provocare una reazione esplosiva a contatto con l'umidità dell'aria. Anche l'elettrolita è pericoloso in quanto a contatto con aria e umidità forma l'acido fluoridrico, estremamente tossico (LiPF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O → LiF + POF<sub>3</sub> + 2HF(g)). Da non dimenticare poi la presenza di solventi organici e possibilità quindi di sviluppo di vapori nocivi in fase di apertura.
3. Rimozione degli involucri ed estrazione delle celle: il materiale plastico e metallico dell'involucro è separato manualmente dal resto del materiale (nastro catodico, nastro anodico e separatore).

4. Svolgimento dei nastri anodico e catodico e separazione delle polveri attive dai relativi supporti metallici e polimerici tramite metodi di tipo fisico e/o chimico, quali sonicazione e solvatazione usando opportuni solventi a basso impatto ambientale.
5. Una volta ottenute le polveri attive catodiche, si può procedere sottoponendo le stesse ad un processo di recupero idrometallurgico che se necessario, inizia con una lisciviazione acida, avente lo scopo di portare in soluzione le specie di interesse.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Vengono qui di seguito descritte le varie operazioni unitarie necessarie per il trattamento delle batterie esauste litio-ione e che portano alla definizione di un processo di recupero del litio; si considera come punto di partenza l'ottenimento della polvere attiva catodica, opportunamente separata dal supporto in alluminio. Nel nostro caso si fa notare che per semplificare il processo di separazione dei metalli dopo lisciviazione, e dunque il recupero del litio, si è scelto di non procedere alla triturazione degli elettrodi (shredding and sieving) che invece è usuale in letteratura; in questo modo si riesce a recuperare più facilmente anche i fogli anodico e catodico, evitando che rame e alluminio vengano disciolti in soluzione per attacco acido.

### 2.1 Lisciviazione acida

Una volta ottenuta la polvere catodica attraverso le diverse fasi descritte in precedenza, si deve passare ad un metodo chimico; infatti, il pretrattamento degli elettrodi così come descritto in 1.4, non riesce da solo a realizzare lo stripping completo del materiale anodico e catodico dai supporti di Cu e Al, e poiché tali materiali sono matrici complesse che contengono oltre al metallo attivo, anche il carbone, il binder organico e additivi vari, il processo che segue, potrà conseguentemente presentare un certo grado di complessità.

Il metodo più diffuso per ottenere la separazione completa del materiale attivo dai supporti catodici e anodici in idrometallurgia, è la lisciviazione per cui la polvere ottenuta separando la plastica, 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 del Li, dipende da molti fattori quali: la conc. dell'acido, T, tempo di reazione e rapporto solido liquido. Anche la natura del lisciviante ovviamente influenza l'efficienza del processo e si distinguono gli acidi convenzionali : HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dagli acidi organici, scelta più environmentally-friendly, quali l'acido citrico, ossalico, malico etc. ect.

#### 2.1.1 Materiali e metodi

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.

Si tratta quindi di prove simulate su campioni di materiale catodico LiFePO<sub>4</sub> commerciale (Shandong Gelon LIB Co.,Ltds) già addizionato con carbone e già usato nelle prove della precedente annualità dove lo stesso era stato anche caratterizzato[3]; in tabella 1 è riportata la composizione percentuale della polvere, che nel caso del ferro ha fatto notare una discrepanza con i valori misurati nei nostri laboratori che pongono tale percentuale pari al 40.1%.

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

Type	LiFePO <sub>4</sub> /GN-15	
Term	Standard	Inspection data
Pressed Density (g/cm <sup>3</sup> )	>0.8	1.0
Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /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	

Come agenti liscivianti sono stati presi in considerazione solo gli acidi minerali, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in quanto si è visto precedentemente come un acido organico, quale l'acido citrico, non riesca a dare rese di lisciviazione superiori al 35 %, nonostante la concentrazione 3M utilizzata.

Tutti gli acidi utilizzati sono di grado analitico. Per la preparazione di tutte le soluzioni si è usata acqua acqua distillata (cond.<0.5mS/m).

Le condizioni scelte per le prove di lisciviazione sono state selezionate allo scopo di minimizzarne l'impatto ambientale, quindi temperatura ambiente, e minimo utilizzo dei reagenti, tradotto in concentrazioni più basse possibili e minore rapporto solido/liquido.

In particolare le condizioni di lisciviazione comuni a tutte le prove sono state:

- concentrazione acidi 1M, 2M, 3M
- rapporto solido/liquido 1/10
- cinetiche a 0.5, 1 e 2 ore

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 manuale a siringa.

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 (Figura 5).

### 2.1.2 Spettrofotometria per assorbimento atomico

La spettrometria di assorbimento atomico è una tecnica analitica caratterizzata da una elevata specificità e selettività, e da una strumentazione d'uso relativamente semplice. Questa tecnica è inoltre in grado di assolvere numerosi compiti routinari nei laboratori, dalla misura di elementi in tracce alla determinazione dei componenti maggioritari.

La spettrometria di assorbimento atomico si basa sull'assorbimento degli atomi degli elementi di alcune radiazioni di definita lunghezza d'onda cui segue un processo di rilassamento che avviene per via non radiante (termica) o radiante (emissione di radiazioni). L'assorbimento è direttamente proporzionale all'intera popolazione di atomi presenti nel cammino ottico e quindi alla concentrazione dell'elemento nel campione.



**Figura 5. Varian Spectra FS20**

Componenti essenziali di uno strumento per assorbimento atomico sono la sorgente, il sistema di atomizzazione, il monocromatore e il rivelatore.

Come sorgente è indispensabile usare sistemi che emettano spettri di righe, che hanno bande passanti molto piccole (0,002 nm). La lampada più usata è quella a catodo cavo, la quale emette uno spettro molto ristretto e caratteristico dell'elemento di cui è fatto il catodo stesso.

Queste lampade possono essere selettive per una sola specie quando il catodo è rivestito di un solo metallo (sodio, cromo, litio, ...) oppure possono essere lampade composite adatte all'analisi di più specie analitiche quando il catodo è rivestito di più metalli. Naturalmente le lampade specifiche offrono una maggiore affidabilità, stabilità e durata rispetto alle lampade composite.

Durante un'analisi in AAS, il campione, di solito una soluzione, viene introdotto nel sistema di atomizzazione dove viene nebulizzato e portato allo stato atomico. Qui viene colpito dalla radiazione caratteristica dell'elemento prodotta da un'apposita sorgente che emette appunto uno spettro a righe. La radiazione attraversando il campione atomizzato viene assorbita parzialmente; quindi va nel monocromatore, costituito da un reticolo ad alta dispersione che disperde le radiazioni presenti: la fenditura di uscita isola la riga analitica dalle altre. La radiazione analitica colpisce il rivelatore, producendo un segnale che viene amplificato, elaborato e quindi produce sul display un valore numerico.

L'apparecchio realizza solo l'analisi quantitativa, perché bisogna utilizzare una sorgente specifica e quindi conoscere in anticipo l'analita, che deve essere presente nella sorgente.

## **2.2 Precipitazione dell'idrossido ferrico**

Una volta portati in soluzione i due metalli principali costituenti il materiale catodico tramite lisciviazione, si può facilmente separare il ferro dal litio sfruttando il basso prodotto di solubilità dell'idrossido ferrico ( $K_{ps}=1.1 \times 10^{-36}$ ) attraverso una reazione di precipitazione (fig.6).

La precipitazione costituisce uno dei metodi più usati di separazione nell'analisi quantitativa, ed è la base della gravimetria. Nella precipitazione la sostanza da determinarsi viene trasformata in un composto di solubilità così piccola da poter essere separato dalla soluzione per filtrazione in modo praticamente totale. Questo composto deve avere, od assumere con trattamenti particolari (essiccamento, calcinazione all'aria, calcinazione in corrente di idrogeno o di altri gas, ecc.), una composizione definita ed essere adatto ad essere pesato.

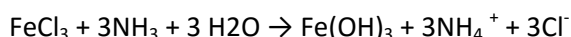
In generale in gravimetria devono essere soddisfatte queste condizioni:

- Il precipitato che si forma deve essere quantitativamente insolubile
- Facilmente filtrabile
- Avere uno stato fisico tale per cui possa essere facilmente lavato
- Possa essere seccato o calcinato
- La soluzione non deve contenere ioni che possano inquinare il precipitato



**Figura 6. Soluzione di precipitazione dell' idrossido ferrico**

La reazione di precipitazione nel caso dell'idrossido ferrico è la seguente:



Come reattivo precipitante tra la soda e l'ammoniaca, si sceglie generalmente quest'ultima in quanto si vuole evitare il raggiungimento di valori di pH troppo alti ed inoltre la soda può contenere impurezze che peggiorano la qualità del precipitato.

Il precipitato che si forma è di tipo gelatinoso amorfo. Infatti, in un primo tempo si separano aggregati di molecole di dimensioni colloidali. Si tratta cioè di un precipitato costituito da particelle piccolissime (aventi diametro compreso tra  $10^{-6}$  e  $2 \times 10^{-4}$  mm) che non è filtrabile. In questi aggregati le molecole per la loro «idrofilia» mantengono legate intorno a sé un numero notevole di molecole d'acqua, si che l'orientamento delle singole molecole a dare cristalli (velocità di orientamento) viene molto ostacolato. Questi aggregati, non appena cessano le condizioni per cui possono mantenersi in soluzione colloidale, danno degli agglomerati gelatinosi (aggregati secondari) flessibili e plastici.

Quindi, particolare cura è necessaria in questi casi nella esecuzione della precipitazione e soprattutto nella fase di filtrazione del precipitato che può presentarsi problematica. Infatti, la grandezza delle particelle di un precipitato può essere molto variabile ed è influenzata da: temperatura, velocità di mescolamento, concentrazione dei reagenti e solubilità del precipitato.

Di seguito vengono elencate le modalità di esecuzione della precipitazione:

1) Innanzitutto si deve portare il ferro presente in soluzione da  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , tramite ossidazione con acqua ossigenata:  $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

Si procede infatti precipitando l'idrossido ferrico che risulta più insolubile del ferroso ( $k_{ps}=1.64 \times 10^{-14}$ ).

La soluzione risultante deve essere gialla senza riflessi verdi dovuti agli ioni ferrosi.

2) La soluzione viene scaldata fino a incipiente ebollizione. Quindi si aggiunge goccia a goccia idrossido di ammonio al 30% diluito 1:1, agitando con una bacchetta, fino a che la soluzione sia satura di ammoniaca (si verifica odorando con molta cautela) e la precipitazione dell'idrossido ferrico sia completa. Si fa poi bollire la soluzione per un minuto, e quindi si lascia depositare il solido: il liquido supernatante deve essere incolore. L'aggiunta di qualche goccia di idrossido di ammonio non deve provocare formazione di nuovo precipitato.

3) A questo punto si lascia digerire il precipitato per circa mezz'ora a temperatura controllata. Questa operazione migliora la purezza e la filtrabilità del precipitato che, essendo colloidale, tende ad inglobare molte impurezze. Infatti, durante la digestione intervengono una serie di variazioni quali:

- le dispersioni colloidali vengono coagulate
- cristalli di piccole dimensioni si ridisciolgono e riprecipitano sulla superficie della particelle di dimensioni maggiori
- gli ioni alla superficie si depositano lentamente dando luogo a cristalli di forma regolare
- si perdono molte delle impurezze

4) Segue quindi la separazione del precipitato per filtrazione; questo è un procedimento molto delicato poiché si rischia di non separare tutto il solido dal surnatante.

Per questo abbiamo tentato diversi modi di filtrazione sia con membrana filtrante che con carta da filtro rapida senza ceneri, e con modalità diverse: per gravità e a pressione ridotta. La filtrazione deve avvenire per decantazione, cioè lasciando depositare il solido sul fondo del becher e filtrando il liquido supernatante, ritardando il più possibile il trasferimento del precipitato sul filtro. In questo modo si evita l'intasamento dei pori del filtro.

5) Si procede quindi al lavaggio del precipitato con piccole porzioni di soluzione bollente di nitrato di ammonio. E' anche questa una operazione molto importante che deve essere condotta con attenzione e che serve ad eliminare le impurezze presenti nel solido.

6) A questo punto si trasferisce tutto il solido sul filtro che verrà poi eventualmente seccato, inserito in un crogiolo e calcinato in modo da ottenere l'ossido.

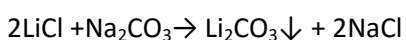
7) Il surnatante invece viene recuperato e portato a volume per poter analizzare il contenuto di litio e verificare una eventuale perdita del metallo che potrebbe finire inglobato nell'idrossido.

### 2.3 Recupero del litio come fosfato o carbonato

Il litio è un metallo sempre monovalente, con un comportamento simile a quello degli altri metalli alcalini, i suoi sali, eccetto quelli che derivano da anioni di per sé colorati, sono tutti incolori e per lo più molto solubili in acqua; fanno eccezione alcuni composti scarsamente solubili in acqua come il fluoruro LiF, il carbonato  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e il fosfato  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , che impartiscono al litio maggiori analogie con i metalli alcalino-terrosi, in particolare berillio e magnesio. Questa caratteristica viene sfruttata per separare da una soluzione acquosa il  $\text{Li}^+$  sottoforma di carbonato o fosfato.

Il carbonato di litio è il sale ternario che l'acido carbonico forma con il litio. Si presenta come un solido bianco scarsamente solubile in acqua (densità 2,11- m.p. 1310°C) di forma cristallina monoclinica. A differenza del carbonato di sodio che può esistere sottoforma di tre diversi idrati, il carbonato di litio esiste solo in forma anidra. L'apparente aumentata solubilità del carbonato di litio in presenza di una leggera pressione di  $\text{CO}_2$  è dovuta alla formazione del bicarbonato  $\text{LiHCO}_3$  che è maggiormente solubile.

La reazione di precipitazione per aggiunta di carbonato ad una soluzione di un sale solubile di litio è la seguente:



La solubilità del carbonato di litio diminuisce all'aumentare della temperatura [8]:

- 1.5 g/100mL a 0°C
- 1.3 g/100mL a 25°C
- 0.7 g/100mL a 100°C

Questa caratteristica viene sfruttata nel processo di purificazione, per cui riscaldando una soluzione satura di carbonato di litio si ha cristallizzazione di  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  puro.

Il litio fosfato è un solido incolore di struttura cristallina rombica (densità 2,54-m.p. 837°C). Contrariamente ai fosfati degli altri metalli alcalini è solo scarsamente solubile in acqua ( $k_{ps}=2.37 \times 10^{-4}$ ); quando un fosfato

solubile è aggiunto ad una soluzione di un sale di litio, questo precipita come sale semiidrato  $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . Di seguito è riportata la reazione di precipitazione:



In letteratura sono presenti diversi esempi di recupero del litio sottoforma di carbonato [9-13], mentre per il fosfato si possono trovare principalmente brevetti statunitensi e giapponesi [14-16]; nel nostro caso abbiamo voluto procedere alle prove di precipitazione e recupero del litio provando entrambe le reazioni, allo scopo di confrontarne le rese; come soluzioni di partenza si sono tenute conto quelle provenienti dallo step precedente di separazione del ferro e in particolare sia quelle in ambiente cloridrico che nitrico.

### 2.3.1 Precipitazione del carbonato di litio $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Nel caso del carbonato di litio si procede innanzitutto effettuando la concentrazione della soluzione proveniente dallo stadio di precipitazione dell'idrossido ferrico. Successivamente si aggiunge una soluzione satura di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , operando ad una temperatura prossima ai  $100^\circ\text{C}$  visto che la solubilità del carbonato di litio in una soluzione acquosa è inversamente proporzionale alla temperatura. La corretta quantità di sodio carbonato, la cui solubilità a  $100^\circ\text{C}$  è di circa  $45,5 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ , viene aggiunto direttamente alla soluzione lentamente e in continua agitazione. Il carbonato di litio viene recuperato dopo filtrazione a pressione ridotta su membrana filtrante in nylon a causa del pH elevato che potrebbe danneggiare la cellulosa e bucare il filtro, e lavato con una soluzione diluita di carbonato per rimuovere il liquido residuo; il surnatante viene quindi sottoposto ad analisi quantitativa per determinare il contenuto residuo di ioni litio. Così facendo il litio si dovrebbe recuperare completamente. Tuttavia, i risultati analitici riportati in letteratura mostrano che si raggiungono rese comprese tra il 50 e l' $80 \pm 1\%$  [17].

### 2.3.2 Precipitazione del fosfato di litio $\text{Li}_3\text{PO}_4$

Nel caso del litio fosfato, anche qui è necessario innanzitutto concentrare la soluzione di partenza proveniente dalla reazione di precipitazione dell'idrossido ferrico; quindi si aggiunge un sale di litio solubile, in particolare  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , l'indicazione è quella di aggiungere tale sale in eccesso stechiometrico pari al 25-30%. Anche in questo caso la reazione si fa avvenire a caldo  $70\text{-}80^\circ\text{C}$ , e dopo aver aggiunto il sale che già porta ad un aumento di pH, si procede poi aggiungendo soda allo scopo di arrivare intorno a  $\text{pH}=10$ ; si usa soda molto concentrata (20 M) allo scopo di non diluire troppo la soluzione. Il fosfato di litio viene recuperato dopo filtrazione a pressione ridotta su membrana filtrante in nylon a causa del pH elevato della soluzione che potrebbe danneggiare la cellulosa, poi lavato con una soluzione diluita di idrogeno fosfato di sodio per rimuovere il liquido residuo; il surnatante viene quindi sottoposto ad analisi quantitativa per determinare il contenuto residuo di ioni litio.

## 2.4 Risultati

### 2.4.1 Risultati della lisciviazione acida

I risultati complessivi delle prove di cinetica su tre tempi, condotte con acido 1M su circa 1g di polvere commerciale, sono riportati nella tabella 2; si vede come indipendentemente dal tempo di lisciviazione le percentuali rimangono basse anche dopo 2 ore, sia per il litio che per il ferro. Ciò indica come sia necessario impiegare un acido con maggiore forza e dunque più concentrato. Da notare che le percentuali di metallo lisciviato presenti in tabella, sono state calcolate sulla base del contenuto in metallo nella quantità di polvere inizialmente pesata secondo quanto ottenuto nelle prove di caratterizzazione della polvere commerciale svolte nella precedente annualità.



**Tabella 2. Risultati complessivi delle prove di lisciviazione condotte con acidi 1M**

tab. 1		<u>Li</u>			<u>Fe</u>		
Condizioni sperimentali	Agente lisciviante HA 1M	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.
I prova 30 min	HCl	31,35	30,55	71,06	197,25	192,24	47,941
	HNO <sub>3</sub>	32,28	31,16	72,48	224,00	215,82	53,820
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30,87	29,81	69,34	237,75	229,63	57,265
II prova 60 min	HCl	32,03	31,17	72,50	187,50	184,78	46,08
	HNO <sub>3</sub>	32,95	32,02	74,47	191,50	186,06	46,40
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32,86	32,47	75,51	246,25	243,32	60,68
III prova 120 min	HCl	32,21	31,06	72,23	195,00	188,04	46,89
	HNO <sub>3</sub>	33,30	32,16	74,79	217,37	209,89	52,34
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32,09	31,48	73,23	266,00	260,98	65,08

Le prove successive sono state quindi condotte con gli acidi più concentrati, 2M e 3M; i risultati in tabelle 2 e 3.

**Tabella 3. Risultati complessivi delle prove di lisciviazione condotte con acidi 2M**

tab. 2		<u>Li</u>			<u>Fe</u>		
Condizioni sperimentali	Agente lisciviante HA 2M	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.
I prova 30 min	HCl	43,31	41,69	96,97	358,02	344,66	85,95
	HNO <sub>3</sub>	42,46	41,26	95,96	379,50	368,80	91,97
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42,62	41,40	93,54	348,25	338,50	82,05
II prova 60 min	HCl	43,78	42,58	99,02	388,50	380,80	94,96
	HNO <sub>3</sub>	43,28	42,18	98,09	380,50	370,31	92,34
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43,10	41,99	97,67	363,01	353,73	88,21
III prova 120 min	HCl	42,78	41,65	96,87	399,37	388,80	96,95
	HNO <sub>3</sub>	43,23	41,99	97,66	403,25	391,67	96,15
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44,41	42,83	99,61	366,01	354,64	88,43

**Tabella 4. Risultati complessivi delle prove di lisciviazione condotte con acidi 3M**

tab. 3		<u>Li</u>			<u>Fe</u>		
Condizioni sperimentali	Agente lisciviante HA 3M	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.
I prova 30 min	HCl	42,56	41,62	96,79	378,01	369,67	92,18
	HNO <sub>3</sub>	42,81	41,77	97,15	380,75	372,19	92,81
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43,18	42,06	97,82	408,02	396,42	98,85

Le prove con acido 3M sono state condotte allo scopo di verificare la possibilità di diminuire i tempi di lisciviazione fino a 30 minuti.

Nelle tabelle 5a, b e c sono inoltre riportati, in maniera accorpata, utile per eventuali confronti, i risultati ottenuti nelle diverse prove di lisciviazione con i vari acidi.

**Tabelle 5a,b,c. Risultati complessivi delle prove di lisciviazione con HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

tab. 5a: HCl		<u>Li</u>			<u>Fe</u>		
Condizioni sperimentali	Agente lisciviante HCl	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.
1M	30 min	31,35	30,55	71,06	197,25	192,24	47,94
	60 min	32,03	31,17	72,50	187,50	184,78	46,08
	120 min	32,21	31,06	72,23	195,00	188,04	46,89
2M	30 min	43,31	41,69	96,97	358,02	344,66	85,95
	60 min	43,78	42,58	99,02	388,50	380,80	94,96
	120 min	42,78	41,65	96,87	399,37	388,80	96,95
3M	30 min	42,56	41,62	96,79	378,01	369,67	92,18

Tab. 5b: HNO <sub>3</sub>		<u>Li</u>			<u>Fe</u>		
Condizioni sperimentali	Agente lisciviante HNO <sub>3</sub> 1M	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.
1M	30 min	32,28	31,16	72,48	224,00	215,82	53,820
	60 min	32,95	32,02	74,47	191,50	186,06	46,40
	120 min	33,30	32,16	74,79	217,37	209,89	52,34
2M	30 min	42,46	41,26	95,96	379,50	368,80	91,97
	60 min	43,28	42,18	98,09	380,50	370,31	92,34
	120 min	43,23	41,99	97,66	403,25	391,67	96,15
3M	30 min	42,81	41,77	97,15	380,75	372,19	92,81

Tab. 5c: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		<u>Li</u>			<u>Fe</u>		
Condizioni sperimentali	Agente lisciviante H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.	mg lisciviati	mg/g polvere pesata	% lisciv.
1M	30 min	30,87	29,81	69,34	237,75	229,63	57,265
	60 min	32,86	32,47	75,51	246,25	243,32	60,68
	120 min	32,09	31,48	73,23	266,00	260,98	65,08
2M	30 min	42,62	41,40	93,54	348,25	338,50	82,05
	60 min	43,10	41,99	97,67	363,01	353,73	88,21
	120 min	44,41	42,83	99,61	366,01	354,64	88,43
3M	30 min	43,18	42,06	97,82	408,02	396,42	98,85

Come si vede dalla tabella dei risultati l'efficienza della lisciviazione è piuttosto rilevante nel caso del litio con tutti gli acidi testati quando dalla concentrazione 1M si passa a 2M; questo è tanto più vero nel caso del ferro, che mostra una cinetica di lisciviazione più lenta del litio.

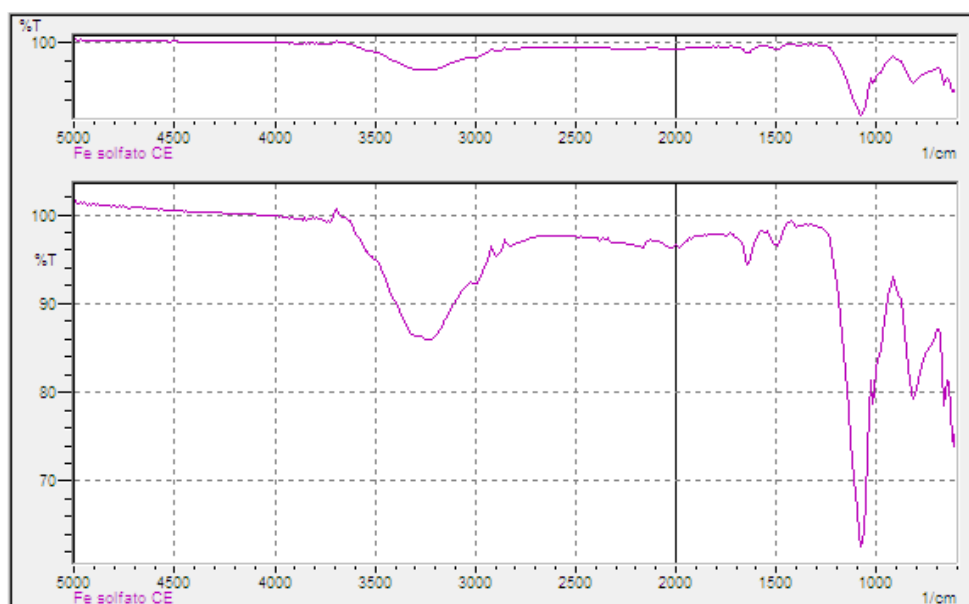
Dall'analisi dei risultati accorpati emergono differenze minime tra le performance dei tre diversi acidi minerali, per cui a questo stadio del processo non è stata fatta una scelta definitiva dell'agente lisciviante, decidendo quindi di procedere allo step successivo conducendo le prove di precipitazione dell'idrossido ferrico con i tre diversi acidi per verificarne ancora l'efficienza, selezionare il migliore e ottimizzare quindi le rese del processo.

La scelta della concentrazione e tempo ottimale di lisciviazione è caduta sugli acidi 2M e tempo 60 minuti, in modo da avere un compromesso tra la migliore efficienza e condizioni di reazione piuttosto blande evitando così acidi più concentrati che non migliorano di molto le percentuali di lisciviazione.

#### 2.4.2 Risultati della precipitazione dell'idrossido ferrico

Una volta definite le condizioni di lisciviazione ottimali, tali soluzioni sono state sottoposte alla reazione di precipitazione dell'idrossido ferrico.

Questa reazione, come visto deve essere preceduta dalla ossidazione del ferro a numero di ossidazione +3; tale reazione deve essere condotta a temperatura ambiente in quanto altrimenti si può notare la formazione di un precipitato bianco che risulta poco solubile e che potrebbe interferire con la seguente formazione dell'idrossido. Ciò è particolarmente evidente nel caso dell'ossidazione condotta sulle soluzioni di lisciviazione con acido solforico, dove anche a temperatura ambiente non appena viene aggiunta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, si forma un precipitato pulverulento di colore bianco sporco che si fa più copioso all'aumentare della temperatura; tale precipitato si è poi verificato essere ferro solfato (fig. 7), che è poco solubile sia come solfato ferrico che ferroso. Si è tentato quindi di precipitare quantitativamente tale composto e allontanare così il ferro dalla soluzione, ma l'operazione si è rivelata molto laboriosa perché richiede molti passaggi di filtrazione e precipitazione, inoltre ad ogni passaggio c'è una certa perdita di litio che rimane inglobato nel sale; si è quindi abbandonata la sperimentazione sulle soluzioni di lisciviazione condotte con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figura 7. Spettro di assorbimento IR del precipitato ottenuto nel caso delle soluzioni di lisciviazione in ambiente solforico**

Altra considerazione riguarda la concentrazione iniziale di ferro nelle soluzioni che deve essere opportunamente scelta (minore di 3g/L), in modo da non avere una quantità eccessiva di precipitato che porterebbe a non distinguere alcun surnatante nella soluzione e a complicare ulteriormente la sua filtrazione.

Per quanto concerne i risultati, si sono provate diverse modalità di precipitazione e di filtrazione, fino a fissare come ottimali queste condizioni:

- Temperatura intorno ai 75°C
- Aggiunta di NH<sub>3</sub> 1:1 fino a pH 7.5
- Filtrazione con carta da filtro rapida a pressione ridotta
- Ulteriore filtrazione con membrana filtrante 0.45 mm in acetato di cellulosa.

Così facendo, si riesce a precipitare quantitativamente il ferro, ma data la natura colloidale del precipitato, non si può comunque evitare del tutto una certa perdita di litio, che rimane inglobato nel precipitato.

I risultati sono riportati nella Tabella 6, dove si possono verificare le rese della precipitazione, in termini di perdita di litio considerando un bilancio rispetto alla quantità iniziale pesata o rispetto alla quantità presente in soluzione dopo lisciviazione. In tabella è riportato il bilancio considerando il contenuto di litio in soluzione dopo lisciviazione; le percentuali relative alla perdita di litio comunque non variano molto nei due casi e sono comprese tra l'8 e il 9 %.

**Tabella 6. Risultati della precipitazione dell'idrossido ferrico**

Agente lisciviante	Peso iniziale LiFePO <sub>4</sub> , g	Peso Li iniziali nel LiFePO <sub>4</sub> , mg	Peso Li dopo lisciviazione, mg	Peso Li dopo precipitazione Fe (OH) <sub>3</sub> , mg	Bilancio, %	perdita Litio, %
HCl	1,0299	44,28	43,77	39,90	91,1	8,8
HNO <sub>3</sub>	1,0308	44,32	43,80	40,15	91,6	8,3

### 2.4.3 Risultati della precipitazione del litio come carbonato

La precipitazione di carbonato di litio utilizzando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ha dato risultati non del tutto soddisfacenti, ma comunque in linea con i dati in letteratura; la resa della precipitazione in termini di litio recuperato si è valutata sia considerando la concentrazione residua di  $\text{Li}^+$  nel surnatante misurata tramite spettrometria di assorbimento atomico (Tabella 7), sia in termini gravimetrici procedendo alla pesata del precipitato ottenuto. In figura 8 è riportato lo spettro di assorbimento del precipitato ottenuto dove è ben visibile la banda di assorbimento dello stretching dei legami C-O del carbonato a  $1450\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$ .



Figura 8. Spettro di assorbimento IR del precipitato ottenuto con carbonato di sodio

Tabella 7. Risultati della precipitazione del carbonato di litio

Agente lisciviante	grammi iniziali $\text{LiFePO}_4$	mg Li iniziali nel $\text{LiFePO}_4$	mg Li dopo precipit.ne $\text{Fe}(\text{OH})_3$	mg Li dopo precipit.ne $\text{Li}_2\text{CO}_3$	Resa del recupero di litio
HCl	2,0564	88.42	81,06	36,50	54,9
$\text{HNO}_3$	2,0571	88.45	77,72	37,14	52,2

### 2.4.4 Risultati della precipitazione del litio come fosfato

Migliori risultati si sono ottenuti precipitando il litio come fosfato, grazie al minore prodotto di solubilità si riesce a raggiungere risultati soddisfacenti in termini di resa del recupero che si attesta intorno al 96%. Anche qui i risultati si sono verificati sia in termini di concentrazione residua di  $\text{Li}^+$  nel surnatante (Tabella 8), sia in termini gravimetrici procedendo alla pesata del precipitato ottenuto.

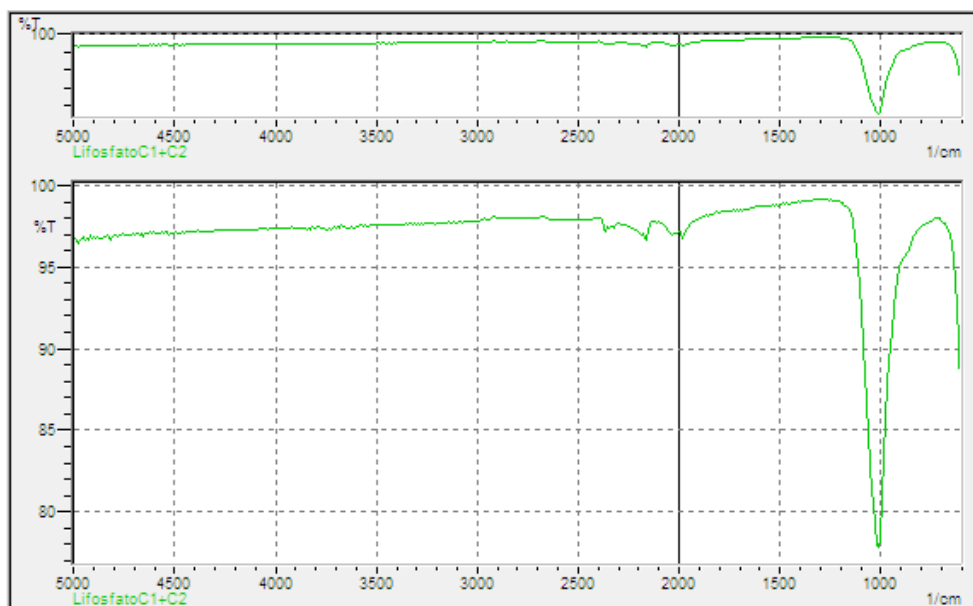


Figura 9. Spettro di assorbimento IR del precipitato ottenuto con idrogenofosfato di sodio

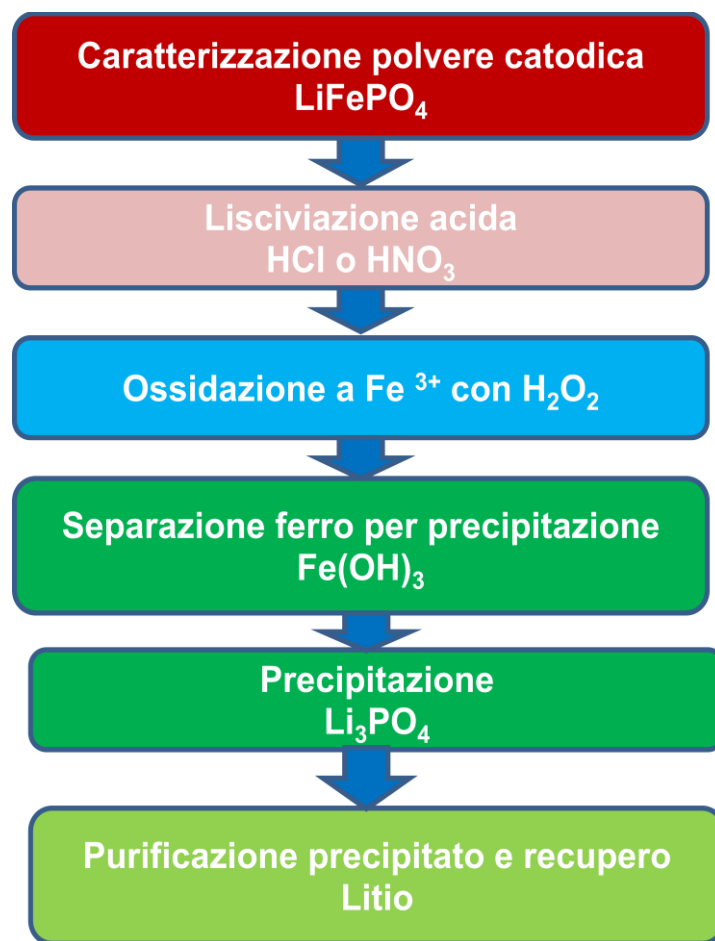
In figura 9 è riportato lo spettro di assorbimento del precipitato ottenuto dove è ben visibile la banda di assorbimento dello stretching dei legami P-O del fosfato a 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabella 8. Risultati della precipitazione del carbonato di litio

Agente lisciviante	grammi iniziali $\text{LiFePO}_4$	mg Li iniziali nel $\text{LiFePO}_4$	mg Li dopo precipitazione $\text{Fe}(\text{OH})_3$	mg Li dopo precipit.ne $\text{Li}_3\text{PO}_4$	Resa del recupero di litio
HCl	2,0787	89,38	82,16	3,26	96,0
$\text{HNO}_3$	2,0753	89,23	84,96	3,16	96,3

### 2.5 Processo di recupero del litio da batterie LFP esauste

Il processo proposto per il recupero del materiale catodico di batterie LFP e illustrato nella figura 10, deve essere ovviamente preceduto dal pretrattamento che riesca a separare dal resto la polvere catodica; tipicamente si procede operando innanzitutto la scarica della batteria per prevenire corto-circuito e auto-combustione; quindi, le batterie devono essere sottoposte a smontaggio per ottenere la separazione delle componenti, in particolare è necessario separare i nastri catodico e anodico e operarne lo svolgimento per poter accedere alla polvere attiva che viene su di essi adesa. Tale operazioni potrà essere svolta sia con metodi fisici, per applicazioni di ultrasuoni ad esempio, sia con un processo chimico di solvatazione.



**Figura 10. Proposta di processo di recupero del litio da materiale catodico da batterie LFP**

Una volta ottenuta la polvere catodica si applica il processo idrometallurgico vero e proprio che parte da una lisciviazione acida, capace di portare in soluzione i metalli di interesse; questa può essere condotta sia con acido cloridrico che nitrico a seconda delle esigenze; la concentrazione ottimale dell'acido è 2M e la reazione si protrae per circa 1 ora.

Dopo lisciviazione acida, è necessario allontanare il ferro dalla soluzione precipitandolo come idrossido; a tale scopo tale reazione deve essere preceduta dall'ossidazione del ferro a ferro III poiché in questo modo, a causa del basso prodotto di solubilità dell'idrossido ferrico si riesce a precipitare tale metallo in modo quantitativo. Il litio rimasto in soluzione viene infine recuperato per precipitazione di litio fosfato, aggiungendo un eccesso di  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  alla soluzione proveniente dallo step precedente opportunamente concentrata, il tutto a T di circa  $80^\circ\text{C}$ ; si recupera così più del 95% del Li inizialmente presente nella polvere catodica, tale precipitato mostra generalmente elevata purezza.

Il processo qui esposto è stato testato e ottimizzato partendo dalla polvere commerciale di  $\text{LiFePO}_4$ , ma tali risultati si dovranno infine trasferire ad un caso reale, quindi le prove verranno condotte sulle batterie esauste, opportunamente pretrattate ad ottenere il materiale catodico per verificare l'efficacia e la fattibilità tecnico economica del processo proposto, quando il materiale di partenza sia ottenuto dal pretrattamento di batterie esauste.

Tali argomenti verranno trattati e sviluppati nel report successivo.

### 3 Conclusioni

Il litio è diventato una risorsa strategica e la sua domanda aumenterà nel futuro, principalmente a causa del suo crescente utilizzo nel mercato dell'elettronica, del trasporto elettrico, delle fonti rinnovabili, e delle smart grid. Oggi, esistono diversi tipi di batterie litio ione, ognuna con le sue caratteristiche e componenti. Questi tipi di batterie sono considerati più sostenibili di quelli al piombo o cadmio, in quanto inquinano meno l'ambiente e hanno effetti meno avversi sulla salute umana. In realtà però anche gli aspetti del fine vita di tali batterie sono assolutamente da prendere in considerazione poiché una volta esauste, anche le batterie litio-ione diventano rifiuti pericolosi che vanno opportunamente trattati e quindi recuperati, sia per quanto concerne le singole componenti sia per gli elementi come materie prime seconde, valorizzando così interamente il prodotto come risorsa. Le batterie a fine vita sono potenzialmente pericolose a causa della loro composizione chimica inoltre se non correttamente gestiti possono diffondere nell'ambiente con presenza rilevante di Li ed alti valori di pH del lisciviato che dimostrano la pericolosità di tali rifiuti, che a contatto con acqua e umidità danno luogo a condizioni altamente caustiche e corrosive.

Le attività qui esposte affrontano queste problematiche associate a quelle di efficienza delle risorse, allo scopo di trovare soluzioni sostenibili miranti a ridurre gli impatti ambientali dell'intero ciclo di vita del prodotto, ottenere benefici economici e, ove necessario, adempiere gli obblighi normativi, infatti trovare tali soluzioni è ormai da considerarsi un adempimento necessario e l'obiettivo ultimo è quello di proporre soluzioni a possibile scalabilità industriale che siano di supporto alle tecnologie di accumulo ad oggi molto diffuse.

A tale scopo si è proposto un processo idrometallurgico di recupero di litio da batterie LFP, che con pochi semplici passaggi riesce a ottenere delle rese in litio pari a circa il 96%.

Il processo proposto ha notevoli caratteristiche di eco-innovazione in quanto segue l'approccio product-centric e non metal-centric, per tale ragione prevede un pretrattamento di tipo manuale evitando la triturazione degli elettrodi con conseguente diluizione degli elementi di interesse. Si tratta inoltre di un processo di tipo idrometallurgico, che consente l'adozione di soluzioni a minor impatto ambientale, valutando tramite diverse prove sperimentali ad esempio: il miglior rapporto tempo concentrazione, la temperatura più bassa, inoltre essendo un processo step by step è selettivo, consentendo il trattamento delle singoli componenti che vengono così valorizzate e nel caso di elevata tossicità messe in opportuna sicurezza.

Tale processo, testato e ottimizzato su polvere commerciale di  $\text{LiFePO}_4$ , verrà trasferito al caso reale di batterie LFP esauste.



## 4 Riferimenti bibliografici

1. J. G. Aguirre, "Il riciclo delle batterie al litio un problema aperto" Telios, Fondazione onlus, luglio 2014: <http://www.fondazionetelios.it/documents/riciclobatterie.pdf>.
2. The Ellen MacArthur Foundation, the McKinsey Center for Business and Environment, and SUN "Growth Within: A circular economy vision for a competitive Europe". <http://www.ellenmacarthurfoundation.org/news/latest-research-reveals-more-growth-jobs-and-competitiveness-with-a-circular-economy>.
3. D. De Angelis, "Rapporto preliminare sul processo individuato per il recupero di materiali da batterie agli ioni litio esauste tramite tecnologie idrometallurgiche ecosostenibili, Report di Ricerca di Sistema Elettrico, Report RdS/PAR2013/196.
4. D. H. Po Kang, M. Chen, O. A. Ogunseitani, "Potential Environmental and Human Health Impacts of Rechargeable Lithium Batteries in Electronic Waste" Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 5495–5503.
5. L. Cutaia, G. Barberio, R. Luciani, D. De Angelis, "Valutazioni di ciclo di vita di batterie al litio", Report di Ricerca di Sistema Elettrico, Report RdS/PAR2013/195.
6. European Commission, REPORT ON CRITICAL RAW MATERIALS FOR THE EU. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials, May 2014.
7. C. Brunori, L. Cafiero, D. Fontana, F. Musmeci, "Tecnologie per il riciclo/recupero sostenibile dei rifiuti", Energia, Ambiente e Innovazione EAI Speciale I-2012 Verso la green economy, p.66.
8. K. Othmer, "Encyclopedia of chemical technology", 3<sup>rd</sup> edition, vol. 14, p.148, John Wiley & Sons, New York (1981).
9. P. Zhang , T. Yokoyama , O. Itabashi, T. M. Suzuki, Katsutoshi Inoue et al. "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries"Hydrometallurgy 47 (1998) 259-271.
10. R. Wang, Y. Lin, S. Wu, "A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries" Hydrometallurgy 99 (2009) 194–201.
11. L. Sun, K. Qiu, "Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries" Waste Management 32 (2012) 1575–1582.
12. T. Georgi-Maschlera, B. Friedricha, R. Weyhe, H. Heegn, M. Rutz, "Development of a recycling process for Li-ion batteries" Journal of Power Sources 207 (2012) 173– 182.
13. V. Nguyen, J. Lee, J. Jeong, B. Kim, B. D. Pandey, "Selective Recovery of Cobalt, Nickel and Lithium from Sulfate Leachate of Cathode Scrap of Li-ion Batteries Using Liquid-Liquid Extraction" Met. Mater. Int., Vol. 20, No. 2 (2014), pp. 357-365
14. F. Tedjar, J-C Foudraz, "Method for the mixed recycling of lithium based anode batteries and cells", US 2007/0196725A1 USA, 08 23, 2007.
15. S. Asano, H. Ishida, T. Nakai, "Method for recovering lithium", Patent application number: US 2015/0013499 A1, 2015-01-15.
16. H. Il. Carson, R. Pianstiel, "Production of lithium compounds" US2021988 A, Nov. 26, 1935.
17. I. Matino, "Recupero di materie prime da batterie Li-polimero a fine vita", Tesi di laurea Università di Pisa, CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN INGEGNERIA CHIMICA, Anno Accademico 2010-2011.