



MISSION INNOVATION

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia

Sviluppo di un processo di recupero materiali da sistemi di
accumulo elettrochimico a fine vita

Gli autori in ordine alfabetico:

D. Fontana, F. Forte, O. Masetti, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati.

D2.13: SVILUPPO DI UN PROCESSO DI RECUPERO MATERIALI DA SISTEMI DI ACCUMULO ELETTRICO A FINE VITA

D. Fontana, F. Forte, O. Masetti, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati.
ENEA SSPT-USER-T4RM

Maggio 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità
Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia (Italian Energy Materials Acceleration Platform - IEMAP)

Work package: WP2: Materiali sostenibili per accumulo elettrico dell'energia
Linea di attività: Recupero sostenibile di materiali da sistemi di accumulo elettrico a fine vita. LA2.11 Sviluppo del processo di recupero dei materiali

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA
Responsabile della LA2.11: Danilo Fontana, ENEA

1. Introduzione

- 1.1 Contesto di riferimento
- 1.2 Le batterie agli ioni di litio
- 1.3 Stato dell'arte sul riciclo delle batterie

2. Metodologia di lavoro

- 2.1 Materiali
- 2.2 Strumentazione
- 2.3 L'idrometallurgia

3. Risultati e discussione

- 3.1 Il trattamento del materiale catodico LFP
 - 3.1.1 Lisciviazione del materiale catodico LFP
 - 3.1.2 Prove LFP - Recupero e purificazione del fosfato ferrico
 - 3.1.3 Prove LFP - La separazione ferro - litio mediante precipitazione
- 3.2 Il trattamento del materiale catodico NMC
 - 3.2.1 Lisciviazione materiale catodico NMC
 - 3.2.2 Prove NMC - Recupero del manganese
 - 3.2.3 Prove NMC - Recupero di cobalto, nichel e manganese
- 3.3 Il recupero del litio
 - 3.3.1 Recupero del litio come carbonato
 - 3.3.2 Recupero del litio come acetato

4. Ipotesi di processo

- 4.1 Descrizione del processo di recupero di materiali dalla polvere catodica LFP
- 4.2 Descrizione del processo di recupero di materiali dalla polvere catodica NMC sintetica

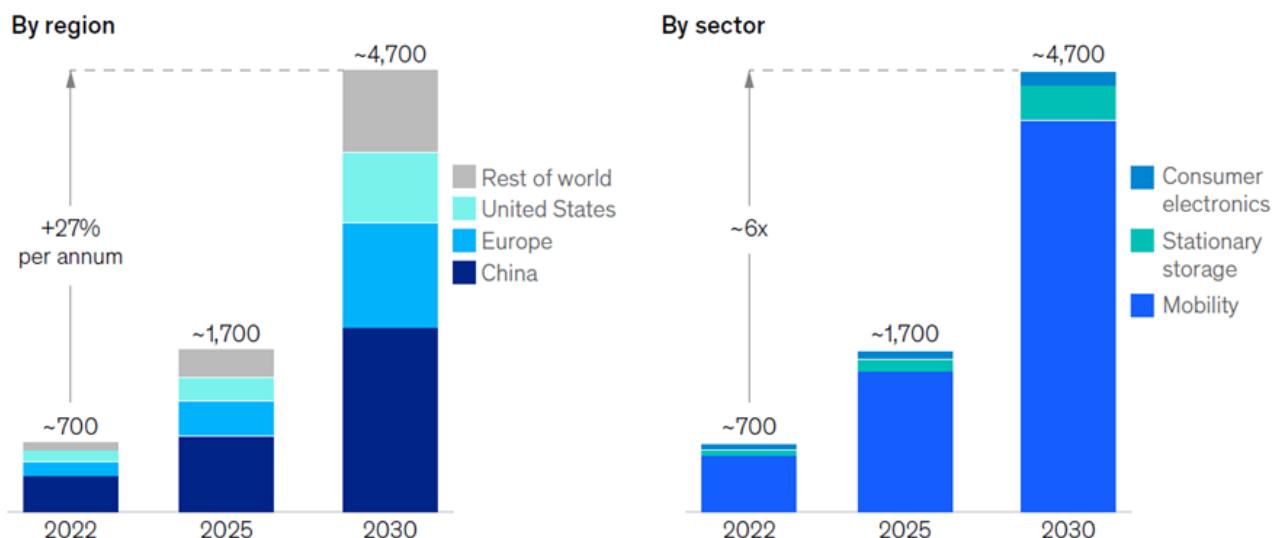
1 Introduzione

1.1 Contesto di riferimento

Le batterie agli ioni di litio (LIBs) rappresentano un punto di svolta nella tecnologia dell'accumulo elettrochimico poiché fondamentali per la transizione ecologica; oggi solo una piccola parte delle LIBs esauste viene correttamente trattata per valorizzare i materiali di cui sono costituite, a causa di vincoli tecnici, barriere economiche, problemi logistici e lacune normative. Le sfide all'implementazione di processi di riciclo su scala industriale sono legate all'estrema complessità della matrice in ingresso ed alla sua variabilità in termini di composizione e assemblaggio.

Lo sviluppo e la produzione delle batterie sono diventati un imperativo strategico per l'UE nel contesto della transizione verso un'economia circolare nonché una componente fondamentale della competitività del settore tecnologico/automobilistico [1]. La domanda globale di batterie è in continuo aumento, guidata in gran parte dall'imperativo di mitigare il cambiamento climatico attraverso l'elettrificazione della mobilità e la più ampia transizione energetica. Secondo uno studio McKinsey [2], l'intera catena del valore delle LIBs, dall'estrazione mineraria al riciclaggio, potrebbe crescere del 30% annuo dal 2022 al 2030 (**Figura 1**). In particolare, la domanda globale di LIBs proveniente dalla Cina sarà nel 2025 e nel 2030 rispettivamente del 45% e del 40%, tuttavia si presume che la crescita sarà più alta nell'UE guidata dai recenti cambiamenti normativi [3].

Global Li-ion battery cell demand, GWh, Base case



¹Including passenger cars, commercial vehicles, two-to-three wheelers, off-highway vehicles, and aviation.
Source: McKinsey Battery Insights Demand Model

Figura 1. Domanda globale per le batterie agli ioni di litio, 2022-2030 [2]

Da queste premesse, visti gli sforzi per raggiungere gli obiettivi del New green deal con la strategia che punta ad “emissioni zero” dei gas ritenuti corresponsabili dell’effetto serra nell’Unione europea entro il 2050, è chiaro che le batterie elettriche rivestono un ruolo chiave.

Alcune delle materie prime necessarie per la realizzazione delle LIBs sono state classificate come critiche e strategiche dalla Commissione Europea [4] e quindi per il loro approvvigionamento, oltre l'estrazione mineraria deve essere considerato il recupero di materiali da LIBs a fine vita.

In merito al riciclo delle batterie, l'Europa intende giocare un ruolo da protagonista ma affinché la strategia vada a buon fine, è necessario trovare una soluzione efficace di recupero delle materie critiche contenute nei catodi delle LIBs da trasferire successivamente alle industrie.

1.2 Le batterie agli ioni di litio

Le LIBs sono un tipo di batterie ricaricabili che sfruttano le proprietà chimiche del litio, il metallo più leggero, terzo elemento nella tavola periodica. Rispetto alle batterie convenzionali, come quelle al piombo o al nichel-cadmio, esse presentano diverse caratteristiche vantaggiose ed alcuni svantaggi e rischi:

- hanno una alta densità di energia, sono cioè in grado di immagazzinare e rilasciare una grande quantità di energia elettrica a parità di volume e massa. Questo le rende più piccole, più potenti e meno pesanti rispetto alle batterie tradizionali.
- hanno una bassa capacità di autoscarica, cioè, perdono poca energia quando non sono in uso. Inoltre, non soffrono dell'effetto memoria, ovvero non perdono capacità se vengono ricaricate prima di essere completamente scariche.
- sono versatili e adattabili a diverse applicazioni, sia domestiche che industriali. Si trovano infatti nei dispositivi elettronici di uso comune, come telefoni, computer e tablet, ma anche nei veicoli elettrici, come auto, moto, biciclette e monopattini.
- sono economiche, hanno una grande durata, richiedono poca manutenzione e contengono pochi metalli pesanti.

Le batterie al litio sono sensibili alle alte temperature e possono degradarsi o danneggiarsi se esposte a fonti di calore eccessive; esse possono anche andare incontro a un fenomeno chiamato *thermal runaway* (esplosione termica), se sottoposte a condizioni di abuso come cortocircuiti, sovraccarichi, impatti meccanici o perforazioni: questo comporta un aumento rapido e incontrollato della temperatura interna della batteria, con la generazione di gas infiammabili e la possibile esplosione o incendio della batteria stessa.

Le LIBS sono costituite da diverse celle singole identiche tra loro, costituite generalmente dai seguenti componenti:

- catodo, composto da un sottile strato di ossidi di litio e di altri metalli depositato su fogli di alluminio tramite uno strato di polivinilidenuoruro (PVDF)
- anodo, composto da un sottile strato di grafite depositato su fogli di rame
- elettrolita: generalmente costituito da sali come l'esafluorofosfato di litio o polimeri di polivinilidenuoruro o di fluoruro di polivinilidene-esafluoropropene
- separatore polimerico: installato tra gli elettrodi per impedire cortocircuiti

Le batterie al litio possono essere realizzate con celle di diverso formato; le celle sono le unità che compongono il pacco batteria. Esistono due principali formati di celle al litio che prendono il nome dalla loro forma: cilindrico e prismatica [5]:

- Le celle cilindriche (**Figura 2**) sono simili alle classiche pile di uso domestico. Hanno una buona capacità ciclica, offrono una lunga durata ma sono pesanti e hanno una bassa densità di imballaggio a causa delle cavità spaziali dovute alla base circolare. Le applicazioni tipiche per la cella cilindrica sono utensili elettrici, strumenti medici, laptop ed e-bike
- Le celle prismatiche (**Figura 3**) sono racchiuse in un alloggiamento metallico saldato. Ne esistono di diverse dimensioni che vanno dal piccolo formato usate nei telefoni cellulari e nei tablet, a quelle più grandi usate nei veicoli elettrici. Le celle prismatiche hanno una maggiore densità di imballaggio poiché per la loro geometria sfruttano al meglio lo spazio disponibile, ma sono più sensibili alle deformazioni meccaniche.



Figura 2. Celle cilindriche



Figura 3. Celle prismatiche

Come ampiamente descritto nel deliverable D2.12 relativo alla linea di attività LA2.10 (cfr. in particolare il paragrafo 2.2.1) esistono vari tipi di LIBs in relazione alla diversa composizione chimica del materiale catodico come riassunto in **Tabella 1**.

Tabella 1. Tipologie di LIBs maggiormente diffuse [6-7]

Electrode Material	Name	Chemical Compound	Advantages	Disadvantages
LCO	Lithium Cobalt Oxide	LiCoO ₂	-High Conductivity -High Efficiency	-Expensive and harmful Co
LMO	Lithium Manganese Oxide	LiMn ₂ O ₄ / Li ₂ MnO ₃	-Low Price -Environmentally Fiendly -High Concentration of Lithium -High Conductivity	-Short Life Spans -Small Capacity -Loss of Capacity > 55 °C
NMC	Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide	LiNiMnCoO ₂	-High Voltage -Safer than the LCO Cell	-High Price -Expensive and harmful Co and Ni -The Cell requires Voltage Protection and Balancing
LFP	Lithium Iron Phosphate	LiFePO ₄	-Low Price -Environmentally Fiendly -Long Life Cycle -High Efficiency	-Low Voltage and Current Density -Low Concentration of Lithium

Le batterie oggi più rilevanti per il settore automobilistico sono quelle di tipo NMC e LFP: le prime si caratterizzano per una maggiore densità di energia, dovuta al maggiore contenuto di nichel, mentre le batterie LFP si caratterizzano per una chimica più stabile e duratura.

Le batterie LFP, contenenti ferro e fosforo, sono diventate più “attraenti” in quanto non contengono nichel e cobalto che è costoso, cancerogeno e presente all'interno dell'elenco delle materie prime critiche e strategiche [4]. Le batterie LFP sono quindi meno pericolose sia in fase di produzione che di trattamento del fine vita, più accessibili in termini di costi, maggiormente sostenibili, meno infiammabili e più resistenti al calore.

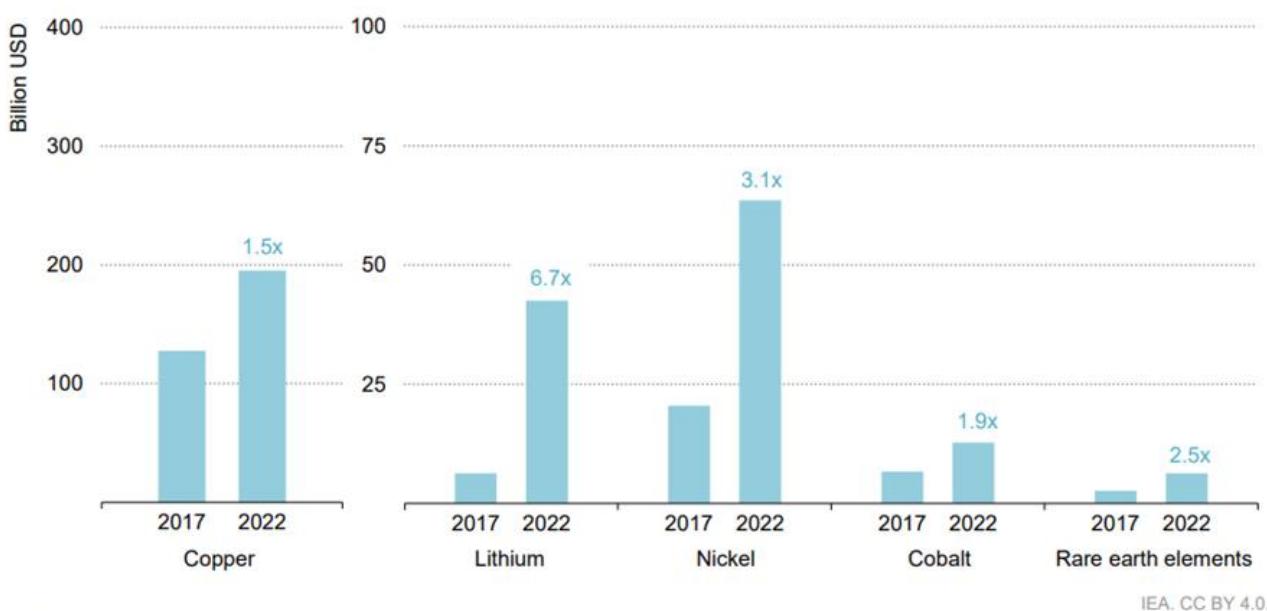
La composizione chimica delle differenti batterie diventa fondamentale per la scelta del metodo di recupero e smaltimento da adottare nelle diverse situazioni. Nell'ottica dell'economia circolare, tutti i materiali presenti nelle batterie devono essere recuperati per evitare che vengano dispersi nell'ambiente.

Sulla base dei dati presenti in letteratura [6-7], in **Tabella 2** è riportata la composizione media delle batterie attualmente presenti sul mercato.

Material	LCO %Weight	LFP %Weight	LMO %Weight	NMC %Weight
Aluminum	5.20	6.50	21.70	22.72
Cobalt	17.20	—	—	8.45
Copper	7.30	8.20	13.50	6.60
Iron/Steel	16.50	43.20	0.10	8.79
Lithium	2.00	1.20	1.40	1.28
Manganese	—	—	10.70	5.86
Nickel	1.20	—	—	14.84
Binder	2.40	0.90	3.70	1.39
Electrolyte	14.00	14.90	11.80	11.66
Plastic	4.80	4.40	4.50	3.29

Tabella 2 Composizione media delle differenti batterie [6-7]

L'approvvigionamento di materie prime come cobalto, nichel e litio presenti nelle batterie costituisce un problema molto complesso dal momento che il mercato mondiale di questi materiali è cresciuto velocemente in pochissimi anni come si può osservare nella **Figura 4** [8] e si prevede che crescerà più rapidamente nei prossimi anni



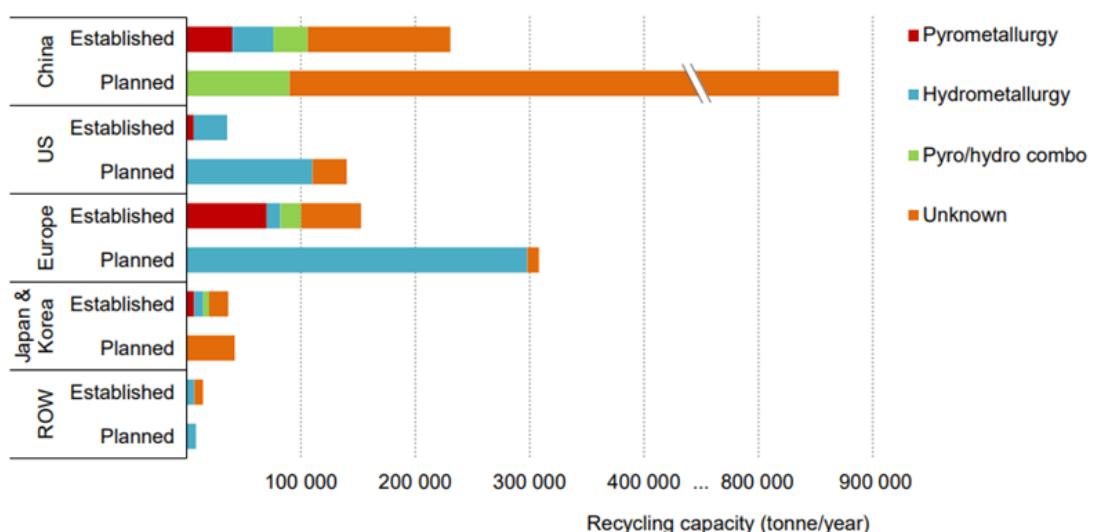
Note: The market size for nickel includes both Class 1 (battery grade) and Class 2 nickel.
Source: IEA analysis based on S&P Global.

Figura 4. Dimensioni del mercato per i minerali chiave della transizione energetica [8]

1.3 Stato dell'arte sul riciclo delle batterie

Il riciclo delle LIBs è ancora poco praticato a causa degli scarsi volumi circolanti del relativo rifiuto; la Cina è il paese più attivo in questo campo con una capacità di riciclaggio 1.5 volte più grande di quella dell'Europa [8]. In **figura 5** sono riportate le capacità di riciclaggio nelle principali aree del pianeta e le tecniche impiegate [8].

La maggior parte dei processi di riciclo utilizzati si basano sulla pirometallurgia che comprende l'insieme delle tecniche in cui il materiale è sottoposto a trattamenti termici [2, 8], mentre i processi sviluppati più recentemente utilizzano l'idrometallurgia (cfr. successivo paragrafo 2.3) o la sinergia di queste due tecniche.



IEA. CC BY 4.0.

Notes: ROW = rest of world. Based on 53 identified battery recycling projects.

Source: IEA analysis based on Baum et al. (2022), [Lithium-Ion Battery Recycling - Overview of Techniques and Trends](#), BNEF and company announcements.

Figura 5. Capacità di riciclaggio delle batterie stabilita per Paese e tecnologia utilizzata, 2023 [8]

In **Tabella 3** sono riportate alcune delle principali tecniche idrometallurgiche per il recupero del materiale catodico presenti in letteratura tenendo conto dei vantaggi e degli svantaggi riportati.

Tabella 3. Trattamenti delle LIBS a fine vita a confronto

Trattamento	Reagente Chimico	Vantaggi	Svantaggi
Lisciviazione	Acidi inorganici (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4)	economico	corrosione degli strumenti, sottoprodoti tossici
	Basi deboli (NH_3)	economico, green	difficile separazione dei metalli dal lisciviato

	Acidi organici (citrico, acetico, ossalico, malico, formico, ascorbico, metansolfonico, tannico)	green	basse efficienze
	Biolisciviazione (<i>Acidithiobacillus Ferrooxidans</i> , <i>Mesophilic potential sulfur-oxidizing bacteria</i>)	green	Cinetica lenta, basse efficienze
Precipitazione	NaOH, Na ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , KMnO ₄	economico, basso consumo di energia	controllo del pH costante, possibile coprecipitazione, consumo di energia se usati a caldo
Estrazione con solvente	Cyanex, DH2EPA	selettivo, alta efficienza di separazione, basso consumo di energia	estrazioni multiple, costi elevati, produzione di rifiuti acquosi

La letteratura evidenzia numerosi agenti liscivianti testati per la solubilizzazione dei metalli presenti nei catodi delle batterie, quali ad esempio gli acidi inorganici [9-13] e gli acidi organici [14-19].

La lisciviazione attraverso soluzioni alcaline è stata approfondita da diversi autori [20-21]. Anche la bio-lisciviazione ha trovato campo di studio, ma allo stato attuale non è praticabile industrialmente [22]. La letteratura riporta anche l'utilizzo di agenti redox per favorire i processi di solubilizzazione dei metalli, tra cui perossido di idrogeno, solfito di sodio, glucosio, anidride solforosa, acido formico [23-25]. Tra i fattori che influenzano in particolar modo il processo di lisciviazione si sottolinea la natura dell'acido, la temperatura, il tempo di reazione, la concentrazione dei liscivianti, il rapporto solido (liquido (S/L) e le concentrazioni degli agenti riducenti.

Gli ioni metallici portati in soluzione dopo il processo di lisciviazione possono essere separati attraverso tecniche idrometallurgiche quali la precipitazione chimica e l'estrazione con solvente. La bibliografia evidenzia diversi reagenti utilizzati per la precipitazione del litio e del cobalto variando il pH della soluzione lisciviata [26-30].

2 Metodologia di lavoro

Le attività relative alla LA2.11 sono focalizzate sullo sviluppo in laboratorio di un processo idrometallurgico seguendo un approccio volto all'implementazione di una soluzione innovativa, efficiente e industrialmente fattibile di recupero dei materiali presenti nelle due matrici: in particolare Li, Ni, Mn, Co da batterie NMC e Li, Fe, P da batterie LFP.

Il percorso sperimentale, propedeutico alla definizione del metodo di recupero, è suddivisibile nelle seguenti azioni:

- Prove sperimentali di lisciviazione del materiale catodico simulato NMC e della polvere catodica LFP-400;
- Scelta dell'agente liscivante e ottimizzazione delle condizioni operative;
- Prove sperimentali inerenti separazione e recupero selettivo dei metalli;
- Analisi dei campioni;
- Elaborazione dei dati.

2.1 Materiali

LiCl, Li2O, MnCl2•4H2O, MnO, MnO2, CoO e NiO sono stati acquistati da Sigma Aldrich.

Gli agenti liscivianti utilizzati durante le attività sperimentali sono acido cloridrico, acido solforico ed acido acetico acquistati presso VWR Chemicals; acido citrico, acido formico e perossido di idrogeno acquistati da Sigma Aldrich; acido acetico glaciale e cloruro ferrico invece sono della da Carlo Erba. L'acido nitrico della Scharlau è stato invece utilizzato per la preparazione sia dei campioni per l'analisi in MP-AES e sia per l'eluente usato in Cromatografia Ionica (IC).

I reagenti precipitanti utilizzati sono idrossido di sodio e sodio carbonato anidro, entrambi Carlo Erba; idrossido di ammonio della Rudi Pont); carbonato di sodio, carbonato di ammonio, solfito di sodio e solfato di sodio sono della Sigma Aldrich.

L'estraente testato è il Cyanex 301 della Sigma Aldrich. Tale estraente è stato diluito in cherosene.

I filtri utilizzati per le prove di separazione dei precipitati o dei residui solidi sono i seguenti: carta Whatman 41 20 µm, Whatman 540 8 µm e Whatman 2.7 µm prodotti da GE Healthcare life sciences, carta 4-12 µm della Carl Schleicher&SchullSelecta e filtri in fibra di vetro 1 µm prodotti da Pall Corporation.

Al fine di sviluppare un metodo per recuperare il materiale catodico da sistemi di accumulo elettrochimico attualmente sul mercato e di prossima generazione, l'attività sperimentale è stata condotta su due tipologie di matrici, ovvero simulati di polvere catodica NMC e una polvere catodica LFP (Basf HED LFP-400).

In particolare, per riprodurre le polveri catodiche NMC 111, sono stati miscelati opportunamente ossidi in polvere di Mn, Co e Ni pari al 33% in moli rispetto alla quantità di Litio.

2.2 Strumentazione

Le metodologie analitiche sono state implementate durante le attività progettuali precedenti relative al WP2 LA2.10 e descritte nel documento D2.12.

In relazione alla tecnica di spettroscopia ad emissione atomica al plasma MP-AES, si riporta di seguito in formato tabellare un estratto delle performance di misura dei metalli di interesse con i limiti di rilevabilità espressi in $\mu\text{g L}^{-1}$.

Le prestazioni di tale tecnica sono state confermate ai fini dell'analisi quantitativa degli elementi di interesse (cobalto, litio, manganese e nickel). Tutti i campioni sottoposti ad analisi strumentale MP-AES sono stati precedentemente filtrati con filtri PTFE idrofilico da 0.22 µm per evitare fenomeni di ostruzione lungo la linea di campionamento e flussaggio nella camera di nebulizzazione e minimizzare il rischio di falsi picchi emissivi.

Tabella 4. Performance di misura Agilent 4210/4200 MP-AES

	Lunghezza d'onda	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cobalto	340.511	3.3
Nichel	352.454	1.1
Manganese	403.076	0.2
Litio	610.365	0.007

Per l'analisi del litio è stata utilizzata in alcuni casi anche la tecnica di cromatografia ionica IC. Le analisi sono state eseguite con il cromatografo Basic IC plus 883 (METRHOM AG). La colonna per la rivelazione cationica è in gel di silice con gruppi carbossilici. Le condizioni operative di analisi sono riportate in **Tabella 5**.

Tabella 5. Metodo IC adottato per la rivelazione di Li^+

Eluente (mol L^{-1})	Flusso (mL min^{-1})	Tempo ritenzione (min)
HNO_3 0.005	0.9	4.10

Per determinare la quantità di carbonio presente nella polvere catodica LFP-400, usata in questo studio, è stato impiegato lo strumento TOC-V CPN (Shimadzu).

2.3 L'idrometallurgia

La separazione e purificazione degli elementi è avvenuta attraverso tecniche di tipo idrometallurgico. Con il termine “idrometallurgia” si identificano l’insieme delle tecniche chimiche e chimico-fisiche di trattamento in fase liquida di materiali solidi quali minerali, sottoprodotto di lavorazioni industriali o residui di varia natura, mirate al recupero dei metalli in essi presenti. Tali tecnologie trovano campo di applicazione con enormi potenzialità di espansione, ad esempio, nel recupero di materiali critici o preziosi dai rifiuti di apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE).

A scopo semplificativo, l'idrometallurgia può essere distinta in due principali operazioni:

- Dissoluzione del solido (detta *leaching* o lisciviazione): consiste nel processo di estrazione solido/liquido che avviene facendo reagire il solido da trattare con un’opportuna soluzione in grado di dissolvere alcuni (o tutti) i componenti presenti nella matrice di partenza.
- Separazione e purificazione del metallo: dal processo di lisciviazione si ottengono miscele complesse di elementi che devono essere trattate opportunamente con una serie di operazioni chimiche e/o chimico-fisiche per ottenere i metalli nella forma e nel grado di purezza desiderato.

L'alta selettività che si può raggiungere tramite queste tecniche separative permette la separazione di metalli con proprietà molto simili tra loro, consentendo di ottenere prodotti con un grado di purezza elevato e speciazione chimica definita. La relativa impiantistica è semplice, flessibile e facilmente automatizzabile con impianti di impatto ambientale contenuto e a basso consumo energetico se si opera a temperatura ambiente.

In un processo idrometallurgico, occorre ottimizzare i molti fattori che possono influenzare la dissoluzione dei campioni solidi come, ad esempio, la temperatura di lisciviazione, il tempo di contatto ed il rapporto volume del liquido/massa del solido (L/S).

Riguardo al metodo di separazione per precipitazione, questa costituisce uno dei metodi più usati nell'analisi quantitativa (gravimetria). Nella precipitazione l'elemento da determinarsi viene trasformato mediante un reattivo precipitante in un composto insolubile, separabile dalla soluzione per sedimentazione, centrifugazione e/o filtrazione. Questo composto deve avere o assumere tramite trattamenti particolari (essiccamiento, calcinazione in aria, calcinazione in corrente di idrogeno o di altri gas, etc.) una composizione chimica definita ed essere adatto alla pesatura e alla conservazione del campione.

3. Risultati e discussione

3.1 Il trattamento del materiale catodico LFP

3.1.1 Lisciviazione del materiale catodico

La prima fase di un processo idrometallurgico consiste generalmente in una lisciviazione (cfr. paragrafo 2.3). Per rendere sostenibile tale trattamento applicato al materiale catodico delle batterie al litio LFP, gli studi sono stati indirizzati verso sviluppo di un processo con elevata resa e purezza dei materiali recuperati e con un consumo minimo di reagenti. Il processo è stato ideato in scala di laboratorio, ma progettato per essere adattato agevolmente anche in scala più grande (impianto pilota ed industriale).

L'approccio iniziale è stato quello di verificare l'efficacia di metodi di lisciviazione a temperature basse e con tempi di contatto contenuti (< 2 h) con acidi organici e con acidi minerali. In letteratura sono indicati numerosi metodi che impiegano acidi organici in alternativa agli acidi minerali [14-15, 17-18, 31-37]. La maggior parte di questi metodi prevedono l'impiego combinato di un acido organico opportunamente scelto con un agente ossidante affinché il Fe²⁺ presente nel LiFePO₄ possa essere ossidato a Fe³⁺ per "liberare" il litio presente e portarlo in soluzione. Il perossido di idrogeno è il reagente più utilizzato per questo scopo perché non genera interferenti ed è a basso costo. Alcuni di questi acidi sono stati scelti per essere testati sulla polvere catodica LFP principalmente sulla base delle caratteristiche della matrice che contiene litio, ferro e fosforo. Infatti, l'acido citrico, oltre a lisciviare il litio, ha la capacità di complessare il ferro favorendo la separazione Li/Fe, mentre l'acido formico è un agente liscivante specifico nei confronti del litio. Il cloruro ferrico è stato inserito in queste prove, pur non rientrando nella categoria degli acidi organici, perché può essere considerato anch'esso un reattivo green insieme al solfato ferrico [38].

I test di lisciviazione della polvere catodica LFP sono stati effettuati quindi con vari tipi di soluzioni; i risultati più significativi sono riportati in **Tabella 6** dove vengono riportati anche i parametri sperimentali utilizzati durante le prove.

L'efficienza della lisciviazione è stata determinata tramite analisi quantitativa degli ioni presenti nel lisciavito, come descritto nel paragrafo 2.

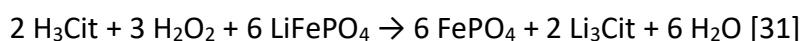
L'efficienza percentuale ($E_n\%$) è stata calcolata con la seguente formula:

$$E_n\% = \frac{\text{quantità della sostanza n lisciavita}}{\text{quantità totale della sostanza n nella polvere catodica}} \cdot 100$$

Tabella 6. La lisciviazione della polvere catodica LFP-400

Agenti lisciavanti	Concentrazione (M)	Temperatura (°C)	Tempo di contatto (min)	Rapporto L/S (mL g ⁻¹)	Efficienza di lisciviazione (%)	
					Li	Fe
FeCl ₃	1.5	35	30	4	92	
FeCl ₃ + 9 _{v/v} H ₂ O ₂	1.4	35	30	4	84	
Acido citrico	1	25	90	10	2	2
Acido citrico + 6% _{v/v} H ₂ O ₂	0.5	25	90	10	36	37
Acido citrico + 6% _{v/v} H ₂ O ₂	1	25	90	10	50	51
Acido citrico + 6% _{v/v} H ₂ O ₂	1.5	25	90	10	65	69
Acido acetico + 6% _{v/v} H ₂ O ₂	1.5	50	20	8	42	<1
Acido formico + 6% _{v/v} H ₂ O ₂	1	50	60	10	57	<1

Sono state quindi testate soluzioni di acido citrico [31-32], acido formico [34], acido acetico [35] e di FeCl₃ [38]. La lisciviazione con acido citrico (Cit) è potenzialmente interessante, in quanto tale acido è proveniente da fonti rinnovabili: in questo caso l'uso del perossido di idrogeno è indispensabile per garantire l'ossidazione del Fe⁺² a Fe⁺³:



In base a quanto riportato in letteratura, l'acido citrico dovrebbe lisciavare almeno il 90% del litio iniziale e solo il 4% del ferro iniziale se fatto reagire anche con H₂O₂ al 6% in volume; tuttavia, le prove sperimentali effettuate hanno dimostrato che la lisciviazione del litio ha una resa inferiore rispetto ai dati di letteratura [31] e il ferro viene estratto in quantità confrontabili con quelle del litio.

La lisciviazione con acido formico richiede l'impiego del perossido di idrogeno e con questa reazione il litio verrebbe recuperato successivamente come fosfato ferrico mediante precipitazione [34].

Dai dati riportati in **Tabella 6** si osserva che le rese migliori di lisciviazione sono state ottenute con soluzioni di cloruro ferrico: la sua azione sulla matrice solida avviene secondo la reazione riportata in eq.1:



Alla luce di questa reazione, nel tentativo di ridurre la quantità di cloruro ferrico da utilizzare (per diminuire le quantità di ferro in soluzione e quindi semplificare le successive operazioni di rimozione del ferro tramite precipitazione come idrossido e di recupero del litio), sono state testate soluzioni contenenti H_2O_2 per verificare se le proprietà redox del perossido di idrogeno potessero incrementare la solubilizzazione del litio agendo sull'ossidazione del Fe^{+2} della matrice LFP a Fe^{+3} .

I risultati, tuttavia, non sono stati soddisfacenti, poiché la resa diminuisce da 92% a 84% (**Tabella 6**). Risulta chiaro dalla **Tabella 6** che in termini di selettività ed efficienza il metodo migliore testato risulta essere quello che utilizza soluzioni di solo FeCl_3 . Tale metodo consente di raggiungere rese di lisciviazione del litio >90% a temperature basse, prossime a quella ambiente (40-45°C). La chimica della reazione ha inoltre il vantaggio di evitare la lisciviazione dello ione fosfato che rimane nel solido senza creare successive interferenze con il suo noto effetto tampone in fase di correzione del pH della soluzione per la precipitazione del litio (da far avvenire a pH>10).

Analizzando i risultati dei vari test, è stato quindi possibile fissare la prima operazione unitaria del processo *in fieri*, ovvero la dissoluzione del materiale catodico LFP attraverso una soluzione di FeCl_3 , schematizzata in **Figura 6**.

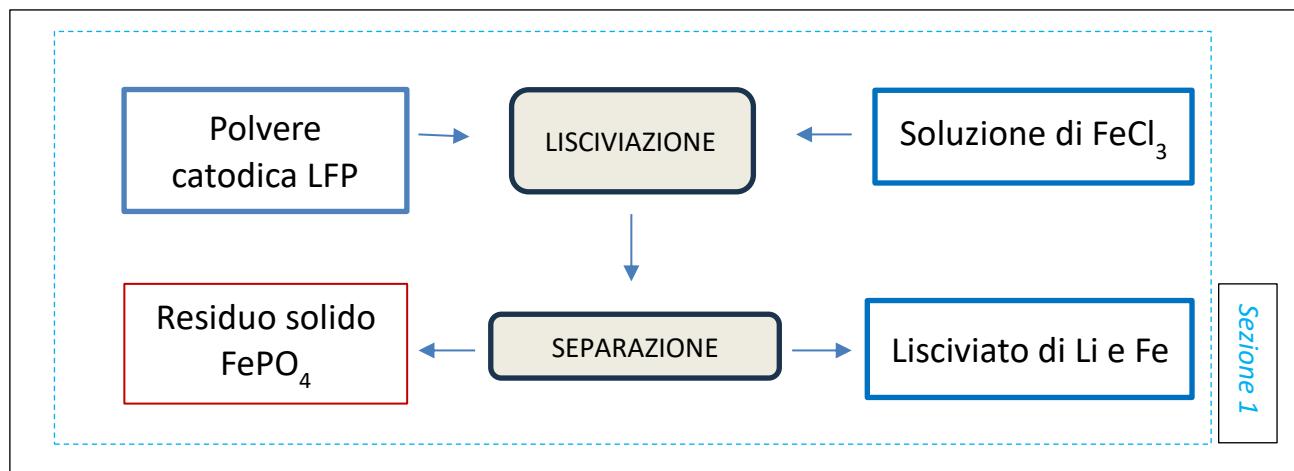


Figura 6. Schema a blocchi della prima operazione di trattamento del materiale catodico LFP: la lisciviazione con FeCl_3 (Sezione 1)

Questa prima operazione unitaria deve essere ottimizzata nei suoi parametri fondamentali, quali ad esempio il rapporto S/L tra la massa della polvere catodica ed il volume di soluzione liscivante ed il rapporto stechiometrico tra lo ione ferrico della soluzione liscivante e dello ione litio presente nella polvere catodica: le attività sperimentali di ottimizzazione saranno affrontate nella linea di attività LA2.12 descritta nel D2.14.

3.1.2 Recupero e purificazione del fosfato ferrico

Il fosforo è un elemento determinante nelle batterie LiFePO₄: le risorse naturali di fosforo sono limitate [3, 4] e per questo motivo il suo recupero da fonti secondarie rientra tra gli obiettivi del piano d'azione europeo per il recupero delle risorse.

A seguito della lisciviazione del materiale catodico LFP con cloruro ferrico come sopra descritto, si ottiene un lisciato contenente i cationi ferro e litio, ed un residuo solido costituito prevalentemente da FePO₄ (**Figura 6**). Recuperare il FePO₄ da questo residuo presenta il potenziale vantaggio di poterlo reimpiegare direttamente nella produzione di nuovi catodi delle batterie LFP, dal momento che in FePO₄ e nel catodo LFP, Fe e P si trovano in rapporto stechiometrico 1:1 e quindi non sarebbe necessario aggiungere ulteriore ferro o fosfato nella sintesi di nuovo materiale catodico LiFePO₄.

Per essere adeguatamente valorizzato, tale residuo deve essere opportunamente recuperato e purificato. Le attività svolte per studiare il processo di valorizzazione (schematizzato come *sezione 2* nella **Figura 7**) sono di seguito riportate.

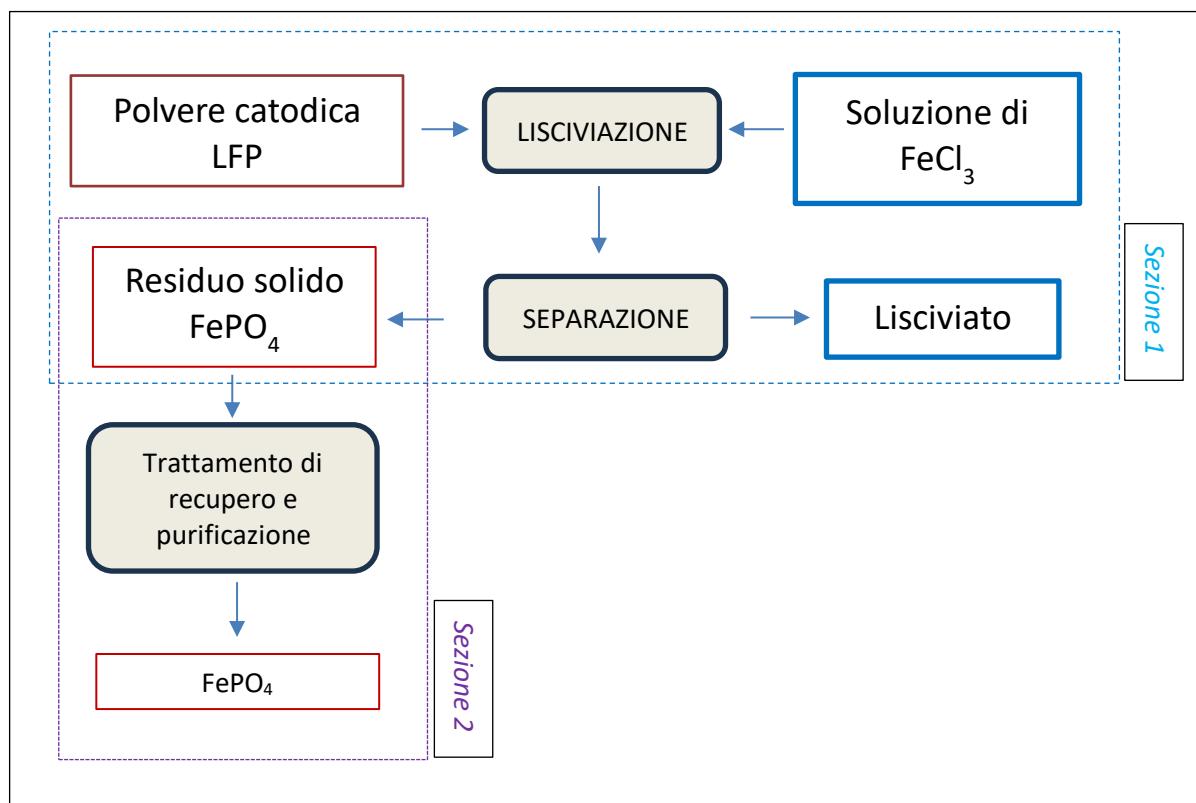


Figura 7. Schema a blocchi del processo di trattamento del materiale catodico LFP comprendente la sezione 1 e la sezione 2.

Si è proceduto trattando il residuo solido proveniente dalla [Sezione 1](#) con una soluzione di HCl 5 mol L⁻¹ per un'ora allo scopo di portare in soluzione il fosfato ferrico per separarlo dalla componente insolubile, separata poi per filtrazione.

La soluzione così ottenuta contiene il fosforo originariamente presente nel materiale catodico (LiFePO₄) ed il ferro che ha sostituito il litio nel substrato di partenza proveniente dal reagente liscivante FeCl₃. Portando la soluzione a pH 4 con NH₄OH si ottiene la precipitazione di fosfato ferrico, di colore giallo bruno. Il precipitato ottenuto è stato sottoposto a lavaggi con acqua distillata fino alla neutralità e successivamente essiccato in stufa. Dal bilancio di materia risulta che la quantità di fosforo precipitato coincide con quanto misurato nella soluzione acida di partenza. Inoltre, l'analisi del residuo insolubile ha indicato l'esclusiva la presenza di carbonio e l'assenza di fosfato.

Per meglio definire la natura del precipitato ottenuto e la sua purezza, è stata eseguita l'analisi termogravimetrica (TGA) sul residuo campione ([Figura 8](#)). Il termogramma ottenuto è sovrapponibile a quanto riportato in letteratura [40], la TGA mostra che fino a T = 450 °C il campione mostra una perdita in peso pari a circa il 20%, dovuta alla perdita di acqua di cristallizzazione.

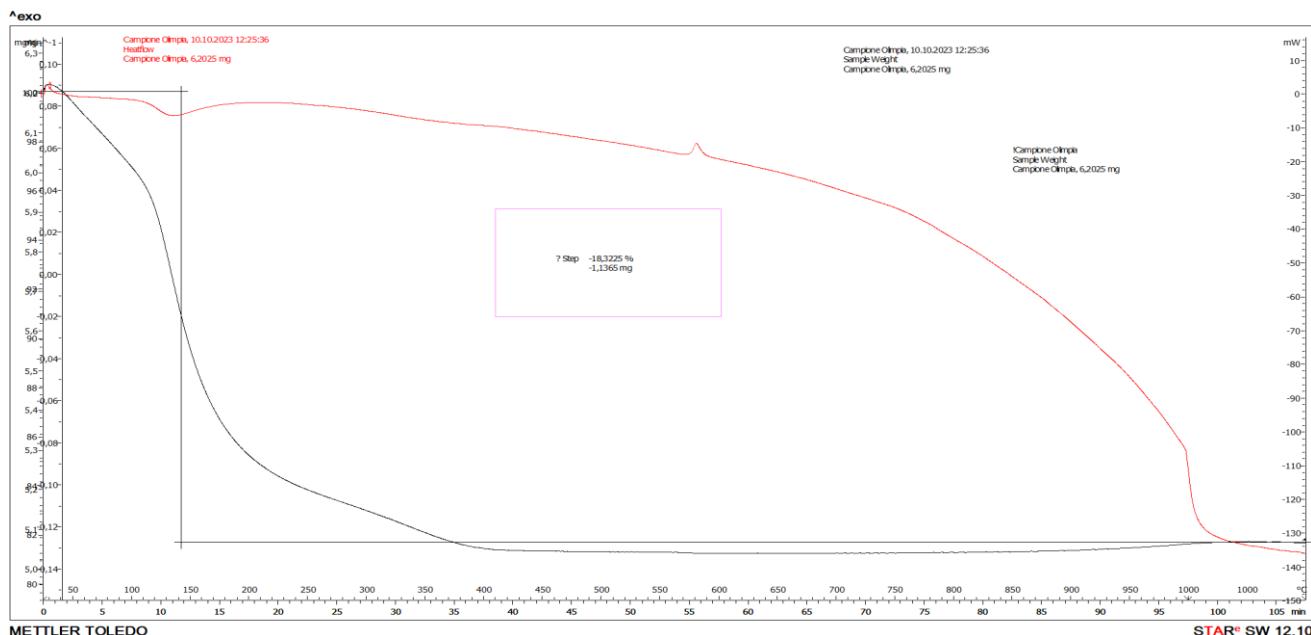


Figura 8. Termogramma di FePO₄. Intervallo di temperatura: 25-1000 °C, velocità di riscaldamento: 10 °C min⁻¹; Flusso aria: 80 mL min⁻¹; Crogiuolo: Allumina (Al₂O₃) da 150 µL

Superata tale temperatura, il campione non subisce ulteriori perdite in peso ad indicare l'assenza di degradazione termica. Da evidenziare che la TGA conferma che il composto è stabile fino a 1000 °C. Infine, usando la combinazione cloruro ferrico e perossido di idrogeno nella lisciviazione del litio, si ha la solubilizzazione di una quantità maggiore di fosforo (circa il 28% del P totale del campione) che precipita insieme all' idrossido ferrico durante la separazione del ferro dal litio. Questa parte di P non è successivamente recuperabile nel corso delle operazioni di separazione del ferro come idrossido, dal momento che idrossido e fosfato ferrico co-precipitano. In [Figura 9](#) è schematizzato il trattamento di recupero e purificazione del residuo solido.

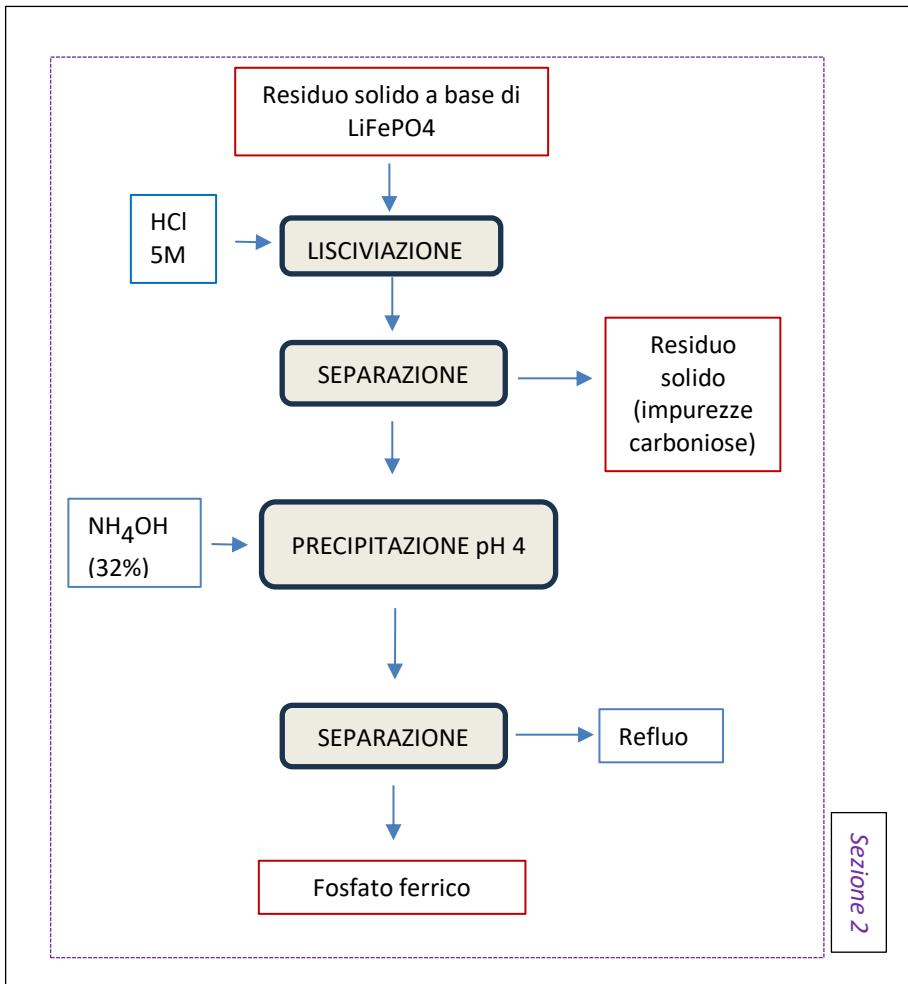


Figura 9. Schema a blocchi della operazione di trattamento di recupero e purificazione del residuo solido a base di FePO₄ (**Sezione 2**)

3.1.3 La separazione ferro - litio mediante precipitazione

Come illustrato nel paragrafo 3.1.1., il processo in corso di definizione prevede la lisciviazione del materiale catodico LFP tramite una soluzione di cloruro ferrico. A seguito di questo trattamento si produce un residuo solido da purificare secondo quanto descritto nel paragrafo precedente (3.1.2.), ed una fase liquida (il “lisciviato”) contenente litio e ferro (**Figura 6**). Le operazioni da effettuare per trattare questa corrente liquida vengono rappresentate schematicamente come “**Sezione 3**” nella **Figura 10**.

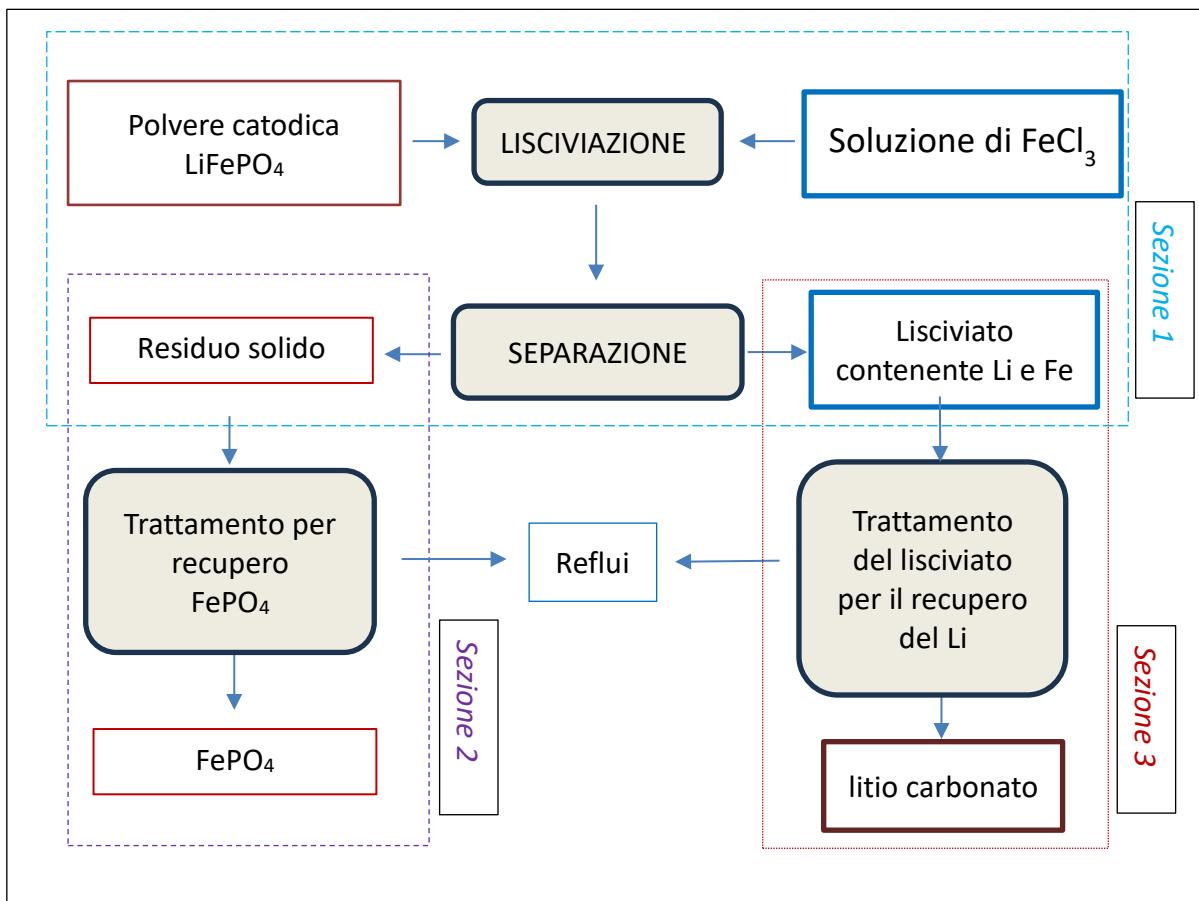


Figura 10. Schema a blocchi del processo di trattamento della polvere catodica LFP. In questo paragrafo è quindi descritta la procedura di separazione del ferro da tale soluzione.

Per separare il ferro dal litio, considerando la bassa solubilità dell'idrossido ferrico (il relativo k_{ps} è pari a $1.1 \cdot 10^{-36}$) rispetto a quella dell'idrossido di litio (71 g L^{-1} a 20°C) si può procedere attraverso una reazione di precipitazione selettiva.

La precipitazione dell'idrossido ferrico, previo moderato riscaldamento della soluzione stessa per favorire l'ossidazione del Fe^{+2} eventualmente ancora presente a Fe^{+3} (reazione ottenibile anche tramite piccole aggiunte di perossido di idrogeno), è stata eseguita in via preliminare impiegando NaOH 5 mol L⁻¹; in questa maniera, tuttavia, si introduce sodio nella soluzione che interferisce nel successivo recupero del litio, con la diminuzione della resa di processo a causa delle perdite di materiale che avvengono proprio durante le operazioni necessarie per purificare il precipitato di litio dal sodio stesso.

Per ovviare a questo problema, per la rimozione del ferro è stata studiata la sostituzione dell'idrossido di sodio con l'idrossido di ammonio, che si è dimostrato essere altrettanto efficace. Usando filtri con porosità di 0.22 µm, è stato possibile separare quantitativamente il ferro dalla

soluzione di partenza mantenendo in soluzione il litio inizialmente lisciviato. In **Figura 11** è schematizzata questa parte di processo, definita come **Sezione 3a**.

Lo studio riguardante il recupero del litio da questa soluzione verrà trattato nel paragrafo 3.3.2.

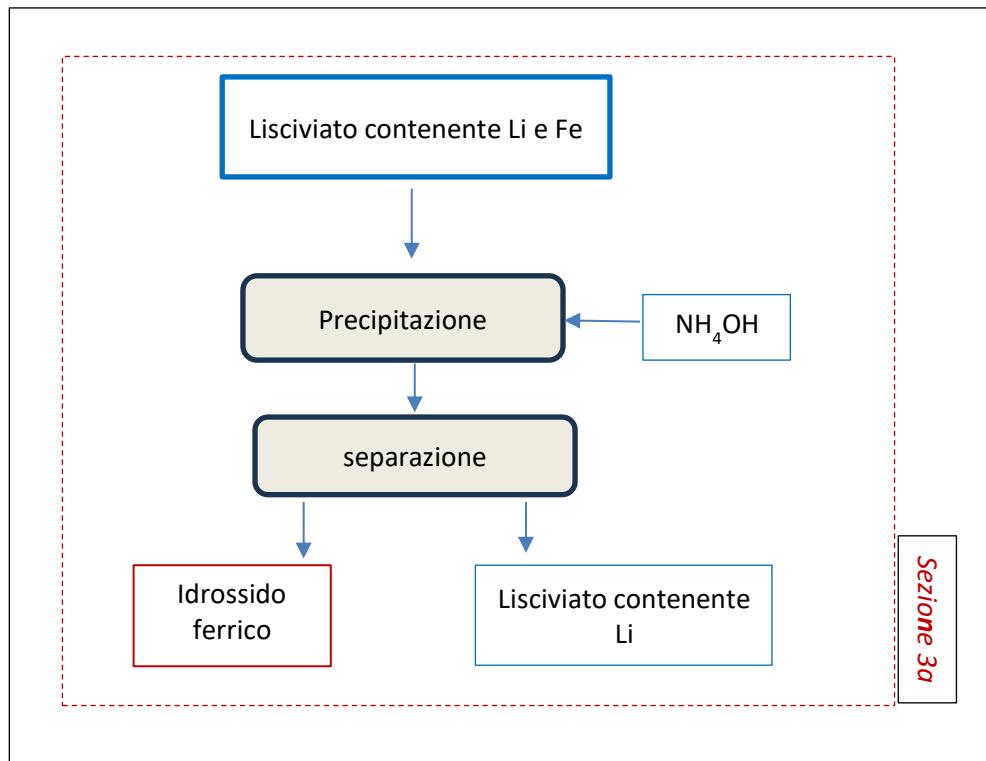


Figura 11. Schema a blocchi del processo di trattamento della polvere catodica LFP - [Sezione 3a](#) rimozione del ferro

3.2 Il trattamento del materiale catodico NMC

3.2.1 Lisciviazione del materiale catodico NMC

Per individuare un opportuno agente liscivante in grado di consentire il recupero dei metalli presenti nel materiale catodico NMC, sono state effettuati vari tipi di test utilizzando diversi agenti liscivianti (di tipo organico ed inorganico).

Test preliminari sono stati effettuati su una matrice “semplificata” contenente solo litio e manganese (assenti quindi cobalto e nichel,) mantenendo il loro rapporto molare equivalente a quello dei catodi di tipo NMC 111, al fine di osservare come gli stati di ossidazione del manganese possano influenzare la reazione di dissoluzione. Quindi, sono stati impiegati tre composti inorganici e diversi agenti liscivianti inclusi due acidi organici e un agente redox quale il perossido di idrogeno (H_2O_2) [19, 41-45].

I risultati più significativi ottenuti nei diversi test di lisciviazione sono riassunti in **Tavella 7**.

Tabella 7. Risultati di lisciviazione materiale catodico “semplificato”

n° test	Composti	Reagente liscivante	Reagente ossidante/riducente	T (°C)	t (h)	L/S (mL g⁻¹)	Efficienza di lisciviazione (%)
1	MnCl ₂ Li ₂ O	HCl (0.1 mol L ⁻¹)	-	25	1	50	Mn 100 Li 100
2	MnO ₂ Li ₂ O	H ₂ SO ₄ (2 mol L ⁻¹)	H ₂ O ₂ 4%	25	1	10	Mn 100 Li 100
3	MnO ₂ Li ₂ O	NH ₄ OH (35%) (4 mol L ⁻¹)	Solfito di ammonio + Solfato di ammonio		24	20	Mn 4 Li 100
4	MnO ₂ Li ₂ O	Acido citrico (1.8 mol L ⁻¹)	-	60	1	50	Mn 0 Li 60
			H ₂ O ₂ 6%	Amb	1	50	Mn 6 Li 100
			H ₂ O ₂ 6%	60	1	50	Mn 6 Li 100
5	MnO ₂ Li ₂ O	H ₂ O ₂ (37%)		Amb	1	50	Mn 0 Li 50
				60	1	50	Mn 0 Li 82
6	MnO ₂ Li ₂ O	Acido acetico (1.2 mol L ⁻¹)	-	Amb	1	50	Mn 0 Li 99
	MnO ₂ Li ₂ O	Acido acetico (1.2 mol L ⁻¹)	H ₂ O ₂ 7%	Amb	1	50	Mn 100 Li 100
7	MnO ₂ Li ₂ O	Acido acetico glaciale	-	Amb	1	50-68	Mn 0 Li 100

I test effettuati con gli acidi minerali (acido cloridrico e acido solforico con l'aggiunta del 4% di perossido di idrogeno) hanno portato alla completa solubilizzazione di litio e manganese.

Il test di lisciviazione basica con una soluzione di idrossido di ammonio 35% (4 mol L⁻¹) in presenza di solfato e solfato di ammonio eseguito per 24 ore, ha portato ad una parziale solubilizzazione. Il residuo

solido è stato quindi disciolto in soluzione acida e analizzato in MP-AES dove è stata osservata la sola presenza di manganese (96% del Mn iniziale).

Per comprendere meglio l'influenza del perossido di idrogeno sulla lisciviazione, è stata eseguita una prova di lisciviazione sui composti in esame in assenza di altri reagenti. Come mostrato in **Tabella 7**, il solo perossido solubilizza parzialmente il litio e non solubilizza il manganese.

I test di lisciviazione con acidi organici sono stati eseguiti a temperatura ambiente e a 60 °C [44] con una soluzione 1.8 mol L⁻¹ di acido citrico (anche in presenza di perossido di idrogeno). La completa solubilizzazione del litio avviene in 1 ora, ma solo in presenza di H₂O₂, mentre il manganese non viene lisciviato. In entrambi i test il manganese reagisce trasformandosi in solido bianco Mn(OH)₂ insolubile: per il manganese l'incremento di lisciviazione ottenuto con l'aggiunta di H₂O₂ è modesto (percentuali di solubilizzazione pari al 6% circa). I risultati ottenuti mostrano che la solubilizzazione del litio avviene a temperatura ambiente.

Nel presente studio è stato possibile solubilizzare selettivamente il litio dal manganese che rimane per la maggior parte in forma solida come Mn(OH)₂ (rapidamente ossidato a ossido di manganese) e separabile facilmente dalla soluzione mediante centrifugazione.

I test con acidi organici sono dunque proseguiti impiegando una soluzione di acido acetico 1.2 mol L⁻¹ (in presenza ed in assenza di H₂O₂) e con acido acetico glaciale puro; entrambe le prove sono state effettuate a temperatura ambiente. Le prove condotte con la soluzione di acido acetico evidenziano, in assenza di perossido di idrogeno, una solubilizzazione selettiva del litio (in forma di acetato di litio) ed un residuo solido di ossido di manganese separabile facilmente dal lisciviato per centrifugazione; in presenza di H₂O₂ si osserva, invece, una completa solubilizzazione dei metalli. La prova effettuata con l'acido acetico glaciale, nelle condizioni ottimali di processo, mostra un'alta selettività di lisciviazione per l'ossido di litio con un residuo solido di ossido di manganese. Il solido, il solvente ed il lisciviato sono stati successivamente recuperati quantitativamente.

A seguito di queste prove, è stata studiata la lisciviazione sul materiale catodico di tipo NMC, preparando un bulk rappresentativo dei catodi NMC 111 (Li_{1.05}Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂) di c.a. 30 grammi a partire dai singoli ossidi metallici (**Tabella 8**):

Tabella 8. Composizione del bulk NMC111

Ossido	Peso (g)
Li ₂ O	5.00
CoO	7.88
NiO	7.86
MnO ₂	9.14

Il campione così preparato è stato sottoposto ad un primo step di lisciviazione con acido acetico (AcOH) a diverse concentrazioni. Ogni prova è stata eseguita in doppio.

Le condizioni operative sono state le seguenti:

- Rapporto L/S: 10 mL g⁻¹
- T = 25 °C

- $t = 4 \text{ h}$
- $[\text{AcOH}]$: 2.5 mol L^{-1} , 5 mol L^{-1} , glaciale

I risultati sono riportati in **Figura 12**:

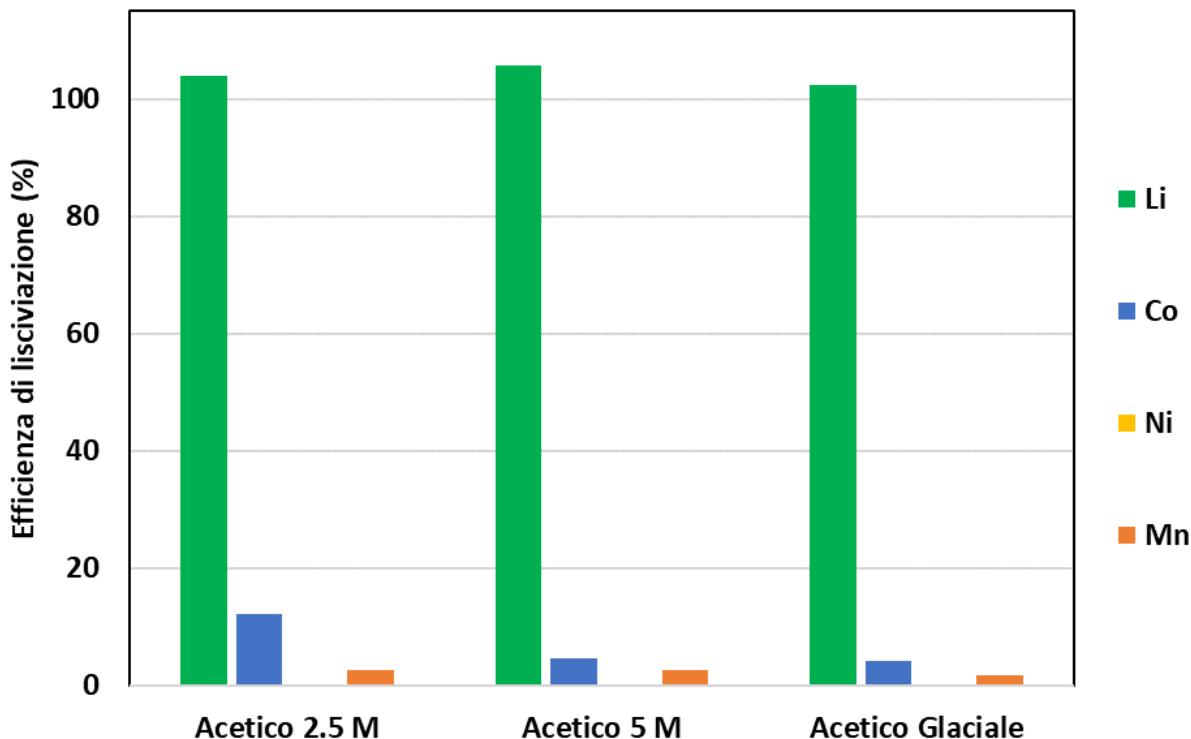


Figura 12. Efficienza di lisciviazione (%) di Li, Co, Ni e Mn da catodi NMC in funzione della concentrazione di acido acetico ($L/S = 10 \text{ mL g}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$)

Anche in questo caso si registra una buona selettività dell'agente lisciavante selezionato nei confronti del litio.

3.2.2 Prove NMC - Recupero del manganese

Per recuperare il manganese dal lisciavito ottenuto dalla polvere catodica “semplificata”, ovvero contenente solo litio e manganese (cfr. paragrafo 3.2.1), si è scelto di far precipitare il manganese come idrossido $\text{Mn(OH)}_2(s)$ controllando il pH della soluzione tramite NaOH [46].

Il precipitato non manifestava il tipico colore bianco dell'idrossido di manganese, ma un colore scuro (**Figura 13**) dovuto alla reazione di ossidazione tra Mn(OH)_2 e l'ossigeno dell'aria che genera Mn_2O_3 , come riportato in eq. 2:

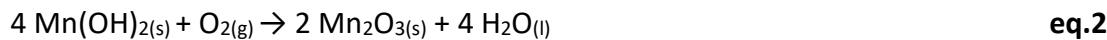




Figura 13. Idrossido di manganese (a) e ossido di manganese (b)

La precipitazione dal lisciviato ottenuto con acido cloridrico ($\text{pH} = 1.1$) evidenzia la formazione di precipitato insolubile già a $\text{pH} = 2$. L'aggiunta del precipitante è stata effettuata fino al raggiungimento del $\text{pH} = 14$. In **Figura 14** è stata riportata la percentuale precipitata in funzione del pH : si evince che la precipitazione del Mn è selettiva. La precipitazione del manganese inizia a $\text{pH} = 2$ e termina a $\text{pH} = 10$, attestandosi ad una resa di precipitazione dell'80%. Il tempo di agitazione relativo alle singole misure è stato di un'ora.

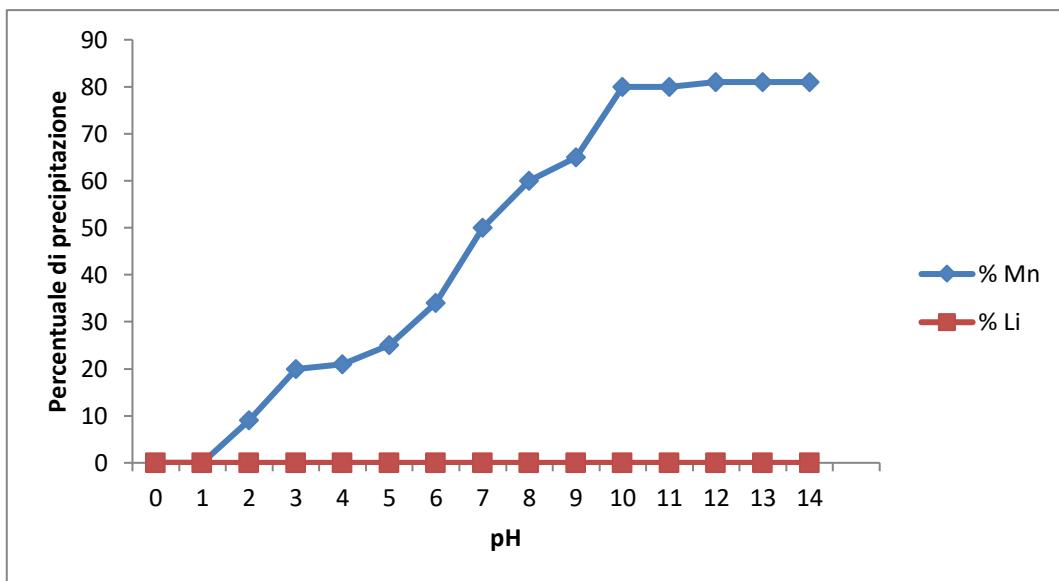


Figura 14. Precipitazione di Li e Mn in soluzione cloridrica in funzione del pH

La precipitazione dal lisciviato ottenuto con acido solforico evidenzia la formazione di precipitato insolubile a $\text{pH} = 3$. L'aggiunta di NaOH è stata effettuata fino al raggiungimento del $\text{pH} = 14$. La **Figura 15** conferma che la precipitazione selettiva del manganese avviene anche in ambiente solforico. La curva di precipitazione del manganese inizia a $\text{pH} = 3$ e termina a $\text{pH} = 7$ con un'ottima efficienza di precipitazione, pari al 95%. La prova è stata ripetuta in triplo confermando i risultati ottenuti con un errore del 5%.

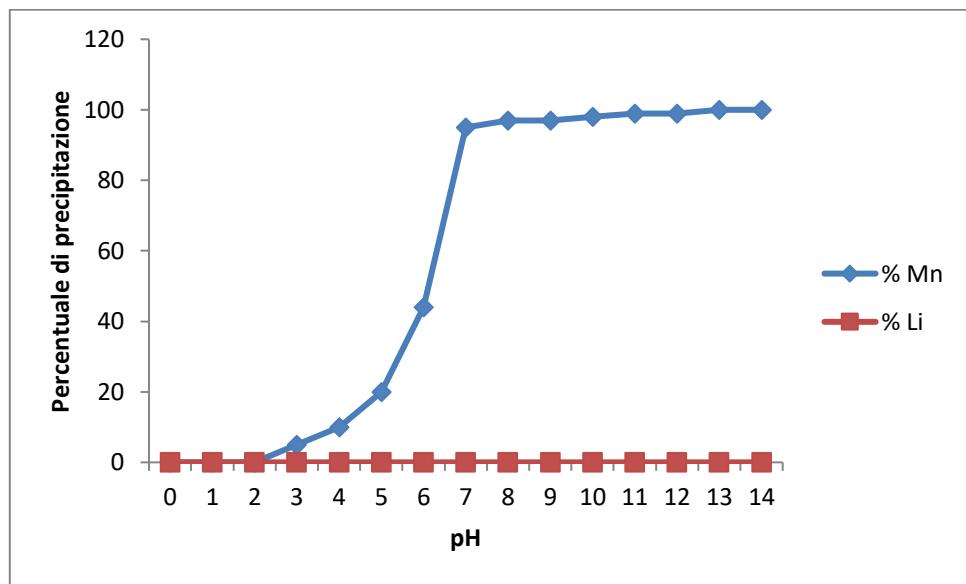


Figura 15. Precipitazione di Li e Mn in soluzione solforica in funzione del pH

3.2.3 Prove NMC - Recupero di cobalto, nichel e manganese

Per quanto riguarda le prove sui catodi NMC, il residuo solido proveniente dalle prove di lisciviazione con acido acetico (cfr. paragrafo 3.2.1) è stato in primo luogo caratterizzato. A tal fine è stato essiccato a T = 105 °C su piastra riscaldante fino a peso costante, unificato e caratterizzato mediante attacco con acqua regia (HCl: HNO₃ = 3:1 v/v).

Le condizioni operative sono state le seguenti:

- Rapporto L/S: 50 mL g⁻¹
- T = 60 °C
- t = 2 h

acqua regia I risultati della caratterizzazione sono riportati in **Tabella 9**:

Tabella 9. Composizione (%) del residuo solido di catodi NMC ottenuta mediante attacco con acqua regia (L/S = 50 mL g⁻¹, T = 60 °C, t = 2 h)

Elemento	Concentrazione (wt%)
Co	19
Ni	22
Mn	22

Il residuo è stato quindi sottoposto a lisciviazione con acido cloridrico.

Le condizioni operative sono state le seguenti:

- Rapporto L/S: 50 mL g⁻¹
- T = 60 °C
- t = 2 h
- HCl 4 mol L⁻¹

I risultati sono riportati in **Tabella 10**:

Tabella 10. Efficienza di lisciviazione (%) di Co, Ni e Mn dal residuo solido di catodi NMC con acido cloridrico ($L/S = 50 \text{ mL g}^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$)

Elemento	Efficienza di lisciviazione (%)
Co	98
Ni	97
Mn	79

Una seconda prova è stata effettuata con $\text{HCl } 4 \text{ mol L}^{-1}$ in presenza di H_2O_2 .

Le condizioni operative sono state le seguenti:

- Rapporto $L/S: 65 \text{ mL g}^{-1}$
- $T = 60^\circ\text{C}$
- $t = 4 \text{ h}$
- $\text{HCl } 4 \text{ mol L}^{-1}$ e $22\%_{v/v} \text{ H}_2\text{O}_2$

Dopo 4 ore, il campione risulta completamente solubilizzato.

La liscivia proveniente da attacco con $\text{HCl } 4 \text{ mol L}^{-1}$ ed acqua ossigenata è stata diluita e sottoposta a correzione del pH mediante aggiunta di una soluzione 1 mol L^{-1} di NaOH . Il pH finale della liscivia è pari a 0.8.

La fase acquosa così preparata è stata dunque sottoposta ad uno step di estrazione con solvente impiegando Cyanex 301 diluito in cherosene quale estraente. È stato dunque preparato un bulk di fase organica carica mettendo a contatto l'estraente selezionato con volumi significativi di liscivia (50 mL).

Le condizioni operative sono state le seguenti:

- Rapporto volumetrico fase organica/fase acquosa (O/A): $1/1 \text{ v/v}$
- $T = 25^\circ\text{C}$
- $t = 30 \text{ min}$
- $[\text{Co}] \sim 0.015 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ni}] \sim 0.015 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Mn}] \sim 0.015 \text{ mol L}^{-1}$
- $[\text{Cyanex 301}] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$
- Rapporto molare (RM) medio Cyanex 301/ione metallico = 34

I risultati delle prove di estrazione sono riportati in **Tabella 11**:

Tabella 11. Efficienza di estrazione (%) di Co, Ni e Mn con Cyanex 301 in cherosene ($T = 25^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$, $[\text{Cyanex 301}] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$, O/A = $1/1 \text{ v/v}$, RM = 34/1)

Elemento	Efficienza di estrazione (%)
Co	92
Ni	87
Mn	2

L'estraente selezionato risulta selettivo per il Co ed il Ni, in quanto il Mn rimane nel raffinato. Può eventualmente rendersi necessario un secondo stage di estrazione al fine di estrarre completamente il Co ed il Ni.

La fase organica proveniente da estrazione con solvente mediante Cyanex 301 in cherosene è stata sottoposta ad uno step di stripping con HCl a concentrazione variabile.

Le condizioni operative sono state le seguenti:

- Rapporto volumetrico fase acquosa/fase organica (A/O): 1/1 v/v
- T = 25 °C
- t = 30 min

I risultati delle prove di stripping sono riportati in **Figura 16**:

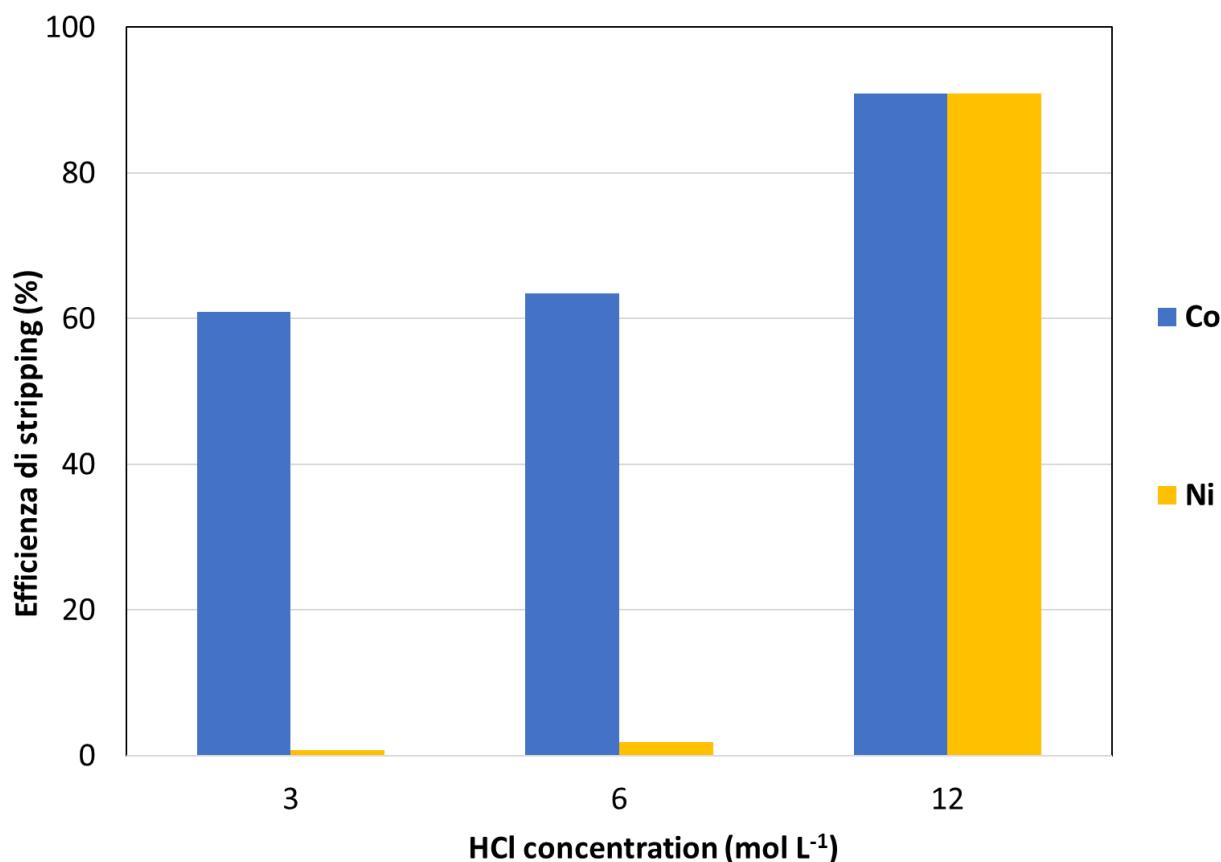


Figura 16. Stripping della fase organica carica in funzione della concentrazione di HCl (T = 25 °C, t = 30 min, A/O = 1/1 v/v)

I risultati sperimentali hanno permesso di evidenziare che, al diminuire della concentrazione di HCl, è possibile ottenere uno stripping selettivo Co/Ni: se viene impiegato HCl 3 mol L⁻¹ quale agente di stripping, in quanto circa il 60% del Co viene riestratto in fase acquosa mentre lo stripping del Ni è inferiore all'1%.

Il Ni potrà dunque essere ri-estratto dalla fase organica carica priva di Co mediante impiego di HCl concentrato.

3.3 Il recupero del litio

Il recupero del litio è problema comune per entrambi i processi studiati: il litio, solubilizzato attraverso i processi di lisciviazione descritti nei relativi paragrafi, deve essere recuperato attraverso un processo di precipitazione. In **Figura 17** viene riportato uno schema a blocchi valido per i due tipi di catodi, dove viene riassunto il processo di recupero dei materiali contenuti nei materiali catodici; quanto riguarda il recupero del litio viene schematizzato nei blocchi della “sezione 3”.

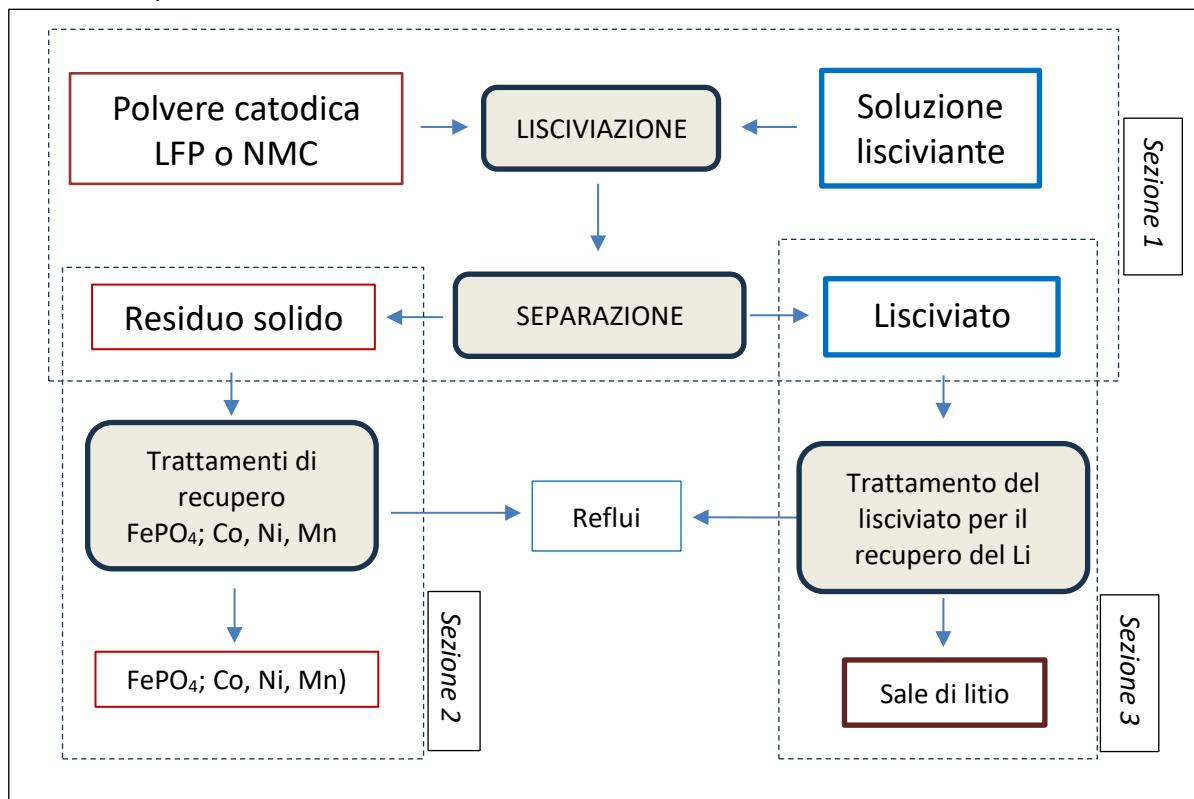


Figura 17. Flow sheet semplificato delle proposte di processi di trattamento del materiale catodico.

Il caso del recupero di litio da materiale LFP verrà trattato nel paragrafo 3.3.1, mentre il recupero del litio da materiale NMC verrà trattato nel paragrafo 3.3.2.

3.3.1 Recupero del litio da catodi LFP come carbonato

Il litio carbonato è uno dei sali di litio di partenza maggiormente utilizzato per le varie applicazioni [47] quali anche la produzione delle batterie; per tale motivo la ricerca è stata indirizzata nell'ottenere questo tipo di sale come prodotto del trattamento di recupero dei catodi LFP.

Il litio, solubilizzato attraverso il processo di lisciviazione con FeCl_3 descritto nel paragrafo 3.1.1 (vedi fig. 6: Sezione 1), viene recuperato attraverso un processo di precipitazione frazionata della soluzione di lisciviazione. In particolare, la reazione di precipitazione studiata prevede l'utilizzo di idrossido di ammonio per precipitare il ferro sotto forma di idrossido (fig 11: Sezione 3a). L'idrossido d'ammonio è preferibile all'idrossido di sodio perché in questa maniera si evita di aggiungere un catione metallico che potenzialmente può interferire nelle fasi successive di separazione.

Il lisciviato, dopo la rimozione quantitativa del ferro, contiene il litio (come catione Li^+) che si intende recuperare come carbonato Li_2CO_3 (**Figura 18**).

Questo sale ha una caratteristica particolare, abbastanza anomala rispetto alla maggior parte dei sali inorganici: la sua solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura (essa varia da 1.3 g mL^{-1} a 25°C fino a 0.7 g mL^{-1} a 100°C).

Come regola generale, maggiore è la concentrazione dei sali in soluzione, più agevole è la loro precipitazione: nel caso specifico, attraverso prove preliminari è stato rilevato che per ottenere la precipitazione del carbonato di litio, la soluzione di partenza deve avere una concentrazione in litio non minore di 7.5 g L^{-1} ; poiché il lisciviato proveniente dalla Sezione 3a contiene litio abbastanza diluito, essa deve essere concentrata per far raggiungere al litio la concentrazione utile per la precipitazione quantitativa.

Sono state effettuate prove di precipitazione dapprima su soluzioni artificiali di LiCl, poi su soluzioni derivanti dal trattamento del materiale catodico con il FeCl₃.

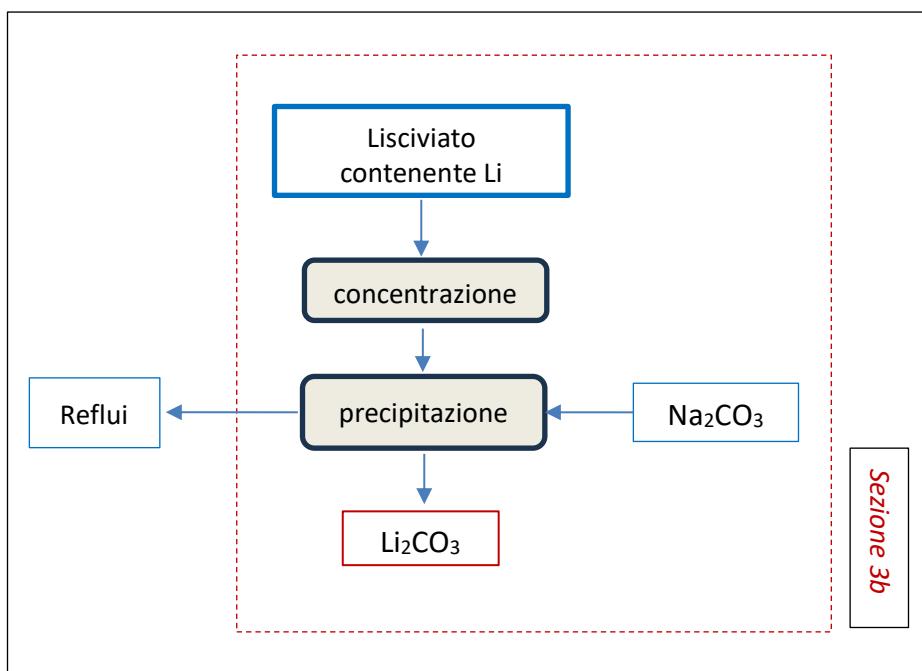


Figura 18 schema a blocchi del processo di recupero del litio: la precipitazione come carbonato (sezione 3b)

Questi test preliminari eseguiti su matrice artificiale e matrice reale hanno dato risultati abbastanza discordanti, motivo per il quale è necessario progettare ed eseguire un rilevante numero di prove per ottimizzare questa fase per passare al processo in scala maggiore. Le attività sperimentali di ottimizzazione saranno affrontate nella linea di attività LA2.12 e descritte nel D2.14. (cfr. D2.14).

3.3.2 Recupero del litio come acetato

Come descritto precedentemente (cfr. Paragrafo 3.2.1, **Fig. 10**), dalla lisciviazione con acido acetico della polvere catodica NMC si ottiene un residuo solido ed una corrente liquida costituita da acido

acetico e acetato di litio, ove il litio è disciolto quantitativamente.

Per recuperare il litio presente in questa corrente liquida, la strada percorsa è stata la distillazione: il riscaldamento della soluzione provoca l'evaporazione dell'acido acetico che poi viene condensato in uno scambiatore di calore per essere recuperato e reimmesso nel ciclo produttivo, mentre l'acetato di litio cristallizza progressivamente sotto forma di sale che può essere facilmente recuperato (**Figura 19**).

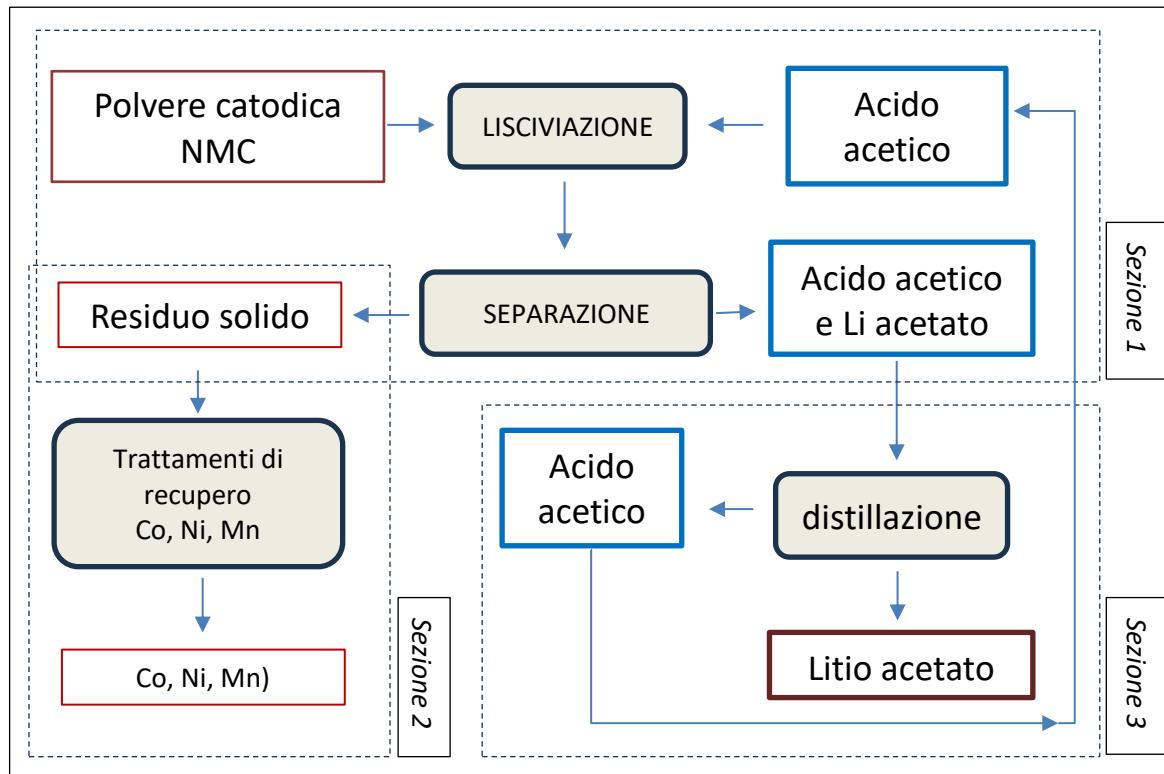


Figura 19 Schema a blocchi del processo di trattamento NMC: sezione 3 - distillazione del lisciviato

L'acido acetico recuperato è stato analizzato per misurarne il grado di purezza. Confermata l'assenza di metalli tramite analisi in MP-AES, è stato utilizzato per un secondo processo di lisciviazione di polvere catodica NMC al fine di verificare l'efficacia del suo reimpiego nello stesso processo. I risultati ottenuti hanno evidenziato che l'acido acetico "rigenerato" mantiene le proprietà chimico-fisiche della sostanza "fresca" e può essere rimandato in testa all'eventuale impianto.

I cristalli di acetato di litio sono stati essiccati in stufa a 120 °C (**Figura 20**) e si presentano come litio acetato bi-idrato (PM 102). La resa di precipitazione è risultata pari all' 87% del litio lisciviato.



Figura 20 Acetato di litio bi-idrato proveniente dalla distillazione del lisciviato del materiale NMC con acido acetico glaciale

4. Ipotesi di processo

4.1 Descrizione del processo di recupero di materiali dalla polvere catodica LFP

In base a quanto elaborato e discusso nei paragrafi 3.1 e 3.3.2, viene di seguito proposto un processo in cui i materiali dalla polvere catodica LFP delle LIBs a fine vita possono essere separati e recuperati in maniera selettiva.

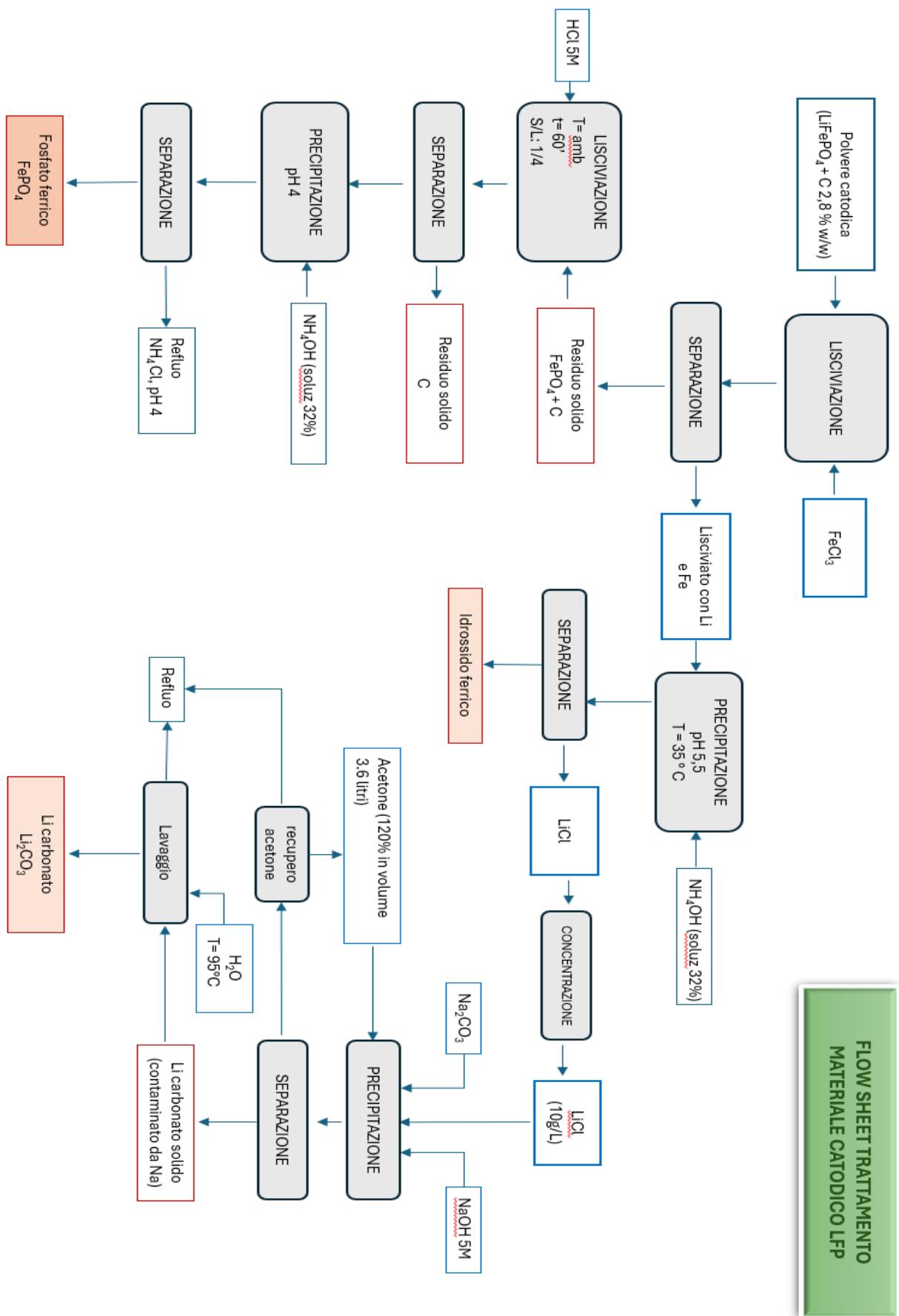


Figura 21 lo schema a blocchi del processo di trattamento materiale catodico LFP

In **Figura 21** è riportato lo schema a blocchi del processo.

Il processo di recupero ipotizzato prevede:

- Una prima operazione di lisciviazione con una soluzione di cloruro ferrico.
- Separazione fisica del lisciviato di litio-ferro dal residuo solido di fosfato ferrico e carbonio.
- Recupero del fosfato ferrico per precipitazione con idrossido di ammonio.
- Separazione dei componenti del lisciviato per precipitazione del ferro per mezzo di una soluzione di idrossido di sodio.
- Separazione fisica e recupero del ferro in forma di idrossido.
- Precipitazione a caldo e successiva cristallizzazione del litio per aggiunta di una soluzione satura di carbonato di sodio.

Secondo questo percorso è possibile immettere nel circuito produttivo la maggior parte dei costituenti dei catodi LFP riducendo, di conseguenza, la necessità di approvvigionamento di materie prime per la produzione di batterie LiFePO₄.

4.2 Descrizione del processo di recupero di materiali dalla polvere catodica NMC sintetica

In base a quanto elaborato e discusso nei paragrafi 3.2 e 3.3.1, viene di seguito proposto un processo in cui i materiali dalla polvere catodica sintetica NMC 111 delle batterie agli ioni di litio possono essere separati e recuperati in maniera selettiva (**Figura 22**).

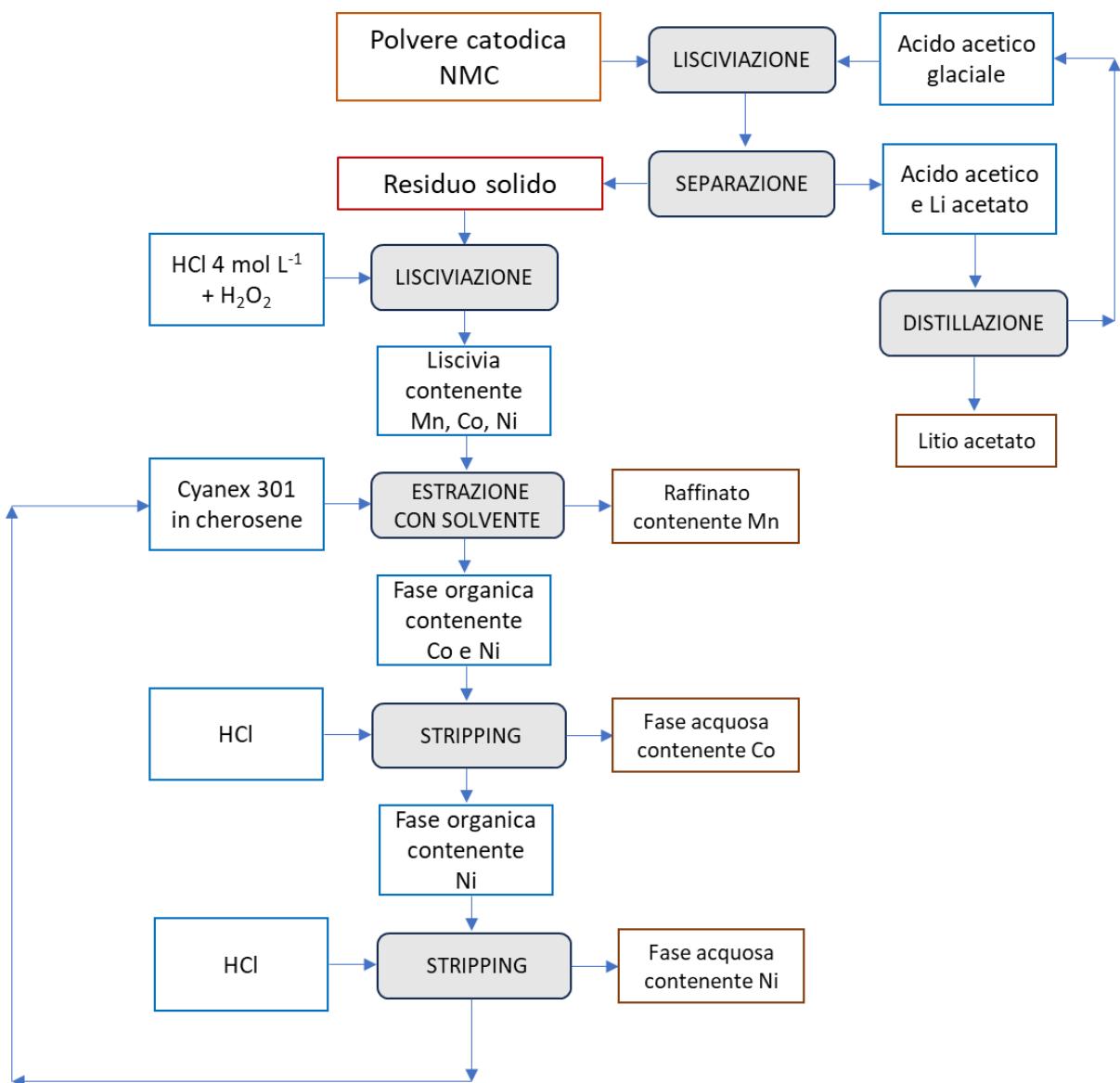


Figura 22. Schema a blocchi del processo di trattamento del materiale catodico NMC: il recupero di litio, manganese, cobalto e nichel tramite lisciviazione con acido acetico glaciale ed estrazione con solvente.

Lo schema del processo di recupero proposto prevede:

- Una prima operazione di lisciviazione con acido acetico glaciale puro.
- Separazione fisica del lisciviato di litio dal residuo solido.
- Separazione del solvente per distillazione (120 °C).
- Recupero del litio in forma di acetato di litio bi-idrato.
- Lisciviazione del Co e Ni dal residuo della lisciviazione con acido acetico mediante acido cloridrico in presenza di perossido di idrogeno.
- Estrazione con solvente mediante Cyanex 301 in cherosene.

- Stripping della fase organica carica con acido cloridrico.

L'efficienza di lisciviazione del litio è pari al 89±1%. Il litio viene recuperato in forma di acetato di litio bi-idrato e misurato quantitativamente a 87±1% del litio lisciviato con il 99% di purezza.

L'acido acetico glaciale utilizzato per la lisciviazione e durante il processo per i lavaggi è stato recuperato totalmente e nel suo grado di purezza iniziale.

Il manganese, il cobalto ed il nichel possono essere recuperati dalle rispettive fasi acquose mediante precipitazione, attraverso processi consolidati.

Conclusioni

In riferimento all'intero percorso sperimentale previsto dalla linea di attività LA2 10-12, il risultato portato a termine nella linea LA2.11, ovvero lo sviluppo di un metodo efficace per il recupero dei materiali catodici LFP ed NMC da sistemi di accumulo a fine vita, rappresenta un'attività indispensabile nella ricerca di un processo completo che permetta la valorizzazione contemporanea di litio, fosforo, ferro, manganese, nichel e cobalto.

Il punto di forza di tale processo risiede nell'esportabilità della metodica sviluppata a tutte le celle LFP ed NMC moderne attualmente in commercio e oggetto di applicazioni future.

Lo studio sui diversi processi di solubilizzazione variando le condizioni chimiche, così come la scelta di testare diversi metodi di recupero basati sulla precipitazione o sull'estrazione con solvente, hanno contribuito allo sviluppo di un approccio metodologico valido ed efficace con elevate percentuali di recupero e di purezza, a basso impatto economico considerando il tempo necessario di applicazione, le quantità di reagenti impiegati, il riutilizzo di alcuni reagenti in testa al processo ed i modesti consumi energetici.

Le performance di recupero si mostrano come un indice positivo nell'applicazione successiva su scala pilota.

In sintesi, poiché i quantitativi di batterie LFP a fine vita stanno aumentando rapidamente, sono urgentemente necessarie tecnologie di riciclaggio all'avanguardia. Gli attuali metodi di rigenerazione diretta e idrometallurgia necessitano di ulteriori approfondimenti volti ad ottimizzare le performance dei processi di riciclo in termini di costi, impianti sull'ambiente, efficacia ed efficienza delle tecnologie sviluppate. Inoltre, è necessario formulare standard per i prodotti recuperati, promuovendo il loro impiego nuovi cicli produttivi nel settore della mobilità elettrica e dello stoccaggio dell'energia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Regulation (EU) 2023/1542 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 July 2023 concerning batteries and waste batteries, amending Directive 2008/98/EC and Regulation (EU) 2019/1020 and repealing Directive 2006/66/EC.
- [2] McKinsey & Company, Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular, 2023.
- [3] Regulation (EU) 2024/1252 of the European Parliament and of the Council of 11 April 2024 establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials and amending Regulations (EU) No 168/2013, (EU) 2018/858, (EU) 2018/1724 and (EU) 2019/1020].
- [4] European Commission (2023). Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Final Report.
- [5] <https://www.flashbattery.tech/celle-litio-batterie-industriali>
- [6] Sobianowska-Turek A., Urbańska W., Janicka A., Zawiślak M., Matla J. The Necessity of Recycling of Waste Li-Ion Batteries Used in Electric Vehicles as Objects Posing a Threat to Human Health and the Environment. *Recycling* 2021, 6, 35.
- [7] Yun L.; Linh D.; Shui L.; Peng X.; Garg A.; Le M.L.P.; Asghari S.; Sandoval. J. Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles. *Resour. Conserv. Recyc.* 2018, 136, 198–208.
- [8] United-Nations-International-Energy-Agency-IEA, Critical Minerals Market Review 2023. <https://iea.blob.core.windows.net/assets/afc35261-41b2-47d4-86d6-d5d77fc259be/CriticalMineralsMarketReview2023.pdf>
- [9] Chow N., Jung J., Nacu A., Warkentin D. Processing of cobaltous sulphate/ dithionate liquors derived from cobalt resource. United State Patent 10308523 B1, June (2019).
- [10] Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O., Suzuki T., Inoue K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy* 1998, 47, 259–271.
- [11] Contestabile M., Panero S., Scrosati B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. *J. Power Sources* 2001, 92, 65–69.
- [12] Takacova Z., Havlik T., Kukurugya F., Orac D. Cobalt and lithium recovery from active mass of spent li-ion batteries: theoretical and experimental approach. *Hydrometallurgy* 2016, 163, 9–17.
- [13] Castillo S., Ansart F., Labberty R., and Portal J., Advances of recovering of spent lithium battery compounds. *J. Power Sources* 112: 247–254, 2002.
- [14] Li L., Lu J., Ren Y., Zhang X.X., Chen R., Wu F., Amine K. Ascorbic acid assisted recovery of cobalt and lithium from spent li-ion batteries, *J. Power Source* 2012, 218, 21–27.

- [15] Sun L., K. Qiu K. Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Manage.* 2012, 32, 1575–1582.
- [16] Meng Q., Zhang Y., Dong P. A combined process for cobalt recovering and cathode material regeneration from spent LiCoO₂ batteries: process optimization and kinetics aspects. *Waste Manage* 2018, 71, 372–380.
- [17] Musariri B., Akdogan G., Dorfling C., Bradshaw S. Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium-ion batteries. *Miner. Eng.* 2019, 137, 108–117.
- [18] Fu Y., He Y., Chen H., Ye C., Lu Q., Li R., Xie W., Wang J. Effective leaching and extraction of valuable metals from electrode material of spent lithium-ion batteries using mixed organic acids leachant. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 79 (25), 154–162.
- [19] Prasetyo E., Muryanta W.A., Anggraini A.G., Sudibyo S., Amin M., Al Muttaqii M. Tannic acid as a novel and green leaching reagent for cobalt and lithium recycling from spent lithium-ion batteries. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2022, 24, 927–938.
- [20] Zheng X., Goa W., Zhang X., He M., Lin X., Cao H., Zhang Y., Sun Z. Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite. *Waste Manage.* 2017, 60, 680–688.
- [21] Wu C., Li B., Yuan C., Ni S., Li L. Recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries by ammonium sulfite-reduction ammonia leaching. *Waste Manage. (Oxford)* 93 (15 June) (2019) 153–161.
- [22] Huang T., Liu L., Zhang S. Recovery of cobalt, lithium, and manganese from the cathode active materials of spent lithium-ion batteries in a bio-electro-hydrometallurgical process. *Hydrometallurgy* 2019, 188, 101–111.
- [23] Zou H., Gratz E., Apelian D. Wang Y. A Novel Method to Recycle Mixed Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. The Royal Society of Chemistry 2013.
- [24] Long B.Q., Diao J., and Ceng F.Y., Method of leaching spent lithium cathode material - lithium cobalt dioxide, CN103757394A (2014).
- [25] Vieceli N., Nogueira C., Guimaraes C., Pereira M., Durao F., Margarido F. Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite, *Waste Manage.* 2018, 71, 350–361.
- [26] Matsumoto M., Morita Y., Yoshinaga M., Hirose S. I., Onoe K. Reactive Crystallization of Lithium Carbonate Nanoparticles by Microwave Irradiation of Aqueous Solution Containing CO₂ Microbubbles. *J. Chem. Eng.* 2009, 42, S242–S248.
- [27] Battaglia G., Berkemeyer L., Cipollina A., Cortina J.L., De Labastida M.F., Rodriguez J.L., Winter D. Recovery of Lithium Carbonate from Dilute Li-Rich Brine via Homogenous and Heterogeneous Precipitation. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2022, 61, 13589–13602

- [28] Kang J., Senanayake G., Sohn J.S., Shin S.M Recovery of cobalt sulfate from spent lithium-ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy* 100 (2010) 168–171.
- [29] Keller A., Sternera P.L., Hlawitschkab M.W., Bart H.J. Extraction kinetics of cobalt and manganese withD2EHPA from lithium-ion battery recyclate. *Chemical Engineering Research and Design* 2022, 179, 16–26.
- [30] Pagnanelli F., Moscardini E., Altimari P., Atia T.A., Luigi Toro L. Cobalt products from real waste fractions of end-of-life lithium-ion batteries. *Waste Management* 2016, 51, 214–221
- [31] Kumar J., Shen X., Li B., Liu H., Zhao J. Selective recovery of Li and FePO₄ from spent LiFePO₄ cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO₄. *Waste Management* 2020, 113, 32-40.
- [32] Li I., Ge J., Wu F., Chen R., Chen S., Wu B. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries using organic citric acid as leachant. *Journal of Hazardous Materials* 2010, 288–293.
- [33] Wang M., Liu K., Dutta S., Alessi D.S., Rinklebe J., Ok S.Y., Tsang D.C.W. Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022, 163, 112515.
- [34] Mahandra H., Ghahreman A. A Sustainable Process for Selective Recovery of Lithium as Lithium Phosphate from Spent LiFePO₄ Batteries. *Resources Conservation and Recycling* 2021, 175, 1-11.
- [35] Yang Y., Meng, X., Cao H., Lin X., Liu C. Sun Y., Zhang Y., Sun Z. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: a sustainable process. *Green Chem.* 2018, 20, 3121–3133. <https://doi.org/10.1039/C7GC03376A>.
- [36] Fan E., Li L., Zhang X., Bian Y., Xue Q., Wu J., Wu F., Chen R. Selective recovery of Li and Fe from spent lithium-ion batteries by an environmentally friendly mechanochemical approach. *Sustainable Chemistry & Engineering* 2018, 6, 11029-11035.
- [37] Yadav P., Jie C.J., Tan S., Srinivasan M., Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries. *Journal of Hazardous Materials* 2020, 399, 123068.
- [38] Dai Y., Xu Z., Hua D., Gu H., Wang N. Theoretical-molar Fe³⁺ recovering lithium from spent LiFePO₄ batteries: an acid-free, efficient, and selective process. *Journal of Hazardous Materials* 2020, 396, 122707.

- [39] Niu Y., Peng X., Li J., Zhang Y., Song F., Shi D., Li L. Recovery of Li₂CO₃ and FePO₄ from spent LiFePO₄ by coupling technics of isomorphic substitution leaching and solvent extraction. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2023, 54, 306-315.
- [40] Scaccia S., Carewska M., Prosini P.P. Thermoanalytical study of iron(III) phosphate obtained by homogeneous precipitation from different media. *Thermochimica Acta* 2004, 413(1):81-86.
- [41] Han B., Porvali A., Lundstrom M., Louhi-Kultanen M. Lithium recovery by precipitation from impure solutions – Lithium-ion battery waste. *Chem. Eng. Technol.* 2018, 41.
- [42] Li L., Zhai L., Zhang X., Lu J., Chen R., Wu F., Amine K. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. *Journal of Power Sources* 2014, 262, 380-385.
- [43] Xu M., Kang S., Jiang F., Yan X., Zhu Z., Zhao Q., Tenga Y., Wanga Y. A process of leaching recovery for cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries by citric acid and salicylic acid. *RSC Adv.* 2021, 11, 27689.
- [44] Li L., Bian Y., Zhang X., Guan Y., Fan E., Wu F., Chen R. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. *Waste Management*. 2018, 71, 362-371.
- [45] Sahu S., Pati S., Devi N. A Detailed Kinetic Analysis of the Environmentally Friendly Leaching of Spent Lithium-Ion Batteries Using Monocarboxylic Acid. *Metals* (2023) 13, 947.
- [46] Nayl, A.A., Elkhashab R.A., Badawy S.M., El-Khateeb M.A. Acid leaching of mixed spent li-ion batteries. *Arabian J. Chem.* 2017, 10, S3632–S3639.
- [47] Volkova T.S., Rudskikh V.V., Orlova V.A., Tananaev I.G. Recovery of Lithium from Aqueous Solutions by Evaporation and Precipitation and Stability of the Resulting Compounds in Their Storage in Air. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, 88(9), 1388–1394.