

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

***Relazione per la prova finale***  
***«Metodologie e processi chimici, chimico-fisici e fisici***  
***per il riciclo di materie prime in batterie con***  
***tecnologie al Litio»***

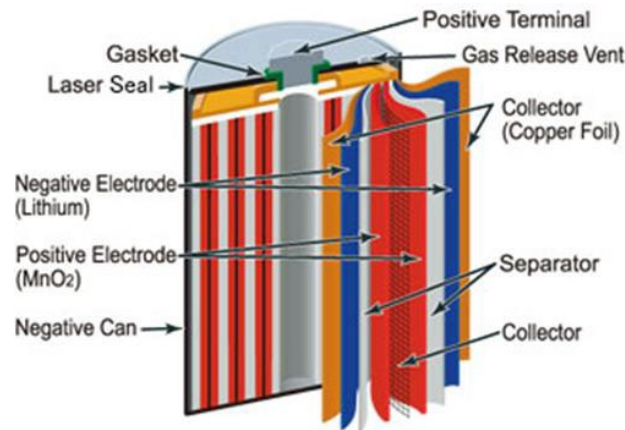
Tutor universitario: Prof. Christian Durante

Laureando: *Samuele Franco*

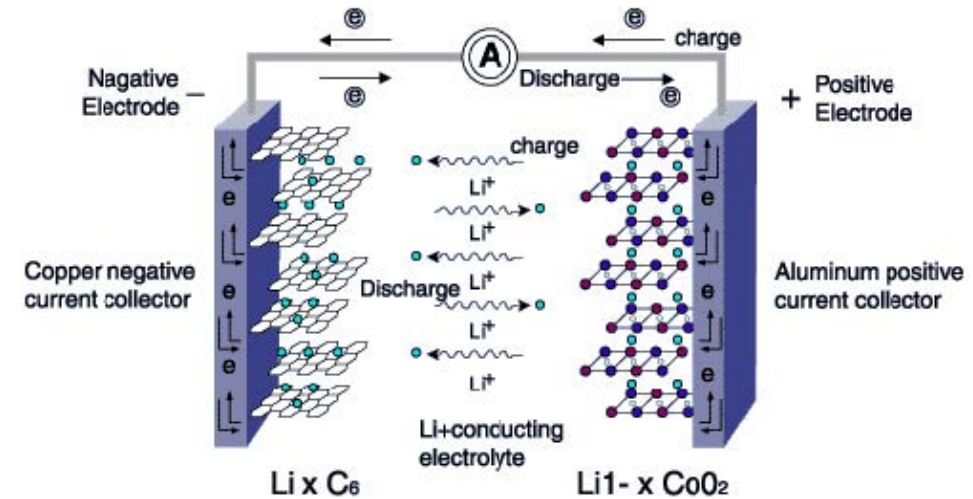
Padova, 17/11/2022

## Le batterie al Litio

- Potenziale di riduzione della coppia  $\text{Li}^+/\text{Li}$  più basso tra i metalli;
- Elevati valori di  $\Delta E$  ed energia specifica;
- Tempi di vita molto lunghi;
- Costi elevati e alti rischi di infiammabilità



Cella primaria ad elettrolita liquido



Cella secondaria tipo "Rocking-Chair"

Esaminare le metodologie e i processi utilizzati nel riciclo delle materie prime in batterie con tecnologie al Litio.

- Capire lo stato di avanzamento del riciclo di batterie al Litio ad oggi;
- Punti di forza e di debolezza di ogni metodo di riciclaggio, facendo un approfondimento sui processi per via elettrochimica;
- Confronto dei risultati ottenuti;
- Conclusioni finali sui metodi analizzati.

## Piattaforme di raccolta delle batterie esauste

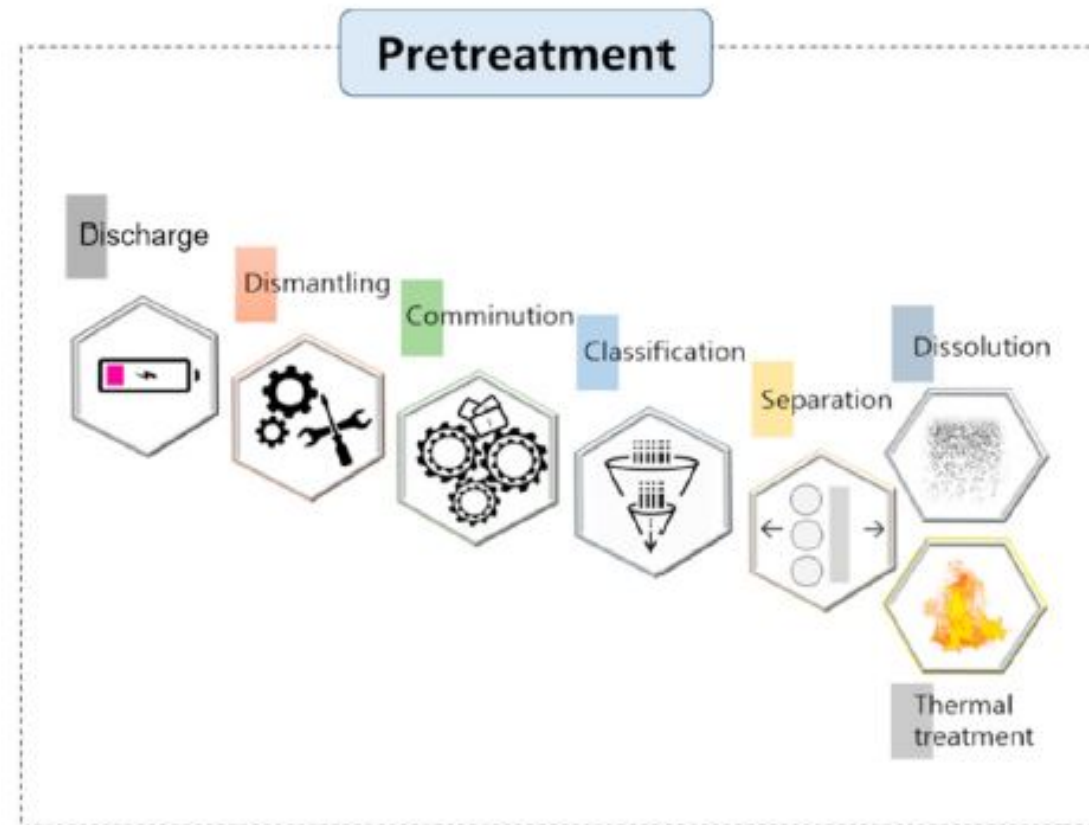
### Il gruppo Reneos:

- Cobat (Italia);
- Bebat (Belgio);
- GRS Batterien (Germania);
- Stibat (Olanda);
- BatteriRetur (Norvegia).

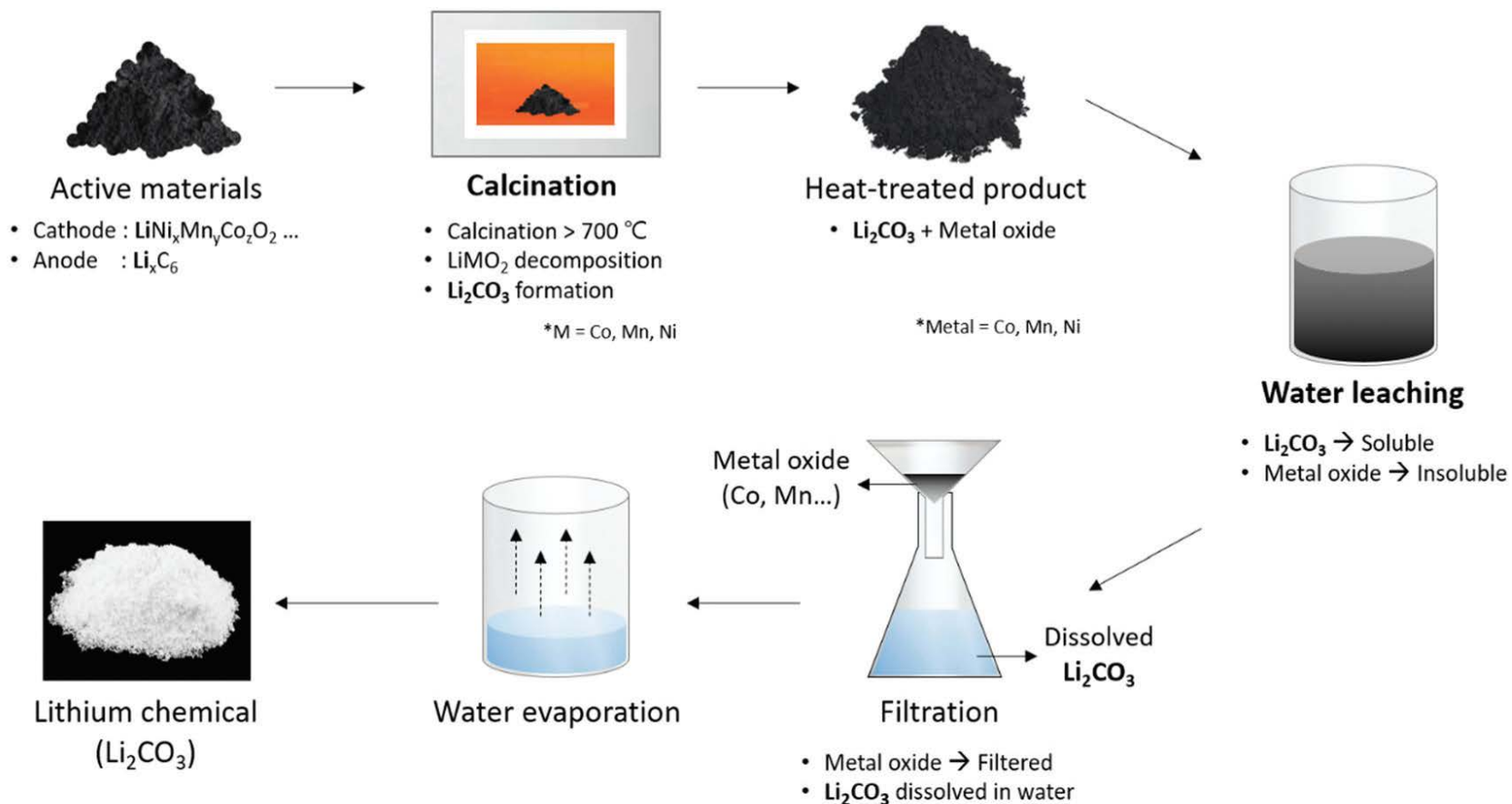


Serie di processi applicati alle batterie nella fase di pretrattamento:

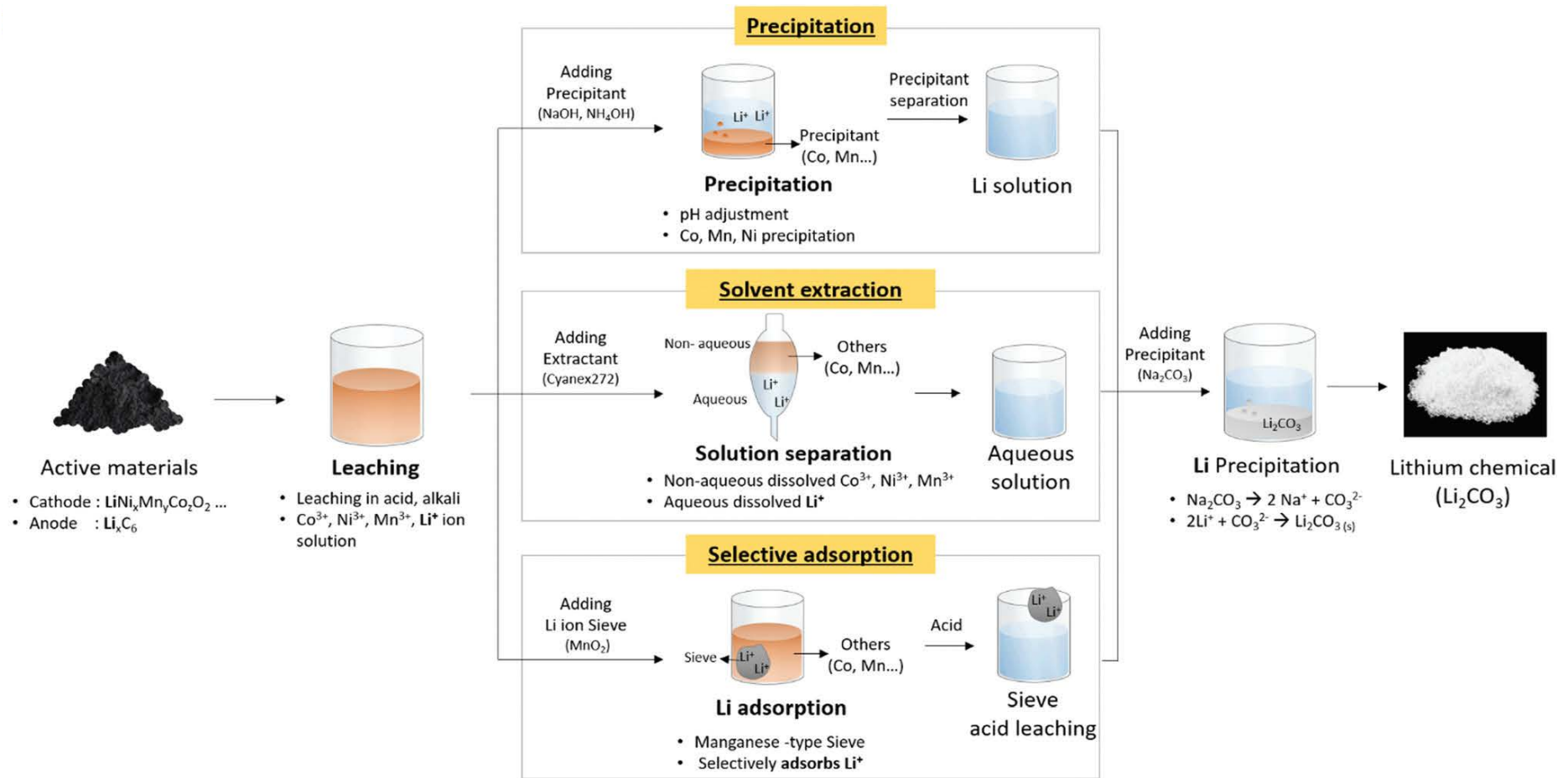
- Scarica della corrente residua;
- Smantellamento;
- Comminuzione;
- Classificazione dei prodotti;
- Separazione;
- Dissoluzione;
- Trattamento termico.



## Processo pirometallurgico



## Processo idrometallurgico



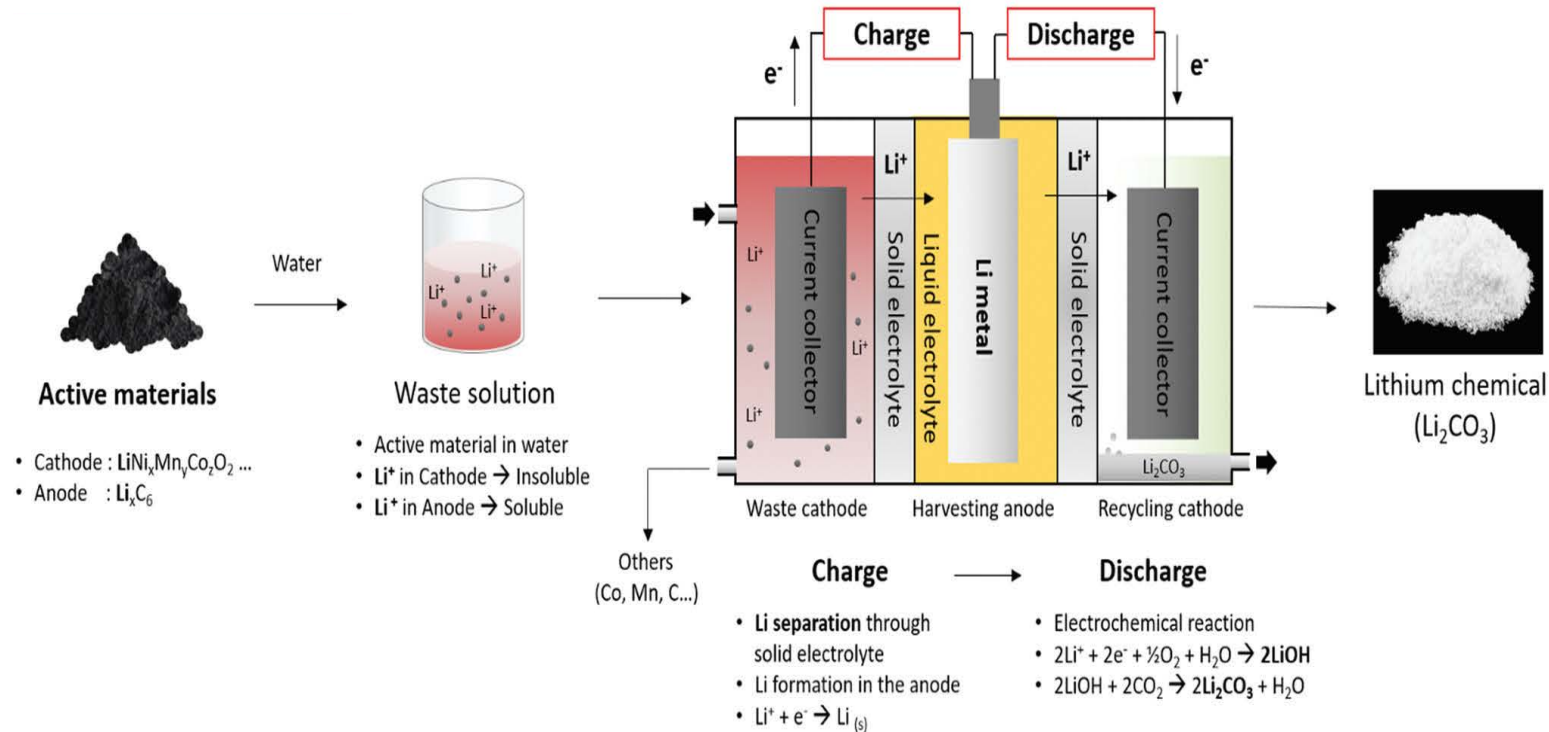
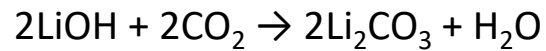
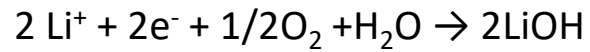
### Processo di riciclaggio diretto

- Viene impiegato per recuperare il materiale catodico in tutti quei casi dove tutti gli altri metodi falliscono;
- Si utilizza su catodi di valore inferiore ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{LiFePO}_4$ );
- I componenti possono essere riutilizzati dopo un solo trattamento;
- L'efficienza dei processi di riciclaggio diretto è correlata allo stato di salute delle batterie trattate e in alcuni casi potrebbe non essere vantaggioso come metodo di recupero;
- Prestazione elettrochimiche scadenti dei catodi riciclati.



## Processo di estrazione elettrochimica

Reazioni coinvolte

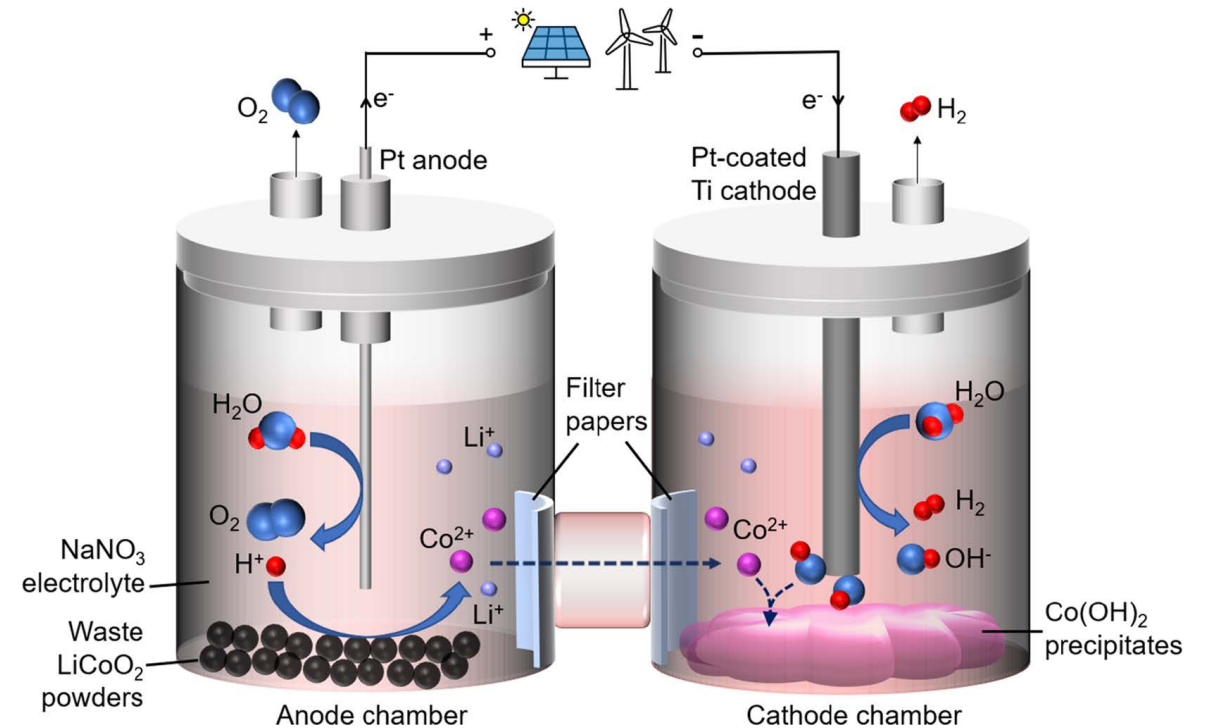


## Secondo processo di estrazione elettrochimica

- Sfrutta un gradiente di Ph per recuperare i metalli dai materiali catodici;
- Non richiede l'uso di membrane elettrolitiche;
- Non richiede l'uso di acidi e basi provenienti da altre lavorazioni;
- Metodo ecologico di riciclo delle batterie al Litio

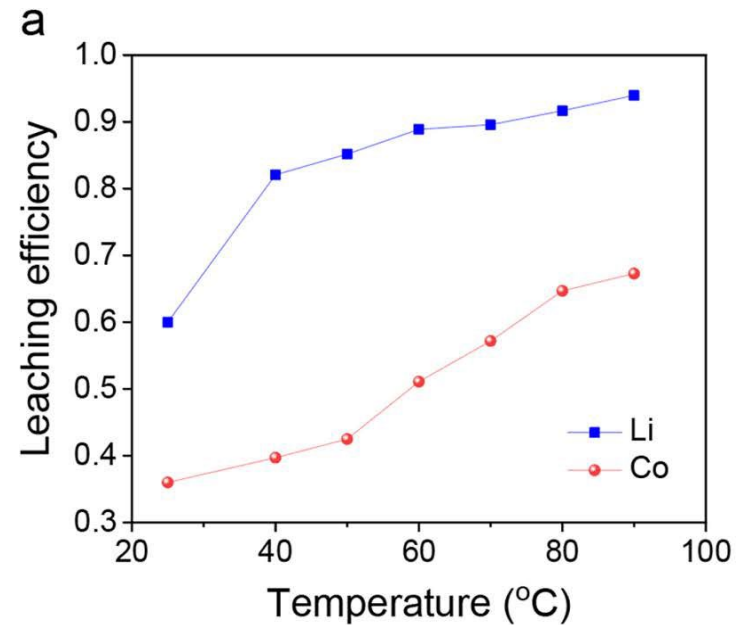
### Monitoraggio della variazione dei valori di pH:

- La camera anodica diventa acida con una riduzione di pH da 7 a 1.16;
- La camera catodica diventa basica con un aumento di pH da 7 a 11.85;



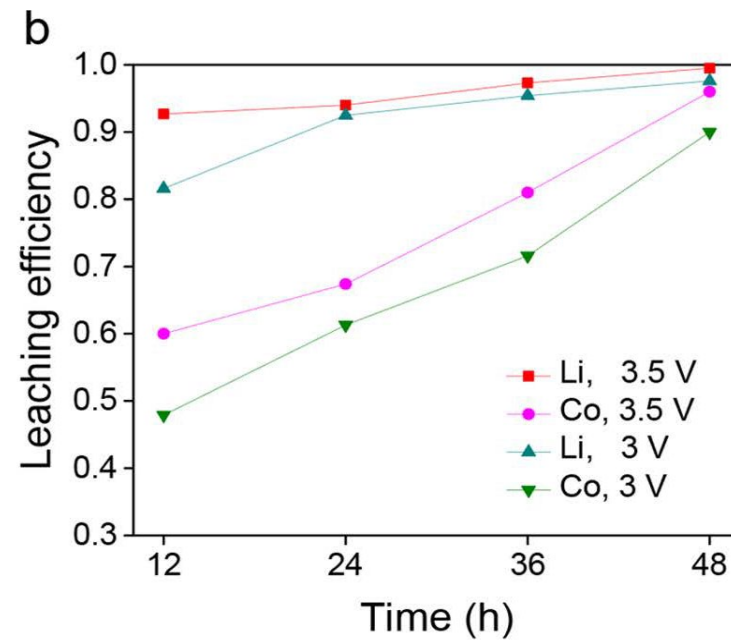
## Effetto della temperatura

- L'effetto di lisciviazione di Co e Li aumenta con la temperatura;
- Passa dal 36% al 67% con un aumento di T da 25°C a 90°C;
- Il Li risulta più facile da lisciviare rispetto al Co.



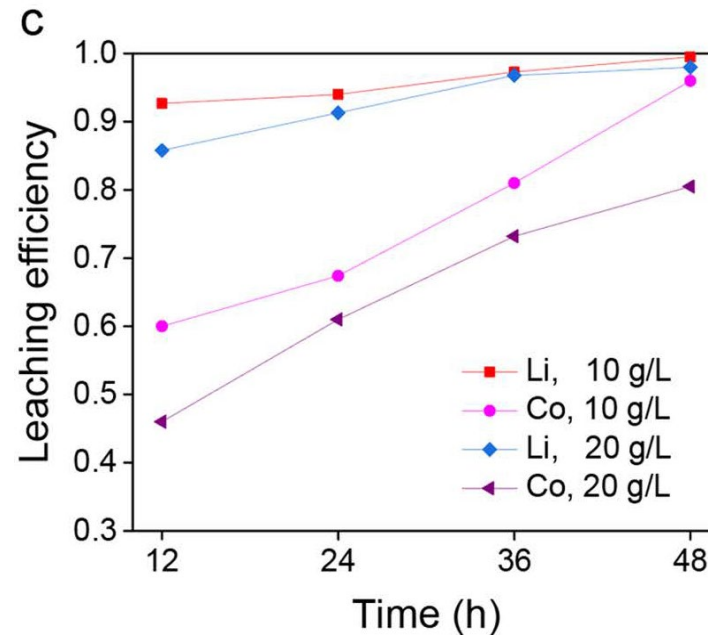
## Effetto della tensione applicata e della durata

- L'efficienza di lisciviazione di Co e Li aumenta all'aumentare della tensione applicata;
- L'efficienza di lisciviazione aumenta all'aumentare del tempo per ogni tensione applicata;
- Dopo 48 ore, l'efficienza di lisciviazione è pari al 96% quando attuata a 3.5 V.



## Effetto del rapporto solido/liquido

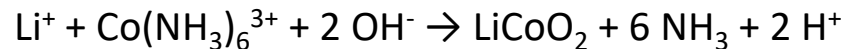
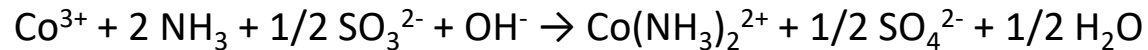
- L'efficienza di lisciviazione di Co e Li aumenta al diminuire del rapporto solido/liquido;
- Nel caso del Li raggiunge il 96% dopo 48 ore per valori di rapporto solido/liquido pari a 10 e 20 g/L;
- Il rapporto ha un'influenza maggiore sulla lisciviazione di Co.



### Terzo processo di estrazione elettrochimica

- Una soluzione acquosa di  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  viene aggiunta in una cella elettrolitica e poi riscaldata alla temperatura desiderata;
- Viene applicata una corrente continua costante e vengono aggiunti 0.5 g di  $\text{LiCoO}_2$  nella zona anodica;
- L' $\text{LiCoO}_2$  viene lisciviato nella regione anodica;
- Le particelle depositate risultanti vengono filtrate e lavate con acqua distillata;

### Reazioni coinvolte



### Risultati ottenuti

- Bisogna aggiungere un agente riducente per favorire la cinetica della reazione;
- Efficienze di lisciviazione basse;
- lo scioglimento di  $\text{LiCoO}_2$  nella zona anodica viene realizzato in due fasi principali;
- la presenza degli ioni  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{SO}_3^{2-}$  contribuisce ad ottenere sia una maggiore lisciviazione di  $\text{LiCoO}_2$  sia a mantenere stabile il pH della soluzione anodica.

### Terzo processo di estrazione elettrochimica

Osservazione sul tasso di riciclaggio al variare dei parametri analizzati

- Diminuisce notevolmente quando la concentrazione di  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  aumenta da 0.3 a 2.0 mol/L ed aumenta leggermente quando la concentrazione di  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  arriva a 2.5 mol/L;
- Aumenta gradualmente quando la concentrazione di  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  passa da 0.1 a 0.5 mol/L e raggiunge il massimo dell'efficienza quando è pari a 0.7 mol/L.
- Aumenta quando la corrente passa da 1 a 3.5 A;
- Aumenta leggermente quando la temperatura sale da 30°C a 50°C e subisce una forte impennata quando questa raggiunge i 60°C.
- Aumenta notevolmente quando il rapporto solido/liquido passa da 1 a 4 g/L.
- Aumenta notevolmente all'aumentare del tempo di mantenimento, raggiungendo il picco in 90 min.

Condizioni ottimali per il recupero di  $\text{LiCoO}_2$

- Concentrazione in  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  di 2.5 mol/L;
- Concentrazione in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  di 0,7 mol/L;
- Corrente pari a 3.5 A;
- Temperatura di 60°C;
- Rapporto solido/liquido di 4 g/L;
- Tempo di mantenimento di 90 min.

Nell'analisi del comportamento delle varie nazioni mondiali nel riciclaggio delle batterie:

- Nella maggior parte di queste il Litio viene ottenuto tramite estrazione da minerali naturali;
- La restante parte riciclando le batterie esauste.

Il riciclaggio delle batterie è inoltre indispensabile per:

- Risolvere i problemi di smaltimento delle batterie
- Garantire la protezione dell'ambiente
- Risolvere il divario di sostenibilità ed assicurare una catena di approvvigionamento costante dei materiali critici come il Cobalto e il Nichel.

Il metodo pirometallurgico:

- Elevata velocità di reazione
- Alta efficienza complessiva;
- Sono necessari ulteriori trattamenti dopo quello di calcinazione.

Il processo idrometallurgico:

- Investimento energetico minore;
- Minima emissione di CO<sub>2</sub>;
- Capacità di progettare l'impianto in base ai rifiuti disponibili.



Il riciclaggio diretto:

- Si può impiegare recuperare il materiale catodico in tutti i casi dove i tre metodi sopra citati non sono utilizzabili.

Primo processo elettrochimico per recuperare  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  :

- Viene realizzato senza l'impiego di reagenti chimici ed elevate temperature;
- Permette di ottenere direttamente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ad elevata purezza (99,6%);
- Processo ecologico dato che utilizza soltanto acqua.

Secondo processo elettrochimico per recuperare  $\text{LiCoO}_2$  :

- Sfrutta gradienti di pH per recuperare i metalli dai materiali catodici;
- Necessita di specifiche condizioni operative per ottenere risultati confrontabili;
- Le efficienze di lisciviazione di Co e Li sono vicine al 100%.

Terzo processo elettrochimico per recuperare  $\text{LiCoO}_2$  :

- Richiede l'uso di reagenti chimici;
- Necessita di specifiche condizioni operative per ottenere risultati confrontabili;
- Permette di riciclare il 51.5 wt% di  $\text{LiCoO}_2$  proveniente da una batteria.