

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Dell'Energia

Relazione per la prova finale
***«Riciclaggio eco-sostenibile delle batterie agli
Ioni di Litio esauste»***

Tutor universitario: Prof.ssa Anna Stoppato

Laureando: Nicola Varotto

Padova, 15/03/2024

Negli ultimi anni le Nazioni Unite hanno concentrato sempre più l'attenzione verso il tema della «**carbon neutrality**», obiettivo il cui raggiungimento è stato prefissato per il **2050**. Le **soluzioni più promettenti** per ridurre il consumo di fonti fossili sono:

1) Elettrificazione dei trasporti

2) L'incremento dell'impiego delle fonti di energia rinnovabili che necessitano di **systemi di accumulo energetico**

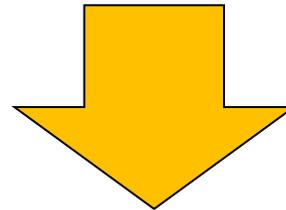


La seguente relazione si propone l'**obiettivo** di:

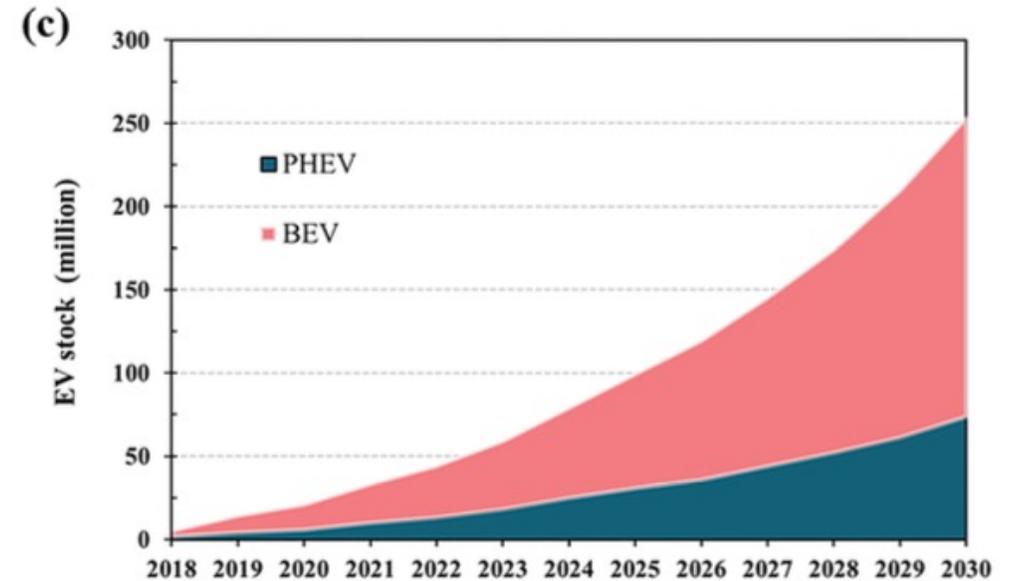
- Comprendere l'**importanza del riciclo** delle batterie agli ioni di litio, a fronte della loro **crescente domanda** di mercato.
- Offrire una **panoramica delle tecnologie** di riciclo impiegate su **larga scala** oggi, analizzando il loro **impatto ambientale**.
- Proporre delle **soluzioni che ottimizzino** l'attuale processo di riciclo.
- Introdurre **ulteriori approcci** che mirino alla promozione di un'**economia circolare**.

La **domanda di mercato** delle LIBs è aumentata in modo esponenziale dal 2010 fino a oggi, soprattutto nel settore automobilistico:

- Soltanto dal 2018 al 2020 il numero totale di veicoli elettrici è passato da 5,18 milioni a 11,5 milioni.
- Attenendosi alle previsioni dello **scenario EV30@30**, il numero di veicoli elettrici stoccati nel 2030 ammonterà a **253 milioni**.

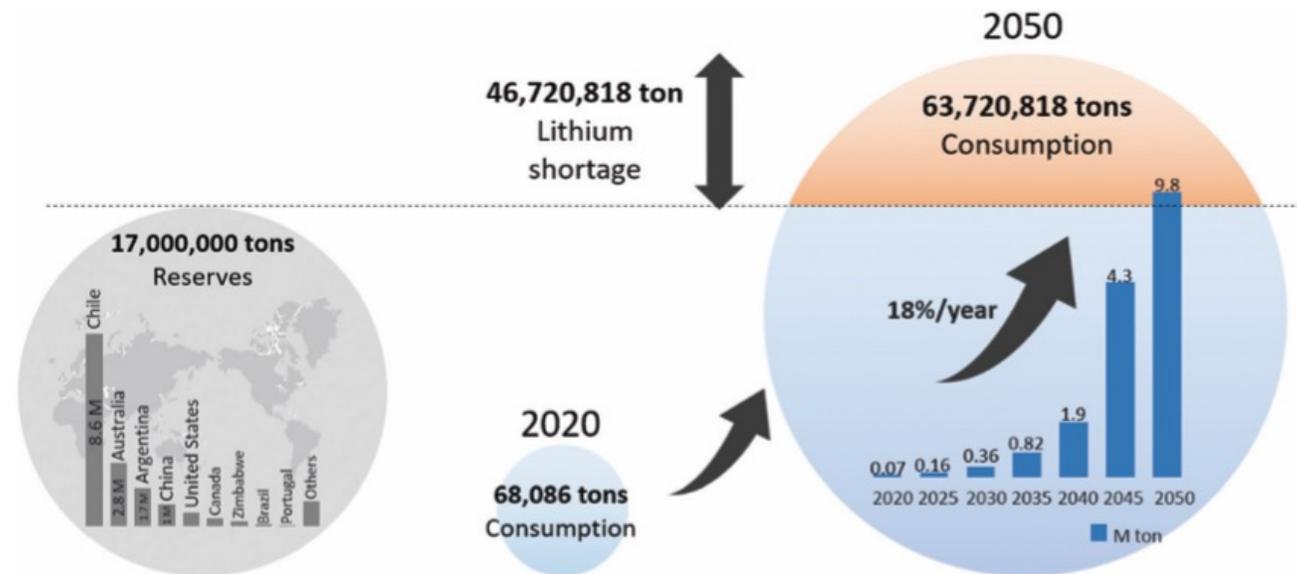


12,7 milioni di tonnellate di batterie giunte a fine vita entro il 2030



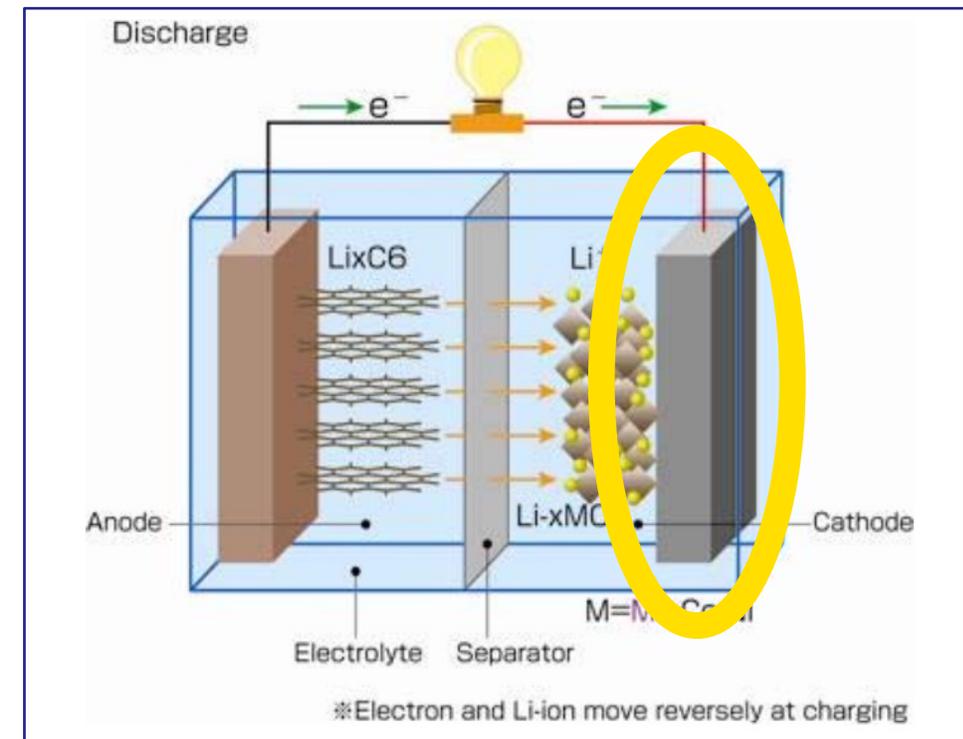
Ad oggi, **soltanto il 10%** delle batterie al litio giunte a fine vita vengono **riciclate**. Tuttavia negli ultimi 5 anni i paesi maggiormente sviluppati come l'**Europa**, la **Cina**, gli Stati Uniti, il Giappone e la Corea del Sud hanno compreso l'**importanza di incentivarne il riciclo**:

- Le LIBs contengono **metalli pesanti** come il Ni e il Co che sono classificati come materiali **cancerogeni** e **mutagenici**. Se smaltite nelle discariche, oltre a contaminare l'ambiente, possono provocare **incendi**.
- Le risorse di **materiali grezzi** per la sintesi del catodo, e in particolare il Li e il Co, sono **destinati ad esaurirsi entro il 2050**



I materiali utilizzati per le LIBs sono i seguenti:

COMPONENTE	FUNZIONE	MATERIALI
CATODO	Elettrodo positivo	Ossidi metallici a base di Li, Co, Al, Mn, Ni
ANODO	Elettrodo negativo	Materiale carbonioso (es. grafite, titanato di litio, silicio)
ELETTROLITA	Consente il passaggio degli ioni di litio tra i due elettrodi	Miscela di sali di litio (es. litio perclorato)
SEPARATORE	Impedisce il contatto elettrico tra i due elettrodi	Materiale plastico poroso

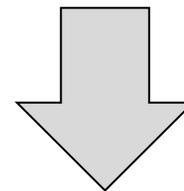
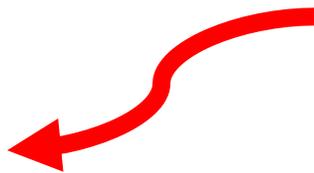


I MATERIALI ATTIVI CATODICI COSTITUISCONO IL 30% DEL PESO DELLA CELLA E RAPPRESENTANO IL VALORE ECONOMICO PIÙ ELEVATO DI UNA LIB. QUINDI SONO QUELLI DI MAGGIORE INTERESSE PER IL RICICLO.

PRETRATTAMENTI

- Le LIBs vengono **scaricate e disassemblate**
- **Frantumazione meccanica**
- **Vagliatura e separazione magnetica**

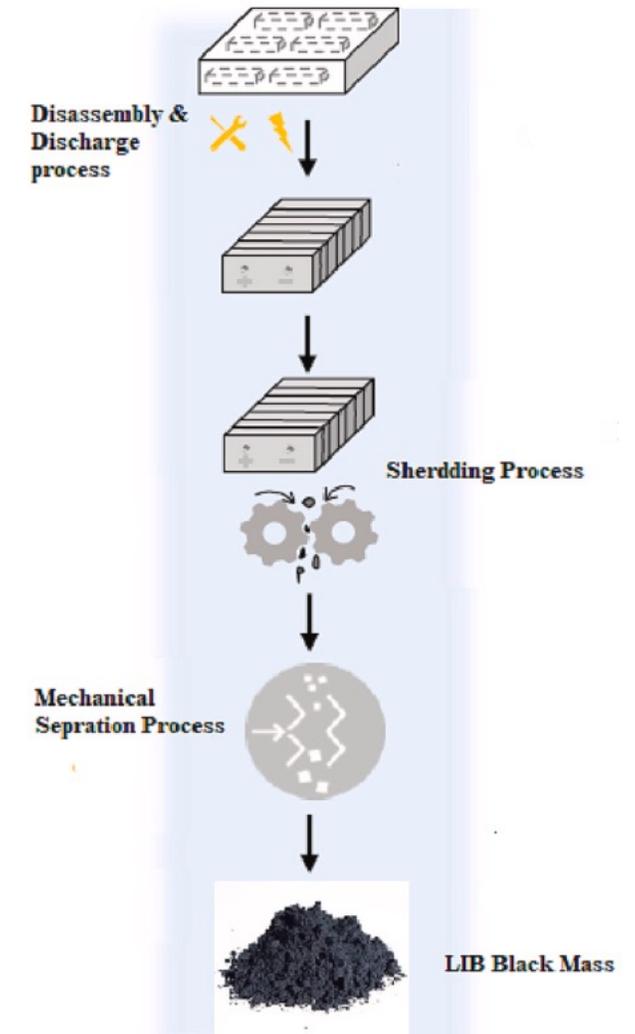
- **Plastica**
- **Alluminio**
- **Rame**



«BLACK MASS»



Active materials
(Cathode, Anode)



«BLACK MASS»



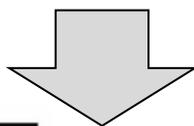
IDROMETALLURGIA

- **Lisciviazione** con acidi inorganici (H_2SO_4 , HCl)
- Precipitazione
- Estrazione con solventi



Leaching

Leaching in acid, alkali
 Co^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+} , Li^+ ion
solution



Lithium chemical
(Li_2CO_3)

+

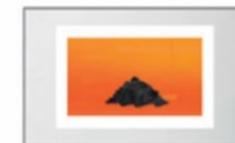
Metalli attivi
allo stato puro

Percentuali di recupero dei materiali:

- 85-95% di Li
- 80% di Co, Ni, Mn

PIROMETALLURGIA

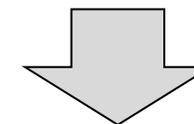
- Incenerimento
- **Calcinazione** a $T > 1400^\circ C$ con agenti riducenti



Calcination

- Calcination $> 700^\circ C$
- $LiMO_2$ decomposition
- Li_2CO_3 formation

*M = Co, Mn, Ni



Lithium chemical
(Li_2CO_3)

+

Metalli attivi
allo stato puro

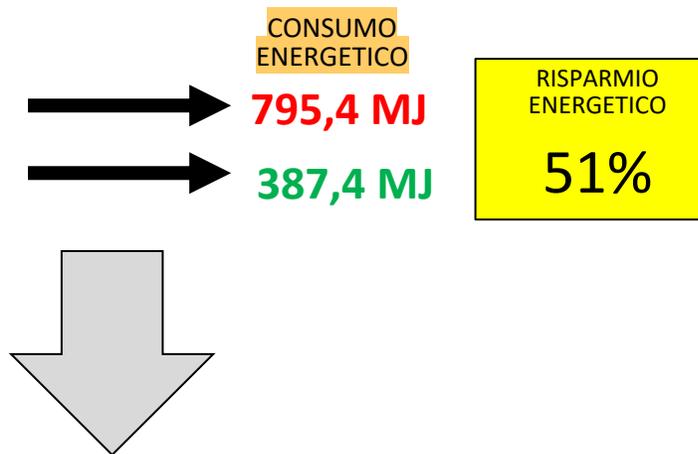
Percentuali di recupero dei materiali:

- 80% di Li
- 85% di Co

BENEFICI

La produzione di LIBs **utilizzando materiali riciclati al posto di materiali vergini** comporta dei benefici:

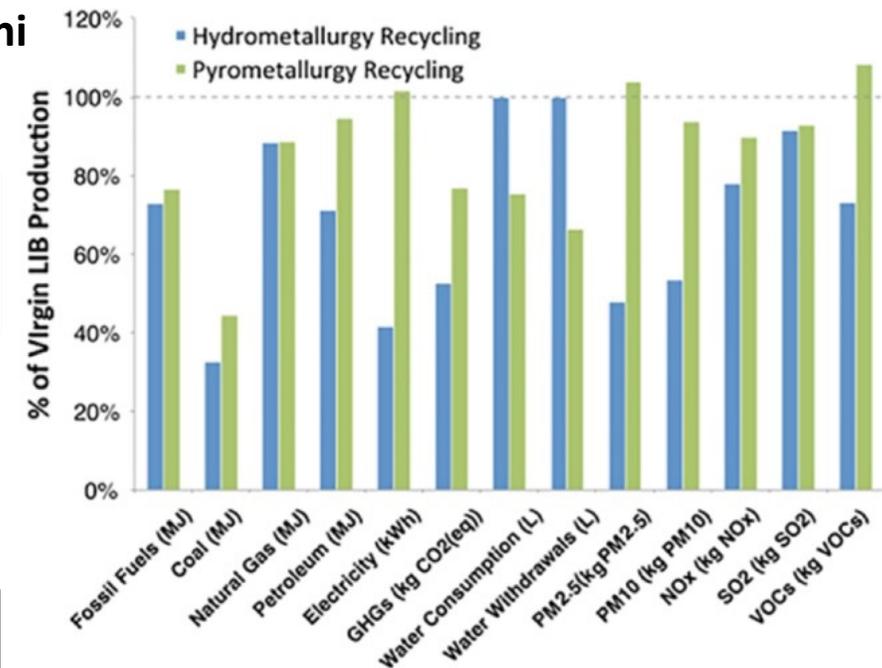
- **1kg** di materiale **vergine** per il catodo
- **1kg** di materiale **riciclato** per il catodo



RIDUZIONE DEL:

- **43,5% DEL CONSUMO DI FONTI FOSSILI**
- **57,25% DEL CONSUMO DI ENERGIA NUCLEARE**
- **54% DELLE EMISSIONI DI GAS SERRA**

Recycling technology



LIMITI

Tuttavia i processi di riciclo **non sono operazioni ad «impatto zero»**:

PIROMETALLURGIA

- Richiede temperature molto elevate (superiori a 1400°C) e per questo è un processo **molto energivoro**
- Durante i processi termici il carbonio e la grafite possono reagire con potenti ossidanti provocando il **rilascio di gas pericolosi** come il monossido di carbonio **CO**.

IDROMETALLURGIA

- Comporta un considerevole **consumo idrico** per i processi chimici: **3,6L /kg** di batteria processato
- Durante la fase di lisciviazione vengono utilizzati **solventi inorganici** come l'acido solforico e l'acido cloridrico che oltre a **inquinare il suolo**, sono causa del rilascio nell'atmosfera di **gas nocivi** come ossidi di azoto (**Nox**), ossidi di zolfo (**SOx**), e cloro gassoso (**Cl₂**).

A fronte dei limiti delle tecnologie industriali utilizzate oggi, la ricerca si sta muovendo per **ottimizzare il più possibile il processo di riciclo** attraverso **nuove soluzioni** che attualmente rimangono confinate su scala di laboratorio:

1) RICICLO DIRETTO

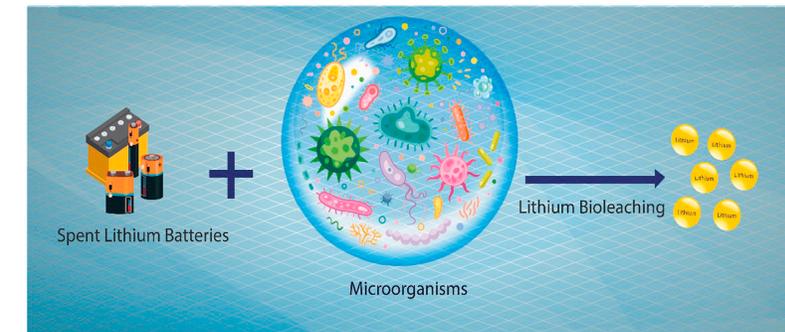
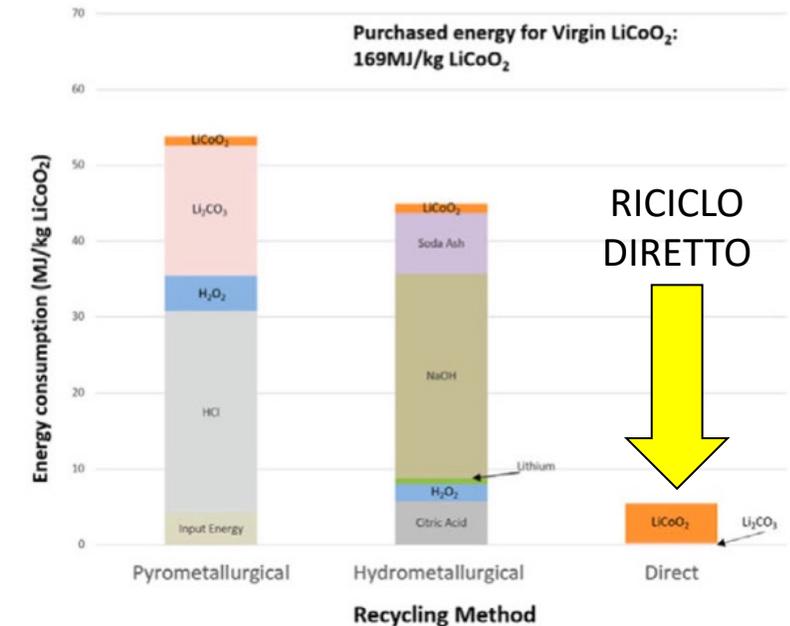
- **Rigenerazione diretta** dei materiali elettroattivi catodici. Attraverso tecniche come la **litiazione**, viene **riparata la struttura cristallina** degli ossidi metallici del catodo.
- Evita processi **distruttivi** di estrazione e purificazione standard portando ad un sostanziale **risparmio energetico**.

LIMITE: basse performance delle LIBs a causa di impurità nella struttura cristallina

2) LISCIVIAZIONE BIOLOGICA

- Utilizzo di **funghi e batteri** per la produzione di **acidi organici** come l'acido citrico e l'acido malico che possono essere utilizzati nel processo idrometallurgico.
- Permette **l'eliminazione degli acidi inorganici** utilizzati nella lisciviazione standard, riducendo l'impatto ambientale

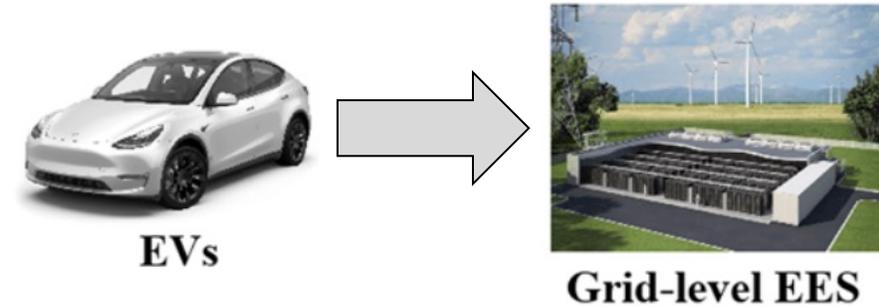
LIMITE: lentezza delle colture dei microorganismi



Oltre al riciclo vero e proprio, esistono **altri approcci** che mirano alla promozione di **un'economia circolare** delle LIBs.

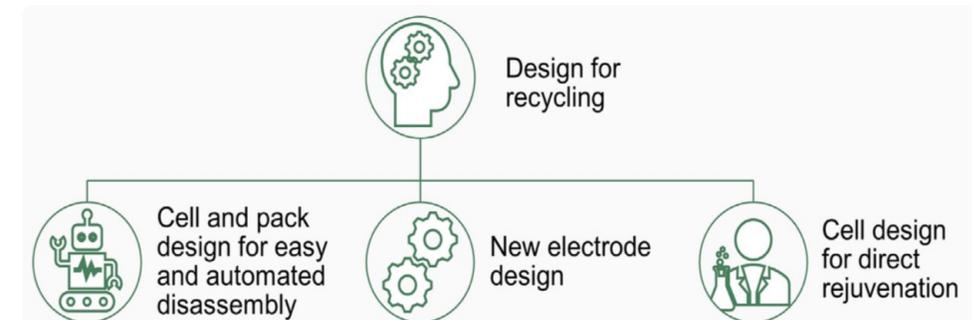
1) SECONDO UTILIZZO DELLE LIBs

- Quando la **capacità** delle LIBs < **80%** (dopo 8-10 anni), le batterie non sono più performanti per i veicoli elettrici.
- Fino a quando la capacità > 40% possono essere **riutilizzate** come **accumulatori stazionari di energia** da fonti rinnovabili, **prolungando** di circa **10 anni** la loro **vita utile**.



2) DESIGN DELLE CELLE

- Progettare le celle delle batterie con un **design** studiato nell'ottica di **ottimizzare la successiva fase di riciclo**
- Utilizzare **materiali ecologici** che semplifichino il processo di **separazione** dei **materiali attivi** del catodo dai collettori di corrente (es. leganti idrosolubili)



In conclusione:

- Il **riciclo** delle LIBs è **fondamentale** per far fronte all'aumento esponenziale delle LIBs giunte a fine vita.
- Le **tecnologie** di riciclo impiegate oggi su **larga scala**:
 - Consentono il **recupero** di una buona percentuale dei **materiali di valore**.
 - Portano a sostanziali **benefici** in termini di risparmio energetico **se confrontati** alla produzione di batterie utilizzando **materiali vergini**.
- Tuttavia:
 - Il processo **pirometallurgico** comporta un **elevato consumo energetico**
 - Il processo **idrometallurgico** comporta un **notevole consumo idrico** e utilizza **solventi inorganici** potenzialmente pericolosi per il suolo e per l'uomo
- In virtù di queste considerazioni il **riciclo diretto** e la **lisciviazione biologica** rappresentano due soluzioni che se implementate su larga scala possono integrare e ottimizzare **l'ecosostenibilità del riciclo a lungo termine**.
- Infine il **secondo utilizzo delle batterie dei veicoli elettrici** e la progettazione di un **nuovo design delle celle** nell'ottica di un possibile riciclo, rappresentano ulteriori approcci che possono incentivare il **modello di economia circolare** delle LIBs.

GRAZIE PER L'ATTENZIONE