

ENEA

AGENZIA NAZIONALE
PER LE NUOVE TECNOLOGIE, L'ENERGIA
E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

**RICERCA DI
SISTEMA ELETTRICO**



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

Accordo di Programma MiSE-ENEA

SISTEMI DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO

Impatto ambientale, riciclo e sicurezza

Doina De Angelis (UTTAMB-ESP),
Cinzia Di Bari (UTTEI VEBIM),
Maria Rita Mancini (UTTMAT-DIAG)

ENEA, Unità di Progetto Ricerca di Sistema Elettrico
Roma, 3 Luglio 2015



SICUREZZA



Direttiva Europea 2006/66/EC

RECUPERO

- ◆ L'efficienza delle risorse è diventata una priorità sia per motivi ambientali che economici

Aumentare le prestazioni economiche

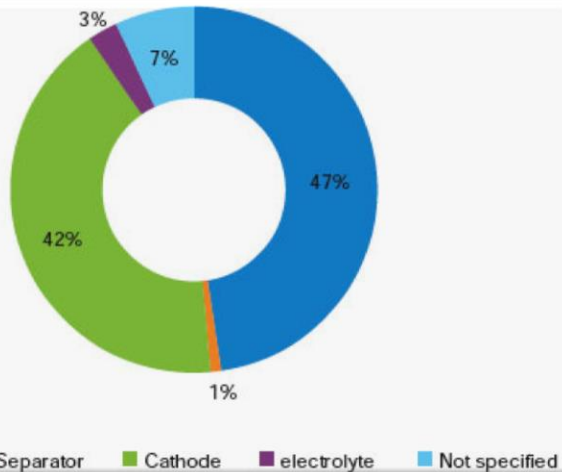
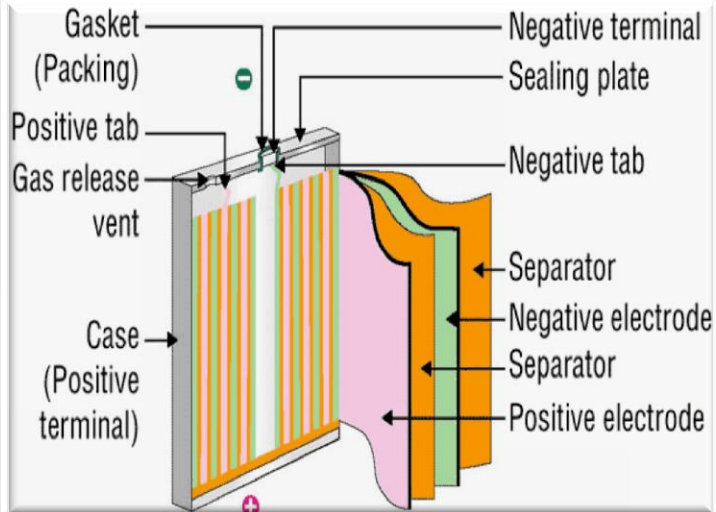
Ridurre l'uso delle risorse

Garantire la fornitura di risorse essenziali



Total recycling society

Batterie litio-ione: problematica ambientale



Catodo

LiCoO_2
 $\text{Li}(\text{MnNiCo})_1/3\text{O}_2$
 LiMn_2O_4
 LiFePO_4

Anodo

Grafite
 $\text{Li}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Legante

PVDF: Polivinilidenfluoruro

Collettori

Anodo: foglio di Cu (20 μm)
 Catodo: foglio di Al (20 μm)

Separatore

Poliiolefine: PP / PE / PP

Elettrolita

Sale : LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6
 Solventi: PC EC+DEC+DMC+DME

Una cella Litio-ione, a causa della sua composizione chimica, è **sicura se gestita correttamente**.

- **condizioni di abuso** (termico, meccanico, elettrico)
- **presenza di impurezze** nei materiali che le costituiscono

possono dar luogo a fenomeni indesiderati di:

- ❑ emissione dei solventi organici (*venting* o esplosione), con *conseguente incendio in presenza di fonti di innesco*
- ❑ reazioni di Runaway con formazione di composti a basso peso molecolare e conseguente esplosione e/o incendio

E questo, nonostante la presenza di dispositivi di protezione e controllo a livello di cella (PTC, CID, Disco di rottura o valvola di sfiato) e al livello di batteria (ad esempio: BMS).

◆ Tecnologie al Litio-ione

- Tutti gli usi: elettronica di consumo, autotrazione, accumulo stazionario

◆ Tecnologie ad alta temperatura (Sodio-Zolfo e Sodio-cloruri di Ni (ZEBRA))

- Uso stazionario



«Studi sperimentali di sicurezza nell'applicazione dei sistemi di accumulo elettrochimico al Litio»

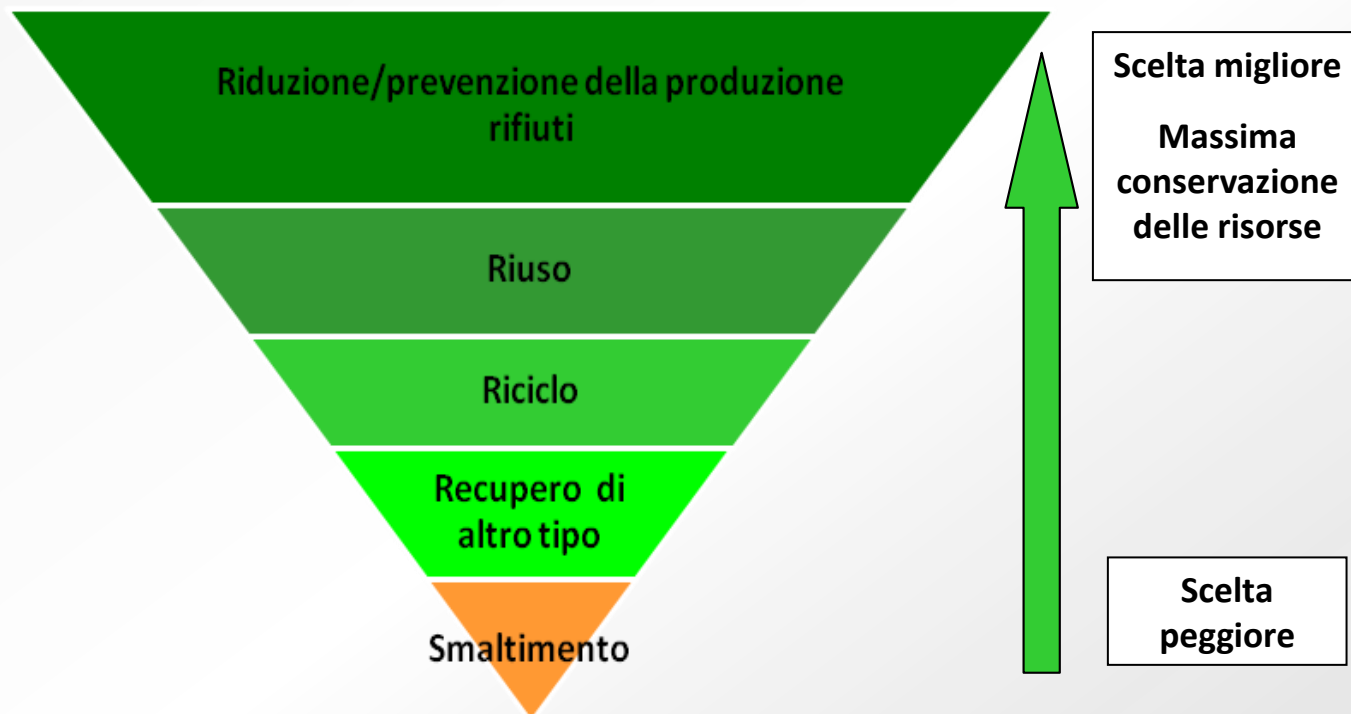
Congiuntamente agli studi teorici, sono in corso studi sperimentali che hanno gli obiettivi di:

- Scegliere appropriati sistemi estinguenti
- Effettuare la caratterizzazione dei carichi di incendio
- Essere preliminari alla conduzione in sicurezza delle prove di abuso
- Adottare adeguati sistemi di protezione dai rischi di Esplosione ed Incendio
- Predisporre Linee guida per l'intervento di emergenza nel caso di incidenti su: veicoli elettrici, stazioni di ricarica rapida, sistemi di accumulo stazionario
- Effettuare corsi di Formazione

E' stato realizzato l'impianto per le prove di partecipazione al fuoco: DETONAT (DEstructive Tests on Li-iON bATtery), equipaggiato con telecamere ad alta velocità di acquisizione e a IR

- Scelta e Dotazione di DPI III categoria
- Verranno effettuate prove di partecipazione al fuoco di Litio metallico e celle EiG C020

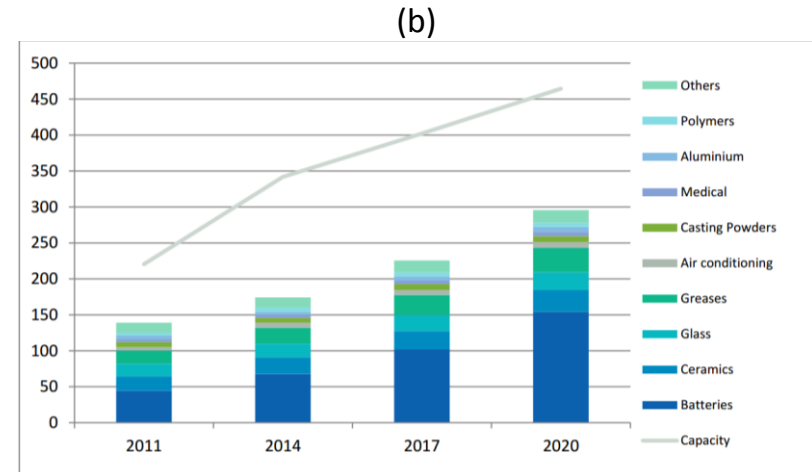
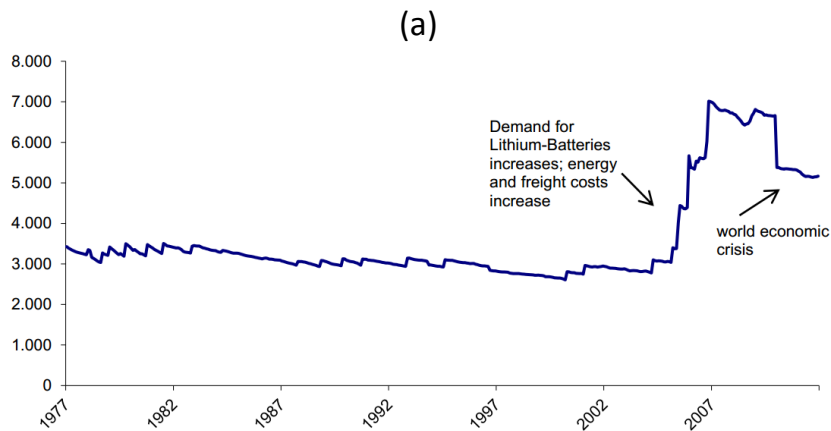




Direttiva Quadro sui Rifiuti 2008/98/EC

Gerarchia delle azioni in ordine di scelta preferenziale :

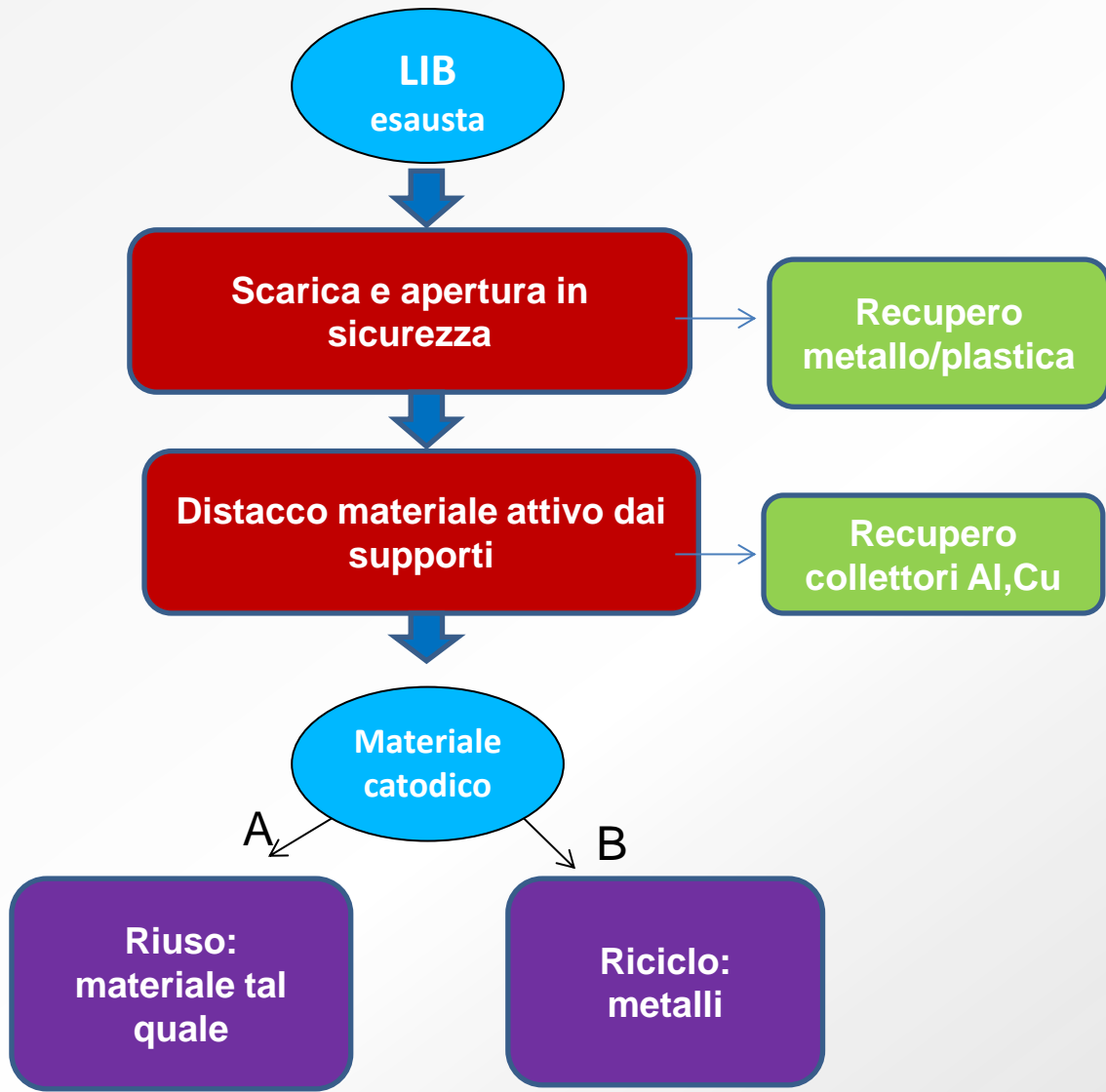
- Riduzione dei rifiuti prodotti
- Riuso dei rifiuti
- Riciclo con la conversione di rifiuti in prodotti utili
- Recupero di altro tipo



Andamento del prezzo del litio 1977 – 2011 (a) (\$/mt) e Previsioni di uso e capacità mondiale di carbonato di litio al 2020 nei diversi settori di applicazione (kt) (b) (Fonte: European Commission, 2014)

- Il litio supera la soglia di criticità per quanto riguarda la sua importanza economica
- Il maggiore settore di impiego del litio da oggi al 2020 sarà in termini progressivamente crescenti proprio quello delle batterie
- E' auspicabile aumentare il tasso di riciclaggio del litio dai prodotti a fine vita, tasso che al momento invece sembra trascurabile, nonostante la direttiva 2006/66/EC

Recupero di materiali da batterie litio-ione esauste



Approccio seguito:

- **Product-Centric**
- **Idrometallurgia**

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.

Vantaggi

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

Recupero di materiali da batterie al litio a fine vita mediante idrometallurgia



PRETRATTAMENTO MANUALE O MECCANICO

Separazione delle componenti e
rimozione fonti di pericolo



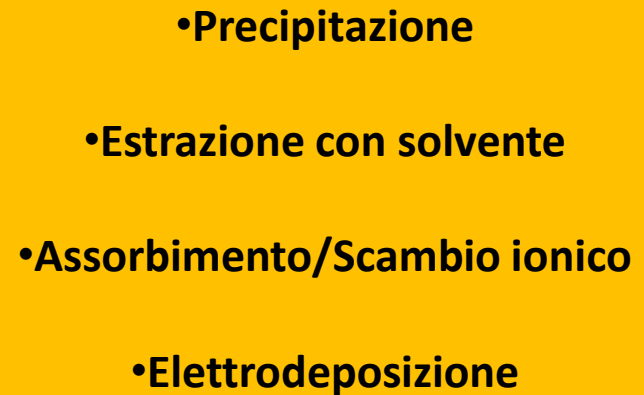
DISSOLUZIONE E SEPARAZIONE

Isolamento delle specie chimiche
di interesse dalla soluzione lisciviante



PURIFICAZIONE

Ottenimento delle specie chimiche
nella stechiometria e il grado di
purezza desiderato

- 
- Precipitazione
 - Estrazione con solvente
 - Assorbimento/Scambio ionico
 - Elettrodeposizione

Recupero di materiali tal quali da batterie al litio-ione esauste: *Processo diretto*

v
a
n
t
a
g
g
i



❖ *I principali componenti delle batterie sono **SEPARATI** e direttamente recuperati.*

❖ *Si recupera l'alto costo di fabbricazione dei materiali catodici.*



❖ *Non si ha produzione di scorie ed emissioni dannose per l'ambiente.*

❖ *Si opera seguendo le direttive della **Green Chemistry***



❖ *Le basse temperature di processo (<150°C) danno la possibilità di impiegare fonti di energie rinnovabili.*

✓ *La tecnologia è ancora in evoluzione.*

✓ *Le batterie hanno chimiche diverse.*

✓ *Il materiale recuperato potrebbe non essere in tutti i casi riutilizzato per le batterie con un semplice riprocessamento*

svantaggi

Recupero di materiali tal quali da batterie al litio-ione esauste: *Processo diretto*



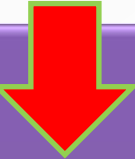
APERTURA



SMANTELLAMENTO

Recupero: Collettori + PVDF + Materiale (+ elettrolita)

SOLVATAZIONE



Separazione del collettore metallico dal materiale mediante **Solvatazione** del PVDF nella miscela di solventi organici **ECO-SOSTENIBILE DA NOI FORMULATA**



Recupero del **PVDF** dal filtrato con un non-solvente

SONICAZIONE



Ottimi risultati di separazione dei materiali Attivi dai collettori metallici sono stati ottenuti mediante l'utilizzo di **ULTRASUONI** in un mezzo acquoso

Apertura in sicurezza di una batteria LFP



Batteria tipo HJTX14H-FP-SI, prodotta da Hangzhou S. Power Co., Caratteristiche: 12 V, 10 A



1. Batteria tal quale



6. Taglio ulteriori involucri



11. Estrazione della cella dall'involucro



2. Rimozioni viti del fondo



7. Taglio ulteriori involucri



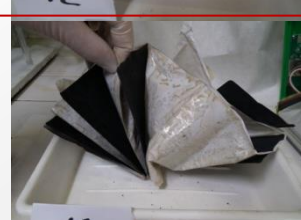
12. Apertura dell'involucro della cella



3. Apertura della parte superiore



8. Taglio ulteriori involucri



13. Apertura degli elementi della cella



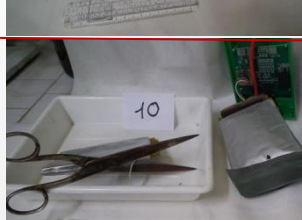
4. Estrazione del pacco batteria



9. Separazione di una cella dal blocco-batteria



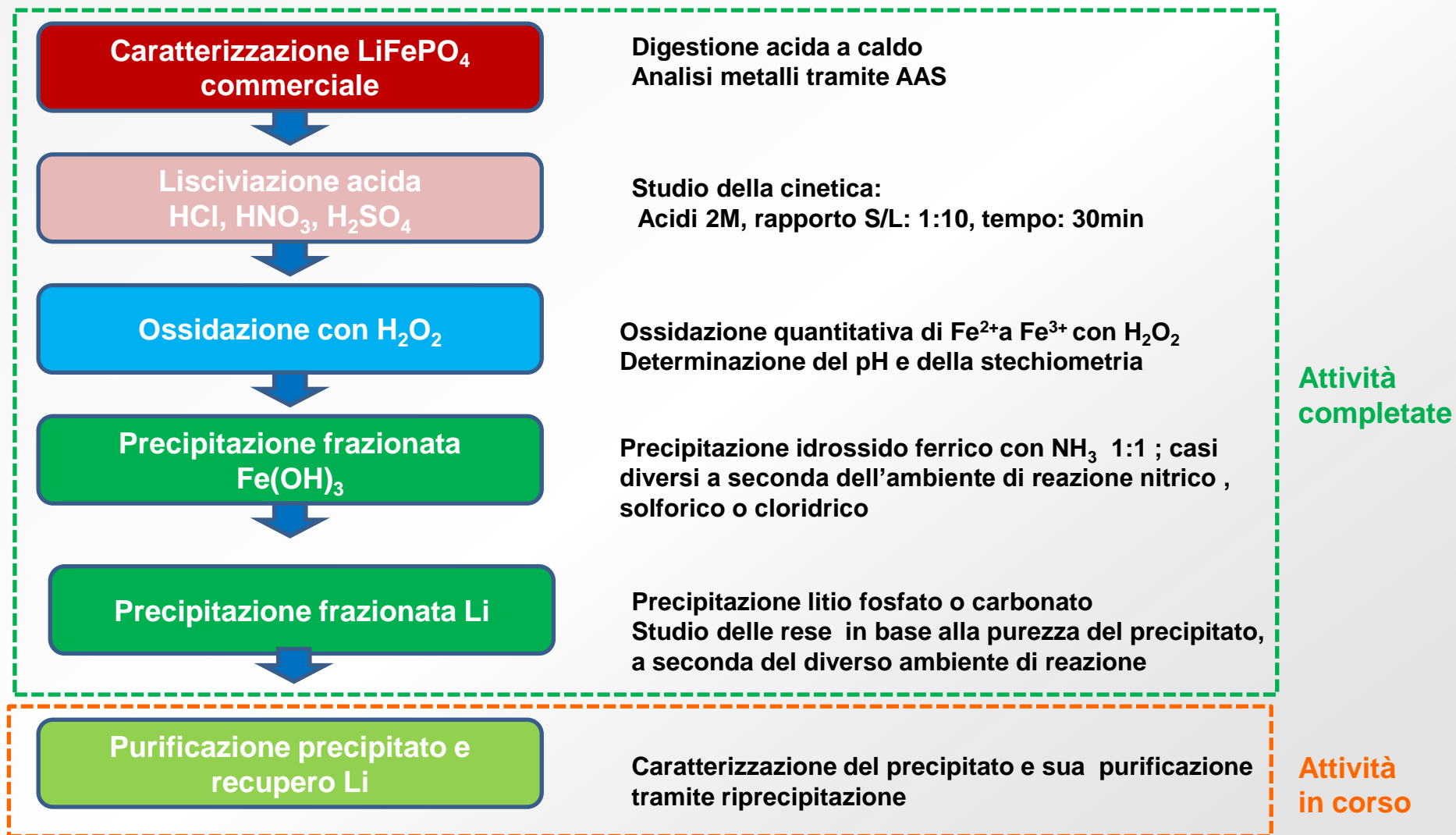
5. Taglio involucro esterno



10. Apertura involucro della cella

Modalità operative da adottare:

- scarica della carica residua;
- svolgimento delle operazioni sotto cappa;
- utilizzo di DPI (guanti, mascherine, ecc.)



SICUREZZA DELLE BATTERIE AL LITIO ED AD ALTA TEMPERATURA

- Applicabile all'intero ciclo di vita delle batterie
- Dipendente dalla particolare composizione chimica
- Presenza di litio con possibilità di esplosione o incendi in condizioni particolari

RECUPERO A FINE VITA

- Evitare la dispersione nell'ambiente di sostanze pericolose
- Sfruttare interamente il prodotto a fine vita come risorsa
- Recupero di materie prime seconde

OBIETTIVI ENEA

- Sviluppo di linee guida per l'intervento di emergenza nel caso di incidenti e per la gestione degli incendi in sistemi di accumulo stazionario e veicoli elettrici
- Sviluppo di un processo diretto di recupero di materiale da batterie al Litio
- Sviluppo di un processo idrometallurgico di recupero di Li da batterie LiFePO_4



Grazie per l'attenzione

- Studi sperimentali di sicurezza: **Cinzia Di Bari** (cinzia.dibari@enea.it)
- Recupero di componenti da batterie al litio-cobalto: **Rita Mancini** (rita.mancini@enea.it)
- Recupero di Li da batterie LFP: **Doina De Angelis** (doina.deangelis@enea.it)