



FEDERICO RECCHIA
FEDERICO.RECCHIA@HOTMAIL.IT

RECUPERO DI METALLI DA BATTERIE LI-IONE

L'impiego e l'utilizzo di accumulatori agli ioni-litio a livello mondiale è in continuo aumento. L'utilizzo di materiali biodegradabili, di facile reperibilità e a basso costo come il glucosio, rappresenta uno degli aspetti più vantaggiosi legati al recupero idrometallurgico dei metalli da batterie esauste.



In risposta al bisogno di un sistema di accumulo e produzione di energia sempre più leggero, efficiente e duraturo, sono stati introdotti all'inizio degli anni Novanta gli accumulatori agli ioni di litio (dall'inglese lithium ion batteries, LIBs), sviluppati per primi in Giappone da Asahi Kasei Co. [1].

Il litio ha un basso numero atomico ed un alto potenziale elettrodico che si traduce in contenuto energetico molto più elevato rispetto a Pb e Zn delle batterie tradizionali. Tale sviluppo continuo è dovuto alle loro ottime caratteristiche, quali: alta performance delle proprietà elettrochimiche, alta densità di energia, alto numero di cicli di scarica-carica e, infine, la capacità di recupero di tutti i suoi componenti [2]. Il grande vantaggio di questi accumulatori risiede nel completo abbandono dell'utilizzo di materiali inquinanti e pericolosi, come piombo e cadmio, ma presenta svantaggi come costo elevato, risorse limitate di cobalto e tossicità [3].

La parte catodica degli accumulatori litio-ione è costituita da ossidi di metalli di transizione (Co, Li, Mn) depositati su una sottile lamina di alluminio metallico LiCoO_2 (LCO); LiNiO_2 (LNO); LiMnO_2 (LMO), mentre la parte anodica è costituita da grafite depositata su uno strato di rame e un sale di litio sciolto in solvente organico come elettrolita.

Gli elementi tossici presenti nelle LIBs esauste (come metalli: 5-20% Co, 5-7% Li, elettroliti organici 15% e materie plastiche 7%) potrebbero condurre a seri rischi per l'ambiente e la salute umana se trattate impropriamente e il recupero di componenti preziosi potrebbe non solo alleviare la pressione di contaminazione ambientale, ma anche generare benefici economici e sociali, come ad esempio nuova fonte di materie prime e minor costo dello smaltimento [4].

Approccio idrometallurgico

Il presente lavoro, che si inserisce all'interno dei progetti europei Hydrowee e Hydrowee Demo, ha come finalità l'ottimizzazione di alcune fasi della sezione idrometallurgica per il trattamento delle batterie litio-ione a fine vita, studiando quattro tipologie di processo. Particolare attenzione è stata dedicata alle seguenti finalità:

- bilanci di materia e composizione delle singole correnti liquide e solide relative ai quattro processi di seguito descritti;
- utilizzo di un agente riducente alternativo (glucosio);
- utilizzo di acque reflue per nuovi processi di lisciviazione.

Lo scorso giugno a Federico Recchia è stato conferito da AIDIC il premio in memoria di Andrea Mancini di ORIM per la sua tesi di laurea magistrale.

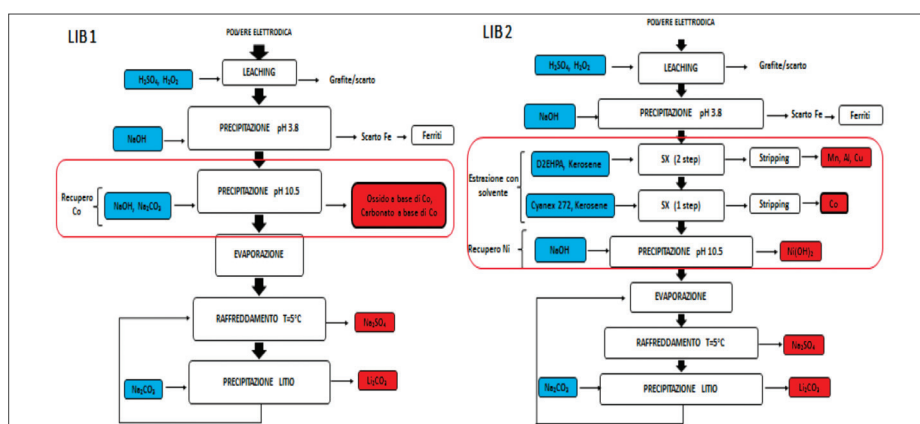


Fig. 1 - Schema dei processi idrometallurgici. Fasi di leaching e prima purificazione con precipitazione a pH 3,8 comuni per entrambi i processi. LIB1: purificazione tramite precipitazione con NaOH o Na₂CO₃ per recupero del cobalto come ossido o carbonato e successiva separazione per cristallizzazione Na-Li. LIB2: purificazione tramite estrazione con solvente D2EHPA e CYANEX, con successiva precipitazione con NaOH e/o Na₂CO₃ per il recupero del Co; segue la cristallizzazione del Na e Li

Un trattamento di tipo idrometallurgico può essere così schematizzato:

- 1) lisciviazione con opportuno agente;
- 2) separazione solido-liquido;
- 3) purificazione e arricchimento;
- 4) recupero del metallo.

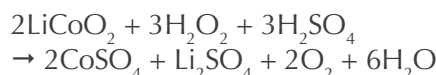
Gli agenti liscivianti dei processi idrometallurgici per batterie Li-ione presenti in letteratura sono acidi minerali in presenza di riducente o agenti che svolgano entrambe le funzioni.

I più comuni sono acido nitrico, cloridrico, solforico e le basi soda e ammoniacale. La differenza più evidente tra i due tipi di lisciviazione, acida e basica, risiede nel comportamento selettivo che si ha tra Ni/Co e Mn. Le operazioni di scarica, macinazione e triturazione degli accumulatori, con segregazione/recupero dei solventi organici portano alla produzione della polvere elettrodica, materiale di partenza della sperimentazione eseguita. La Fig. 1 riassume gli schemi idrometallurgici (LIB1 e LIB2) studiati e proposti per il materiale in ingresso. I processi attuati hanno in comune le fasi di leaching e precipitazione a pH 3,8 con NaOH 5 M, mentre il trattamento di purificazione discrimina la via LIB1 dalla LIB2. Il leaching viene eseguito con acido solforico 1,3 M, rapporto solido-liquido 1:10 (g/ml), temperatura di 85 °C, per 3 h in presenza di perossido d'idrogeno. In parallelo è stato verificato l'effetto del glucosio come riducente attraverso una sperimentazione fattoriale (ANOVA), rispetto al consolidato uti-

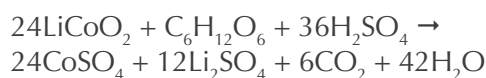
lizzo del perossido d'idrogeno. Nella via idrometallurgica LIB1, la purificazione del leach liquor avviene mediante step sequenziali di precipitazione (pH 3,8 e recupero del cobalto direttamente come idrossido/ossido o carbonato), mentre nel processo LIB2 si introduce un'ulteriore separazione con estrazioni con solvente (2 step con D2EHPA + 1 step con Cyanex 272). L'acqua di scarto del processo LIB1, dopo il recupero del carbonato a base di cobalto, è riutilizzata nella fase di lisciviazione totalmente (100%) o parzialmente

(50%), valutando gli effetti in termini di rese estrattive di lisciviazione e composizione finale dei carbonati relativi ottenuti. Tutti i solidi ottenuti nei diversi processi (CoCO₃, Co₃O₄, Li₂CO₃, Ni(OH)₂/NiO, Na₂SO₄, Fe₂O₃ e grafite) sono stati digeriti mediante attacco con acqua regia assistito da microonde, seguito poi da analisi HR-CS AAS per la determinazione dei contenuti metallici in soluzione; per alcuni è stata necessaria l'integrazione con analisi SEM, EDS ed XRD.

L'analisi fattoriale relativa al leaching con glucosio, ha evidenziato che il fattore che determina l'ottenimento di rese estrattive paragonabili a quelle ottenute con perossido è la concentrazione di acido solforico, secondo la reazione:



utilizzando un eccesso di H₂O₂ del 200% rispetto alle moli di cobalto. Lavorando con eccesso di riducente sia del 200% che del 400%, calcolati rispetto alle moli di cobalto per la stechiometria:



le rese non diventano equiparabili, a meno che non si aumenti la concentrazione di acido solforico a 2 M rispetto all'1,3 M utilizzato con il perossido. I dati

| % Estrazione | Co | Li | Ni | Cu | Mn | Al | Fe |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Leaching H ₂ O ₂ | 97 ± 2 | 97 ± 1 | 86.3 ± 0.4 | 99 ± 1 | 66.4 ± 1.2 | 95.4 ± 1.3 | 18.3 ± 0.1 |
| Leaching C ₆ H ₁₂ O ₆ | 97 ± 1 | 96 ± 1 | 91.6 ± 2.3 | 79.3 ± 1.2 | 68.2 ± 1.4 | 64.5 ± 2.1 | 30.2 ± 0.9 |
| Riciclo 50% | 89.6 ± 1.3 | 78.8 ± 2.1 | 76.6 ± 1.1 | 94.3 ± 1.1 | 53.4 ± 0.8 | 77.8 ± 2.3 | 14.5 ± 0.6 |
| Riciclo 100% | 88.8 ± 1.9 | 74 ± 2 | 86.4 ± 3.2 | 95.7 ± 1.3 | 52.3 ± 1.2 | 68.7 ± 1.4 | 13.6 ± 1.5 |

Fig. 2 - Percentuali di estrazione dei metalli nella fase di leaching con riducente perossido e glucosio e leaching con acque reflue riciclate al 50% e 100%

così ottenuti dai vari processi di leaching sono riportati in Fig. 2 e rispecchiano i lavori presenti in letteratura (Fig. 3). Il leaching con perossido d'idrogeno ha un vantaggio non trascurabile: i prodotti di reazione sono acqua e O₂, che non inficiano sulle fasi successive di purificazione e separazione, rispetto agli intermedi di reazione del glucosio che si trovano nel leach-liquor [5]. Entrambi i processi LIB1 e LIB2 permettono il recupero di oltre il 90% del cobalto presente nella polvere elettrodica. Tuttavia, il processo LIB2, consente di recuperare selettivamente anche il nichel e potenzialmente il manganese, nonché di ottenere solidi di interesse a maggiore grado di purezza, al fronte di costi di processo maggiori. Il leaching con acque reflue (100 e 50%) da LIB1, non determina limitazioni in termini di estrazione di metalli in fase di lisciviazione, mostra però recupero e purezza inferiori per i solidi a base di cobalto.

Conclusioni

I punti chiave in questa sperimentazione sono stati: efficienza di recupero con riducente glucosio, lisciviazione con acque di lavaggio riciclate.

Le condizioni ottimali relative al processo di leaching acido con l'utilizzo di perossido riportate dai lavori in letteratura [6-8] (S/L 1:10, acido solforico 1,3 M, 85 °C) sono convalidate dalle rese estrattive ottenute sperimentalmente per i metalli target cobalto e litio.

Il punto di forza di questo lavoro risiede nel riutilizzo di acque reflue e di un agente riducente alternativo come il glucosio (rappresentativo dei prodotti di scarto come siero di latte e biomassa), che permette il doppio vantaggio di trattare correttamente i rifiuti e di impiegarli come materie prime secondarie.

Una valutazione quantitativa finale di differenti acidi e composti riducenti per l'estrazione del cobalto [9-11] mostra chiaramente che la coppia acido solforico-perossido di idrogeno è la migliore per questo processo, anche se gli acidi organici presentano rese comparabili sia in termini di quantitativo di acido utilizzato che per l'efficienza del riducente.

Al fine di valutare quali fossero le migliori condizioni operative per l'attività di leaching con riducente glucosio è stata condotta una sperimentazione fattoriale. I risultati sperimentali in termini di rese estrattive e selettività ottenuti dal fattoriale 3² (tre fattori: temperatura, concentrazione di glucosio e di acido; ognuno preso a due livelli) mostrano che le migliori efficienze di recupero di cobalto e litio (98,2% Co e 98% Li) sono assolutamente paragonabili sia a quelle ottenute con la coppia acido-perossido in questa sperimentazione (94,3% Co e 96,4% Li) che a quelle di letteratura [12-14] (Fig. 4).

L'elevata resa estrattiva ottenuta con glucosio è di particolare importanza in vista di un futuro processo eco-innovativo. L'obiettivo è quello di utilizzare rifiuti contenenti carboidrati come agenti riducenti, ad esempio il siero di latte, minimizzando così il costo complessivo e l'impatto ambientale del processo di recupero.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Yoshio *et al.*, *Springer Science and Technologies*, 2009.
- [2] N. Armaroli, V. Balzani, *Ener. Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3193.

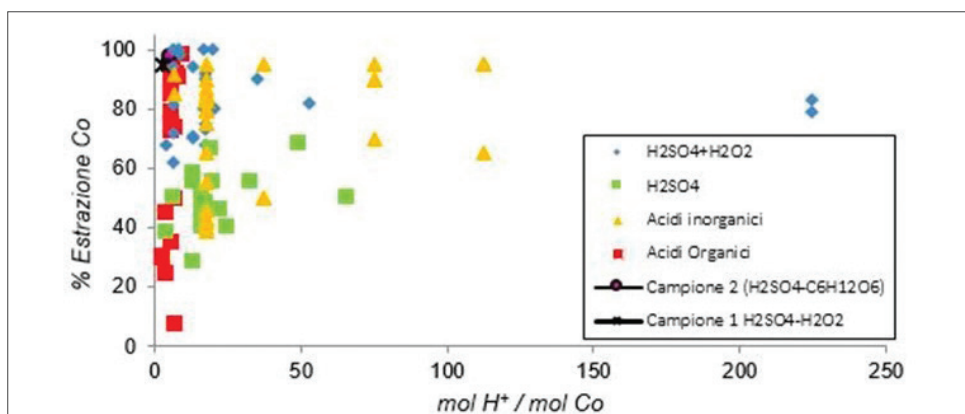


Fig. 3 - Percentuale di estrazione del cobalto per mole di acido utilizzata. Dati ottenuti nella lisciviazione acida con glucosio (campione 2) e con perossido di idrogeno (campione 1) riportate in confronto ai dati presenti nella letteratura scientifica

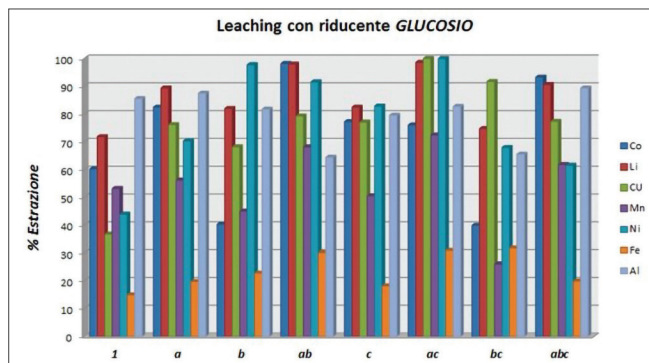


Fig. 4 - Rese estrattive dei metalli del leaching $H_2SO_4/C_6H_{12}O_6$ nella sperimentazione fattoriale 2^3 (3 fattori: temperatura, concentrazione di acido solforico, eccesso stechiometrico di glucosio). Trattamenti: 1: 40 °C, 1,3 M H^+ , 200% - a: 85 °C, 1,3 M H^+ , 200% - b: 40 °C, 2 M H^+ , 200% - ab: 85 °C, 2 M H^+ , 200% - c: 40 °C, 1,3 M H^+ , 400% - ac: 85 °C, 1,3 M H^+ , 400% - bc: 40 °C, 2 M H^+ , 400% - abc: 85 °C, 2 M H^+ , 400%

- [3] L. Li et al., *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**, 288.
- [4] X. Zhang et al., *Separation and Purification Technology*, 2015, **150**, 186.
- [5] F. Pagnanelli et al., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, **20**, 3201.
- [6] B. Swain et al., *Hydrometallurgy*, 2010, **101**, 20.
- [7] L. Li et al., *Journal of Power Sources*, 2012, **218**, 21.
- [8] G. Granata et al., *Journal of Power Sources*, 2012, **212**, 205.
- [9] C.K. Lee et al., *Journal of Power Sources*, 2002, **109**, 7.
- [10] M.A.H. Shuva, A.S.W. Kurny, *Am. J. Mater. Eng. Technol.*, 2013, **1**, 8.
- [11] L. Li et al., *Waste Manage.*, 2010, **30**, 2615.
- [12] L. Chen et al., *Hydrometallurgy*, 2011, **108**, 80.
- [13] J. Kang et al., *Hydrometallurgy*, 2010, **100**, 168.
- [14] S.M. Shin et al., *Hydrometallurgy*, 2005, **79**, 172.

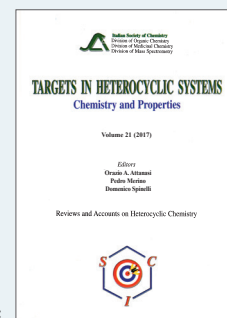
Recovery of Metal from Spent Li-ion Batteries

The continuous and constant worldwide development of lithium ion batteries, seen in the last years, is due to requirement to create a energy product and collect system longer and more efficient. To achieve the objective of recycling and recovery, this work has been mainly focused on the acid-reducing leaching process, added by eco-friendly product like glucose.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 21

È disponibile il 21° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli
http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_21_2017



Sono disponibili anche i volumi 1-20 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a manuela.mostacci@soc.chim.it