

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

D2.14 - Validazione in scala pilota dell'ipotesi del 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

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

Report MI21-24/144

D2.14 - VALIDAZIONE IN SCALA PILOTA DELL'IPOTESI DEL PROCESSO DI RECUPERO MATERIALI DA SISTEMI DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO A FINE VITA

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

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package: WP2: Materiali sostenibili per accumulo elettrochimico dell'energia

Linea di attività: Recupero sostenibile di materiali da sistemi di accumulo elettrochimico a fine vita.

LA2.12: Validazione del processo in scala pilota (TRL 4-5)

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Danilo Fontana (ENEA)

Indice

Indice delle figure	4
Indice delle tabelle	5
1 Risultati attesi	6
2 Risultati ottenuti	6
2.1 Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti	6
3 Prodotti attesi	7
4 Prodotti ottenuti	7
5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati	8
6 Sintesi delle attività svolte	8
7 Dettaglio delle attività svolte	8
8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	10
9 Pubblicazioni scientifiche	10
10 Eventi di disseminazione	10
11 Descrizione dei risultati ottenuti	11
11.A OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO	13
11.A.1 Sezione 1 - Ottimizzazione della lisciviazione del materiale catodico con soluzione di cloruro ferrico	13
11.A.2 Sezione 2. Recupero del fosfato ferrico	16
11.A.3 Sezione 3 Ottimizzazione del processo di recupero del litio come carbonato	17
11.B VERIFICA DEL PROCESSO IN SCALA PILOTA	24
11.B.1 Verifica del processo - Sezione 1	25
11.B.2 Verifica del processo - Sezione 2	26
11.B.3 Verifica del processo - Sezione 3	29
11.C. Conclusioni – Il flowsheet finale	32
11.D Attività complementari: Descrizione preliminare di un impianto dimostrativo per il recupero di materiali contenuti nelle batterie LIBs a fine vita	34
11.D.1 Metodologia	34
11.D.2 Stima consumo utilities	35
11.D.3 Stima di costo di impianto per recupero del litio	35
11.D.4 Bilancio di materia per impianto industriale	37
11.E Bibliografia	40

Indice delle figure

Figura 1: schema a blocchi del trattamento del materiale catodico LFP ai fini della sua valorizzazione

Figura 2. Impianto ROMEO: una panoramica

Figura 3. Sezione 1 - schema a blocchi della dissoluzione della polvere catodica LFP attraverso una soluzione di cloruro ferrico

Figura 4. Resa di lisciviazione del materiale catodico LFP. Lisciviante: soluzione di FeCl_3 , T: 35 °C, $\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}} = 1$

Figura 5. Resa di lisciviazione del materiale catodico LFP in funzione di L/S. Lisciviante: soluzione di FeCl_3 , T: 20°C, $\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}} = 1$

Figura 6. Resa di lisciviazione del materiale catodico LFP in funzione del rapporto molare $\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}}$. Lisciviante: soluzione di FeCl_3 , T: 20 °C, L/S = 6

Figura 7. Sezione 2 - schema a blocchi dell'ottimizzazione del processo di recupero e purificazione del fosfato ferrico

Figura 8. Schema a blocchi del processo di recupero e purificazione del carbonato di litio (**Sezione 3**)

Figura 9. Sezione 3a - schema a blocchi del processo di recupero del litio come carbonato: la rimozione del ferro come idrossido ferrico

Figura 10. Sezione 3b - schema a blocchi del processo di recupero del litio: la precipitazione del carbonato

Figura 11. Schema del processo di purificazione del carbonato di litio tramite CO_2

Figura 12. Isola di sperimentazione assemblata per la verifica del processo

Figura 13. Sezione 1: A) Lisciviazione della polvere catodica con la soluzione di FeCl_3 ; B) Residuo solido ottenuto per filtrazione con vuoto

Figura 14. Flow sheet finale della **Sezione 1**

Figura 15: Sezione 2 Precipitazione del fosfato ferrico dal filtrato ottenuto dalla dissoluzione con HCl del residuo solido: A) Filtrato ottenuto dalla dissoluzione con HCl; B) Reazione del filtrato durante l'aggiunta di NH_4OH ; C) Filtrazione del fosfato ferrico al termine della reazione

Figura 16 Precipitato di fosfato ferrico umido ottenuto attraverso le operazioni relative alla **Sezione 2**. (cfr. Fig. 15 C)

Figura 17. flow sheet della **Sezione 2**

Figura 18. Sezione 3a: Rimozione del ferro mediante precipitazione come idrossido

Figura 19. Sezione 3a: flow sheet finale

Figura 20. Sezione 3b - il recupero del litio: precipitazione e filtrazione

Figura 21. Flow sheet della **Sezione 3b**

Figura 22. Flow sheet finale

Figura 23. Flow sheet impianto pilota

Figura 24. Flow sheet impianto industriale

Indice delle tabelle

Tabella 1. Precipitazione del Litio da soluzioni artificiali

$\text{mol}_{\text{CO}_3}/\text{mol}_{\text{Li}} = 0.7$, pH 11

Tabella 2. Precipitazione del Litio da soluzioni ottenute per lisciviazione dei catodi LiFePO_4

$\text{mol}_{\text{CO}_3}/\text{mol}_{\text{Li}} = 0.7$, pH 11

Tabella 3. La precipitazione del carbonato di litio in presenza di solventi organici (T Amb, quantità solvente organico: 120% v/v, $[\text{Li}] = 8 \text{ g/L}$, $\text{mol}_{\text{CO}_3}/\text{mol}_{\text{Li}} = 0.7$, pH 11

1 Risultati attesi

Il Piano Operativo relativo al progetto IEMAP riguardo la LA2.12 riporta: Il processo proposto in LA2.11 sarà testato nell'impianto pilota ROMEO (Recovery Of MEtals by hydrOmetallurgy - Centro Ricerche Casaccia): l'impianto è ideato per testare le potenzialità industriali dei processi di recupero di materiali per via prevalentemente idrometallurgica. Con il termine "idrometallurgia" si identifica l'insieme delle tecniche chimiche e chimico-fisiche di trattamento in fase liquida di matrici quali minerali, sottoprodotti di lavorazioni industriali o residui di varia natura, mirate al recupero dei metalli in essi presenti. L'alta selettività che si può raggiungere tramite queste tecniche separative permette il recupero di metalli con proprietà molto simili consentendo di ottenere prodotti con un grado di purezza molto elevato e speciazione chimica definita. Il processo proposto in LA2.11 sarà verificato nell'impianto pilota ROMEO (Recovery Of MEtals by hydrOmetallurgy) realizzato per testare le potenzialità industriali dei processi di recupero studiati.

Attraverso i test eseguiti sull'impianto, si potranno definire i parametri operativi per il processo proposto in LA2.11 allo scopo di ricavare le informazioni necessarie per un eventuale scale-up industriale ed individuare eventuali relative problematiche legate all'ingegnerizzazione e gestione.

2 Risultati ottenuti

Lo sviluppo di processi di trattamento dei sistemi di accumulo energetico a fine vita per il recupero di materiali e la realizzazione di impianti industriali dedicati a questo tipo di attività sono da considerarsi impegni rilevanti per il sistema elettrico nazionale e per il "sistema Paese" per raggiungere una maggiore sicurezza nell'approvvigionamento di materie prime critiche e strategiche, per una gestione più sostenibile delle risorse e per una maggiore indipendenza energetica.

Recuperare e riutilizzare i materiali delle batterie esauste consente la produzione di nuove batterie diminuendo l'importazione di materia prima vergine, promuovendo così la sostenibilità ambientale ed economica. Il trattamento e il riciclo delle batterie esauste consentono di ridurre la quantità di rifiuti pericolosi da smaltire in discarica, contribuendo alla protezione e salvaguardia dell'ambiente. Investire nella ricerca e nello sviluppo di processi di trattamento delle batterie può portare a innovazioni tecnologiche in grado di migliorare l'efficienza e la sostenibilità del sistema elettrico nazionale.

Durante le attività sviluppate nell'ambito della LA2.12 è stato ottimizzato il processo di trattamento per la valorizzazione del materiale catodico LFP individuato nella LA2.11, quindi tale processo è stato validato in scala maggiore nell'impianto pilota ROMEO installato nel Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA di Roma.

È stato definito un flow-sheet e sono stati individuati gli elementi ed i parametri chiave per una eventuale realizzazione di un impianto dimostrativo per il recupero di materiali contenuti nelle batterie LIBs LFP a fine vita.

2.1 Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti

I sistemi di accumulo elettrochimico sono fondamentali per la transizione energetica: il recupero di materiali dalle batterie al litio è una priorità per il sistema energetico nazionale e la realizzazione di impianti sul territorio nazionale può contribuire a una gestione più sostenibile delle risorse e a una maggiore indipendenza dall'importazione di materie prime critiche e strategiche da paesi geopoliticamente instabili.

Attualmente, il riciclo delle batterie al litio con chimica catodica LFP manca ancora di una strategia industriale di valorizzazione del fine vita che sia incentrata sul recupero della maggior parte (o di tutti) i materiali. Il trattamento delle batterie viene generalmente eseguito attraverso pirometallurgia, idrometallurgia e/o riciclaggio diretto (Rostami *et al.*, 2024; Zhao *et al.*, 2024). Con riferimento ai processi idrometallurgici, la lisciviazione può essere eseguita con acidi inorganici (Wang *et al.*, 2024; Han *et al.*, 2023; Yan *et al.*, 2020) e acidi organici (Mahandra e Ghahreman, 2021; Kumar *et al.*, 2020). In questi processi, agenti ossidanti quali perossido di idrogeno (H_2O_2) e solfato ferrico $Fe_2(SO_4)_3$ sono impiegati per convertire Fe (II) in Fe (III) (Wang *et al.*, 2024; Dai *et al.*, 2020).

Attraverso il percorso di studio intrapreso nelle LA2.10-12 è stato possibile invece proporre un metodo per recuperare sia il litio sia il fosfato di ferro ($FePO_4$) da catodi LFP. Il processo di liberazione del litio dal materiale catodico si basa sull'utilizzo di una soluzione di cloruro ferrico ($FeCl_3$), considerato un agente lisciviante "green" e a basso costo; il processo inoltre non richiede l'aggiunta di ossidanti e consente la lisciviazione del litio in breve tempo (30 minuti). Si è anche tenuto conto della valorizzazione del contenuto di ferro e fosforo, con l'obiettivo di recuperare la maggior parte dei materiali dalla matrice selezionata.

Han F. et Al. 2023 The recovery of high purity iron phosphate from the spent lithium extraction slag by a simple phosphoric acid pickling. Separation and Purification Technology 323: 124358. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124358>.

Kumar J., et AL. (2020). Selective recovery of Li and $FePO_4$ from spent $LiFePO_4$ cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated $LiFePO_4$. Waste Management 113: 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.046>.

Mahandra H. and Ghahreman A. (2021). A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent $LiFePO_4$ batteries. Resources, Conservation & Recycling 175: 105883. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105883>.

Rostami H., Valio J., Tynjälä P., Lassi U., Suominen P. (2024). Life Cycle of $LiFePO_4$ Batteries: Production, Recycling, and Market Trends. ChemPhysChem 25(24): e202400459. <https://doi.org/10.1002/cphc.202400459>.

Wang D.F., Chen M., Zhao JJ., Zhou F.Y., Wang H.Y., Qu X., Cai Y. Q., Zheng Z. Y., Wang D.H., Yin H.Y. (2024). Revealing role of oxidation in recycling spent lithium iron phosphate through acid leaching. Rare Met. <https://doi.org/10.1007/s12598-024-03007-x>.

Yan T., Zhong S., Zhou M., Guo X., Hu J., Wang F., Zeng F., Zuo S. (2020). High-efficiency method for recycling lithium from spent $LiFePO_4$ cathode. Nanotechnology Reviews 9 (1). <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0119>.

Zhao T., Li W. Traversy M., Choi Y., Ghahreman A., Zhao Z., Zhang C., Zhao W., Song Y., (2024). A review on the recycling of spent lithium iron phosphate batteries. Journal of Environmental Management 351: 119670. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119670>.

3 Prodotti attesi

La LA2.12 non prevede la produzione di hardware/software

4 Prodotti ottenuti

La LA2.12 non prevede la produzione di hardware/software

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non sono stati rilevati scostamenti nei risultati se non in termini temporali di 6 mesi dovuti al ritardo nell'acquisizione della strumentazione durante le fasi iniziali del progetto: le LA 2.10-2.12 sono strettamente connesse sia tecnicamente che cronologicamente ed il verificarsi del ritardo all'inizio del progetto ha comportato a cascata il ritardo sugli sviluppi delle successive linee di attività. Al momento della consegna del presente deliverable è ancora in corso la verifica degli aspetti economici che si attendono comunque in linea con quanto preventivato.

6 Sintesi delle attività svolte

Con la LA2.11 (Deliverable D2.13) è stato individuato il processo di trattamento per la valorizzazione del materiale catodico LFP. Per la validazione del processo in scala maggiore è stato necessario ottimizzare le operazioni unitarie.

Al termine delle attività sperimentali per l'ottimizzazione, si è passati alla validazione del processo, utilizzando l'impianto dimostrativo ROMEO nel CR Casaccia.

In un box dotato di sistema di aspirazione autonomo per garantire la sicurezza degli operatori, è stata assemblata un'isola di sperimentazione costituita da un reattore, da un sistema di filtrazione a vuoto, da un sistema di termostatazione, relativi servizi ed accessori.

L'impianto è stato sottoposto a verifiche di tenuta idraulica; l'isola è stata bonificata ogni volta prima dell'uso per l'operazione unitaria successiva.

A conclusione di quanto sperimentato è stato presentato il flow sheet finale, realizzato tenendo in considerazione tutte le sezioni operative descritte e commentate.

7 Dettaglio delle attività svolte

A seguito delle attività svolte nella LA2.11 descritte nel Deliverable D2.13, è stato individuato il processo di trattamento per la valorizzazione del materiale catodico LFP. Il processo consiste in tre blocchi principali di operazioni denominati "Sezioni"; prima di procedere con la validazione del processo in scala maggiore, è stato necessario ottimizzare le varie operazioni unitarie raggruppate secondo quanto di seguito riportato:

- **Sezione 1**

Comprende le operazioni di dissoluzione della polvere catodica LFP attraverso la soluzione di cloruro ferrico e la separazione dei prodotti di lisciviazione consistenti in un residuo solido costituito principalmente da FePO_4 e in una corrente liquida costituita dal litio disciolto e dai reagenti impiegati.

- **Sezione 2**

Comprende le operazioni di trattamento del residuo solido proveniente dalla Sezione 1 per ottenere un sale di FePO_4 purificato dai residui carboniosi presenti nel materiale catodico.

- **Sezione 3**

Comprende le operazioni di trattamento del lisciviato proveniente dalla Sezione 1 per recuperare il litio sotto forma di sale carbonato.

Per ogni sezione sono stati selezionati ed ottimizzati i parametri che possono influenzare maggiormente le operazioni e le reazioni chimiche coinvolte nel processo quali ad esempio la temperatura, il rapporto liquido/solido (L/S; mL/g) tra il volume di liquido utilizzato come soluzione lisciviante e la quantità in massa

del materiale catodico solido, ed il rapporto molare tra i reagenti nella soluzione lisciviante ed il litio contenuto nel materiale catodico ($\text{mol}_x/\text{mol}_{\text{Li}}$).

Le tecniche analitiche, utilizzate nelle fasi sperimentali per seguire gli elementi target e per definire i flussi di materia in ingresso ed in uscita nelle sezioni di impianto per verifica dei bilanci di materia, sono state principalmente la spettrofotometria ad emissione (MP-AES, per effettuare l'analisi elementare qualitativa e quantitativa degli elementi oggetto di studio) e in assorbimento (IR). Per l'esecuzione delle prove sperimentali è stato necessario l'utilizzo di altri strumenti analitici quali ad es. il Cromatografo Ionico e lo spettrofotometro ad Assorbimento Atomico a fiamma per i confronti inter-tecnica, e di attrezzature per la preparativa quali centrifughe, mulini, cappe, agitatori, strumenti di misura di pH, etc.

La fase di ottimizzazione ha richiesto un grande impegno in termini di risorse umane e strumentali, per avere conferma della riproducibilità del dato in funzione della variazione dei parametri di volta in volta individuati come critici.

Al termine di questa fase di studio, è stata studiata la validazione del processo ipotizzato.

La verifica è stata effettuata utilizzando l'impianto dimostrativo ROMEO (Recovery Of MEtals by hydrOmetallurgy), impianto dedicato al recupero e alla separazione di materiali da matrici complesse per via idrometallurgica.

L'impianto, in opera presso l'edificio C29 del CR ENEA Casaccia (Roma), è concepito con una configurazione modulare: è strutturato in maniera tale che si possano attrezzare opportunamente gli spazi a disposizione in funzione del processo e della filiera da verificare sperimentalmente in scala pilota: si assemblano di volta in volta i macchinari più opportuni per comporre le isole operative, escludendo le attrezzature ridondanti per operare nella massima sicurezza. Questa logica fornisce ampi gradi di libertà per la verifica della maggior parte dei processi idrometallurgici.

All'interno di un apposito box, dotato di sistema di aspirazione autonomo per garantire la sicurezza degli operatori, è stata assemblata un'isola di sperimentazione costituita da un reattore in vetro (dotato di camicia di termoregolazione e di agitatore a pale rotanti con controllo rotazione), da un sistema di filtrazione a vuoto e da un apparato di termoregolazione.

Dopo verifiche di tenuta idraulica e del controllo del sistema di termostatazione, è stato dato inizio alla campagna di prove, utilizzando l'isola così assemblata per le varie sezioni, bonificandola di volta in volta prima di usarla per la ripetizione della prova e/o per le operazioni unitarie previste nelle varie sezioni.

Per ogni sezione si è operato utilizzando i parametri fissati durante la fase di ottimizzazione sopra descritta e sono stati verificati i bilanci di materia per definire le rese e la purezza degli elementi target. Al termine di questo percorso è stato definito il flow-sheet finale.

Per verificare la possibilità di industrializzare la tecnologia sviluppata è stata effettuata un'indagine relativa alla realizzazione di un impianto dimostrativo.

A tale scopo, in collaborazione con una società di ingegneria sono stati individuati gli elementi ed i parametri chiave per realizzare un impianto dimostrativo per il recupero di materiali contenuti nelle batterie LIBs a fine vita. Infine, sono state effettuate valutazioni relative alla scalabilità del processo ipotizzando ad esempio dimensionamento e specifiche di base per ogni apparecchiatura coinvolta nel processo, lay-out, consumo utilities, costi per costruzione impianto e cronoprogramma delle lavorazioni.

Gli schemi di processo sono stati utilizzati per implementare la banca dati della piattaforma di calcolo prevista nell'ambito del progetto IEMAP.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Per verificare la possibilità di industrializzare la tecnologia sviluppata è stata effettuata l'indagine "Descrizione preliminare di un impianto dimostrativo per il recupero di materiali contenuti nelle batterie LIBs a fine vita": in collaborazione con una società di ingegneria alla quale è stato affidato l'incarico, sono stati individuati gli elementi ed i parametri chiave per realizzare un impianto dimostrativo per il recupero di materiali contenuti nelle batterie LIBs a fine vita.

Per effettuare le valutazioni relative alla scalabilità del processo sono stati esaminati i seguenti contenuti:

- flow-sheet con bilancio di massa
- dimensionamento e specifiche di base per ogni apparecchiatura coinvolta nel processo
- stima del consumo utilities
- P&ID per le apparecchiature coinvolte nel processo (escluse utilities, stoccaggi esterni e trattamento reflui)
- ipotesi di lay-out
- stima budget costi per costruzione impianto
- cronoprogramma delle lavorazioni

9 Pubblicazioni scientifiche

Materials Recovery from the Cathodic Powder of Lithium Iron Phosphate Batteries. O Masetti, M Pietrantonio, F Forte, S Pucciarmati, M Tammaro, D Fontana. Sottoposto per la pubblicazione a: Resources, Conservation & Recycling (Elsevier)

10 Eventi di disseminazione

- Materials recovery from end-of-life electrochemical storage systems: results from the Iemap Project. O. Masetti, M. Pietrantonio, F. Forte, S. Pucciarmati, M. Tammaro, D. Fontana (2024) Proceedings VENICE 2024 © 2024 CISA Publisher. ISBN: 9788862650458
- Valorizing complex matrices: a focus on energy storage system materials from the IEMAP project. IEMAP training course, Labs and technologies for the accelerated design of materials for energy. F. Forte. 01/10/2024 (https://www.youtube.com/watch?v=iJzJY4B_KIM online)
- Materials recovery from end-of-life electrochemical storage systems: results from the IEMAP project. F. Forte. Sessione "Automation and high throughput research". NanoInnovation 2024. Roma, 12 settembre 2024
- GIORNATA AIRI PER L'INNOVAZIONE INDUSTRIALE: 1974-2024, 50 ANNI DELL'ASSOCIAZIONE Roma 14 novembre 2024- SESSIONE DI PITCH & MATCH: Danilo Fontana - Tecnologie per Rifiuti e Materie Prime Seconde
- Evento Finale Progetto IEMAP Roma, 3 dicembre 2024 ore 9.30 Roma Eventi Fontana di Trevi – Piazza della Pilotta n.4

11 Descrizione dei risultati ottenuti

INTRODUZIONE

Le batterie contenenti esclusivamente litio, ferro e fosforo come materiale catodico (LFP) stanno diventando sempre più appetibili in termini industriali in quanto non contengono cobalto (presente all'interno dell'elenco europeo delle materie prime critiche) o nichel, che sono cancerogeni e comportano problemi ambientali e sanitari sia durante la produzione che durante i trattamenti di fine vita.

A seguito delle attività svolte nella LA2.11 descritte nel Deliverable D2.13, è stato individuato il processo di trattamento per la valorizzazione del materiale catodico LFP, di seguito illustrato in Figura 1. Il processo consiste in tre blocchi principali di operazioni (denominati Sezione 1, 2 e 3):

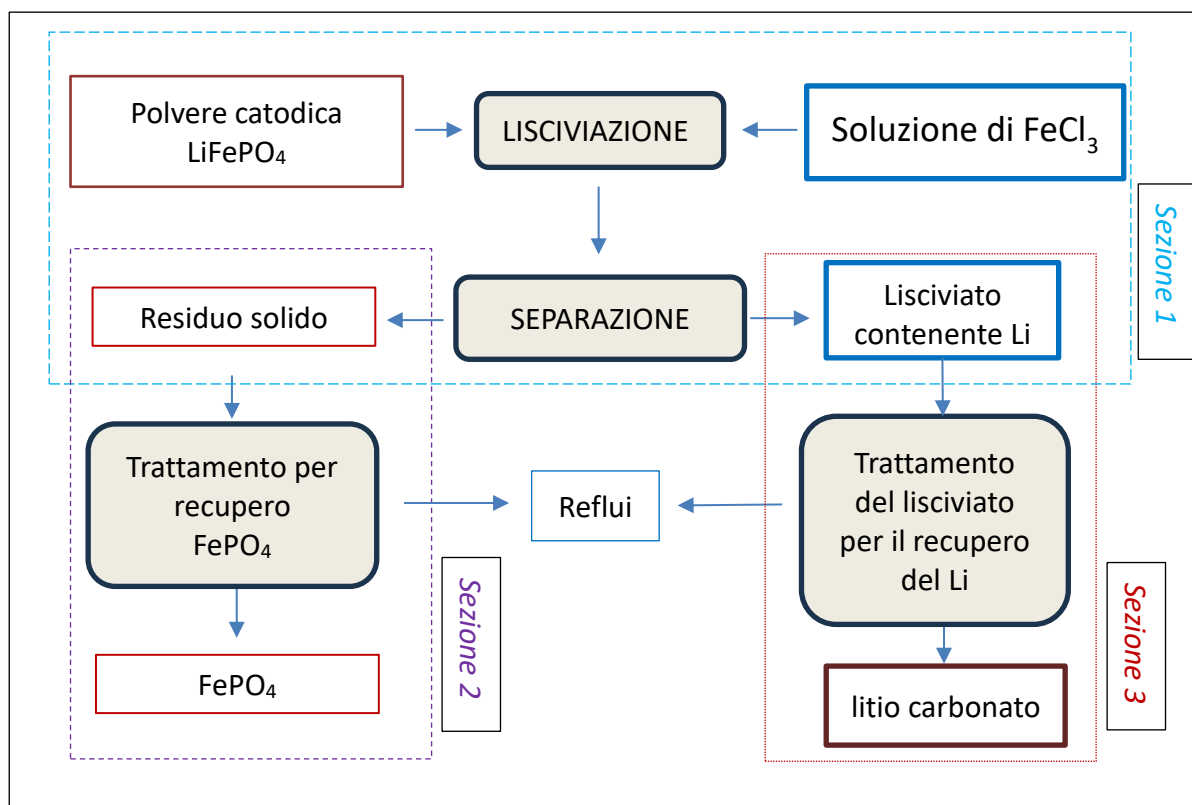


Figura 1: schema a blocchi del trattamento del materiale catodico LFP ai fini della sua valorizzazione

- **Sezione 1**

Comprende le operazioni di dissoluzione della polvere catodica LFP attraverso la soluzione di cloruro ferrico e la separazione dei prodotti di lisciviazione consistenti in un residuo solido costituito principalmente da FePO_4 e in una corrente liquida costituita dal litio disciolto e dai reagenti impiegati

- **Sezione 2**

Comprende le operazioni di trattamento del residuo solido proveniente dalla [Sezione 1](#) per ottenere un sale di FePO_4 purificato dai residui carboniosi presenti nel materiale catodico.

- **Sezione 3**

Comprende le operazioni di trattamento del lisciviato proveniente dalla [Sezione 1](#) per recuperare il litio sotto forma di sale carbonato.

Prima di procedere con la validazione del processo in scala maggiore, è stato necessario ottimizzare le varie operazioni unitarie raggruppate per sezioni.

La validazione è stata effettuata utilizzando l'impianto dimostrativo ROMEO (Recovery Of MEtals by hydrOmetallurgy), impianto dedicato al recupero e alla separazione di materiali da matrici complesse per via idrometallurgica.

L'impianto (Figura 2), in opera presso l'edificio C29 del CR ENEA Casaccia (Roma), è concepito con una configurazione modulare: è strutturato in maniera tale che si possano attrezzare opportunamente gli spazi a disposizione in funzione del processo e della filiera da verificare sperimentalmente in scala pilota: si assemblano di volta in volta i macchinari più opportuni per comporre le isole operative, escludendo le attrezzature ridondanti per operare nella massima sicurezza. Questa logica fornisce ampi gradi di libertà per la verifica della maggior parte dei processi idrometallurgici.



Figura 2. Impianto ROMEO: una panoramica

Di seguito verranno illustrate le varie attività svolte relativamente alla ottimizzazione e validazione in scala pilota dell'ipotesi del processo di recupero materiali da sistemi di accumulo elettrochimico a fine vita.

11.A OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO

11A.1 Sezione 1 - Ottimizzazione della lisciviazione del materiale catodico con soluzione di cloruro ferrico

Le operazioni previste nel flow-sheet della [Sezione 1](#) (Figura 3) comprendono la dissoluzione della polvere catodica LFP attraverso la soluzione di cloruro ferrico e la separazione dei prodotti di lisciviazione consistenti in un residuo solido costituito principalmente da FePO_4 e in una corrente liquida costituita dal litio disciolto e dai reagenti impiegati.

La lisciviazione del materiale catodico LFP tramite soluzione di cloruro ferrico avviene secondo la seguente reazione [1]:

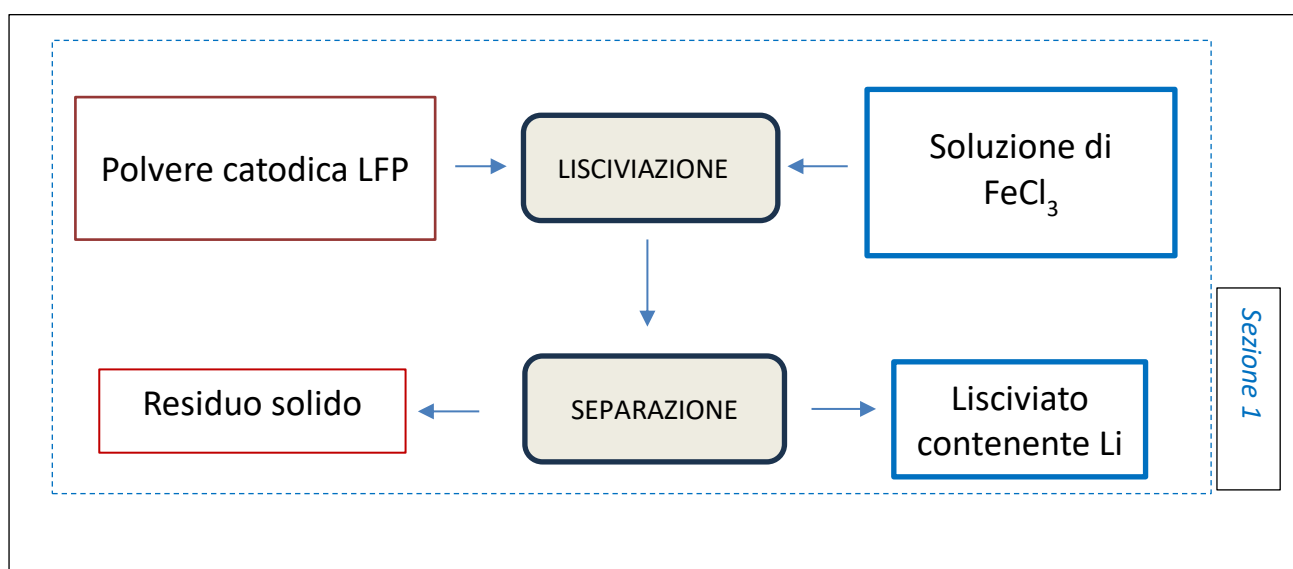


Figura 3. Sezione 1 - schema a blocchi della dissoluzione della polvere catodica LFP attraverso una soluzione di cloruro ferrico

I parametri che possono influenzare questa reazione sono la temperatura, il rapporto liquido/solido (L/S; mL/g) tra il volume di liquido utilizzato come soluzione lisciviante e la quantità in massa del materiale catodico solido, ed il rapporto molare tra il ferro contenuto nella soluzione lisciviante ed il litio contenuto nel materiale catodico ($\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}}$).

Per eseguire le prove, è stato dapprima fissato il rapporto molare $\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}}$ pari ad 1 e la temperatura a 35 °C, variando il rapporto L/S. La metodologia operativa e di analisi adottata è stata già descritta nel report D2.13.

I risultati più significativi sono riportati nella Figura 4 che mostra come l'aumento del rapporto L/S consenta di migliorare le rese. L'aumento della resa di lisciviazione del litio in funzione della quantità

di solvente, mantenendo costante la concentrazione di cloruro ferrico, probabilmente è dovuto al migliore bagnamento del solido che facilita i fenomeni di trasporto di materia.

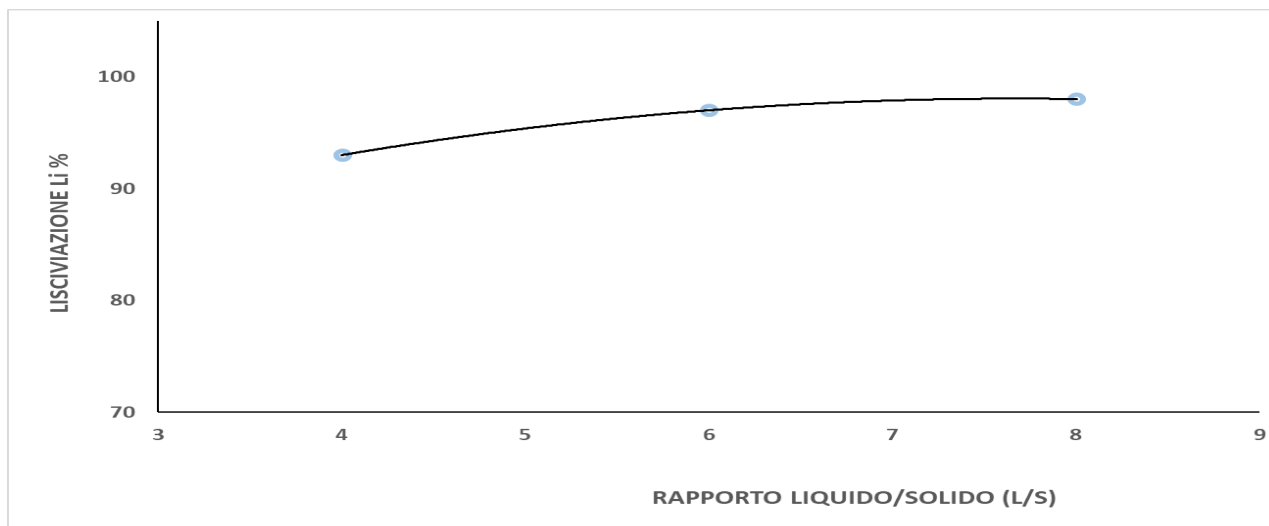


Figura 4. Resa di lisciviazione del materiale catodico LFP. Lisciviante: soluzione di FeCl_3 , T: 35 °C, $\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}} = 1$

Tra gli obiettivi di questa attività vi è quello di selezionare i parametri che rendano il processo sostenibile: è stato quindi verificato se lavorare a temperatura relativamente più bassa può apportare dei benefici; è stata effettuata una serie di test secondo quanto sopra descritto, fissando la temperatura a 20 °C. I risultati più significativi sono riportati nella Figura 5 dove si evince che, pur essendo simile il trend dell'aumento della resa di lisciviazione, le rese sono però sensibilmente minori rispetto alle prove effettuate a 35 °C.

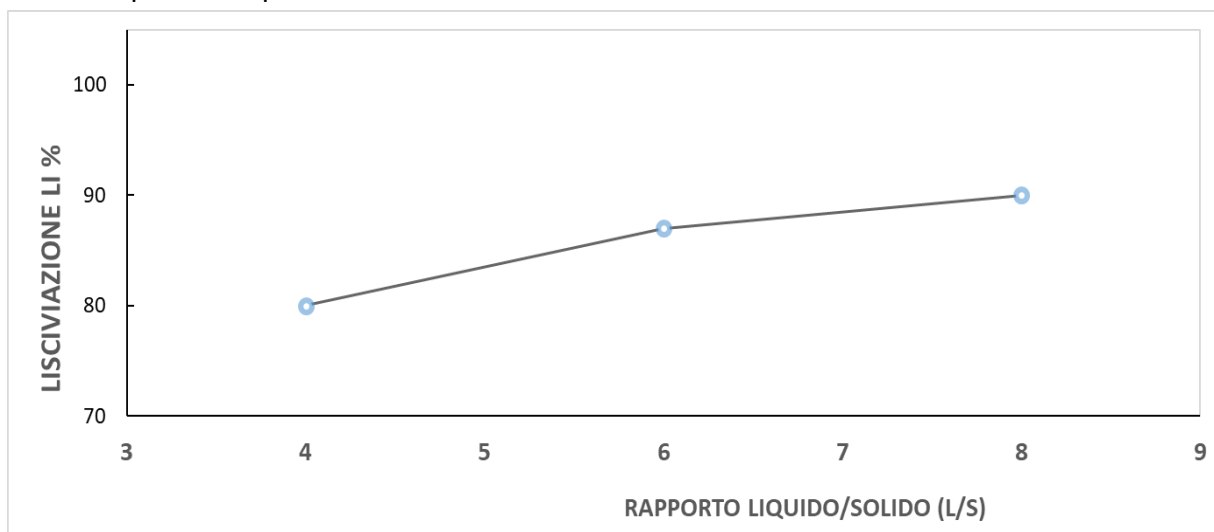


Figura 5. Resa di lisciviazione del materiale catodico LFP in funzione di L/S. Lisciviante: soluzione di FeCl_3 , T: 20 °C, $\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}} = 1$

Ancora a 20 °C e con rapporto L/S = 6, è stata studiata la variazione del rapporto $\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}}$ tra la quantità di ferro contenuto nella soluzione lisciviante ed il litio presente nel materiale catodico per verificare se tale rapporto potesse avere effetti sulla la resa di lisciviazione del litio. I risultati più significativi sono riportati nella Figura 6 dove si può osservare che la resa di estrazione del litio aumenta all'aumentare del rapporto.

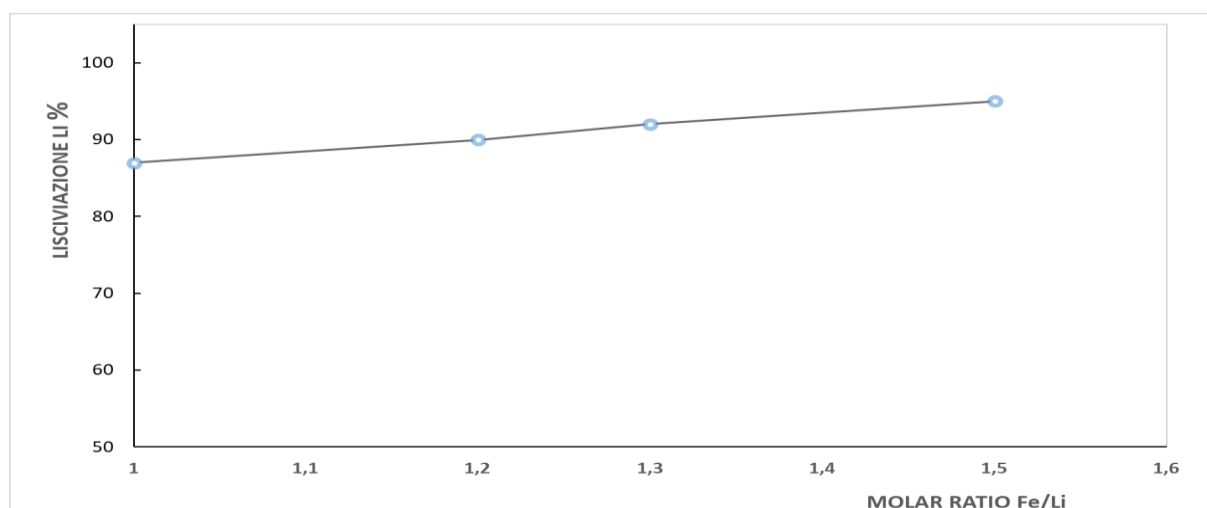


Figura 6. Resa di lisciviazione del materiale catodico LFP in funzione del rapporto molare $\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}}$. Lisciviante: soluzione di FeCl_3 , T: 20 °C, L/S = 6

In base ai risultati ottenuti relativamente a queste attività sperimentali si deduce che migliori rese di lisciviazione si ottengono:

- incrementando il rapporto $\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}}$
- incrementando il rapporto L/S
- incrementando la temperatura operativa

Ovviamente la scelta dei parametri operativi di processo deve tener conto delle successive operazioni unitarie, così come riassunte nella Figura 2: l'aumento del rapporto $\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}}$ comporta una maggiore presenza di Fe nel lisciviato finale, che di conseguenza comporta un maggior consumo di reagenti per la sua rimozione come idrossido, nonché una maggior produzione di fanghi.

L'incremento del rapporto L/S comporta invece una maggiore diluizione del litio nel lisciviato, lisciviato che dovrà essere poi concentrato per ottenere una soluzione di litio con concentrazione opportuna per la precipitazione.

Operare la dissoluzione a maggiore temperatura implica un maggior dispendio energetico; tuttavia, tenendo conto che la concentrazione della soluzione si può effettuare per evaporazione della soluzione, l'energia somministrata per la dissoluzione verrebbe conservata per l'evaporazione.

Ciò considerato, i parametri di processo per la [Sezione 1](#) qui selezionati, sono:

- T = 35 °C
- $\text{mol}_{\text{Fe}}/\text{mol}_{\text{Li}} = 1.2$

- $L/S = 6 \text{ L/kg}$

11.A.2 Sezione 2. Recupero del fosfato ferrico

La [Sezione 2](#) comprende le operazioni di trattamento del residuo solido proveniente dalla [Sezione 1](#) per ottenere un sale di FePO_4 purificato dai residui carboniosi presenti nel materiale catodico (Figura 7).

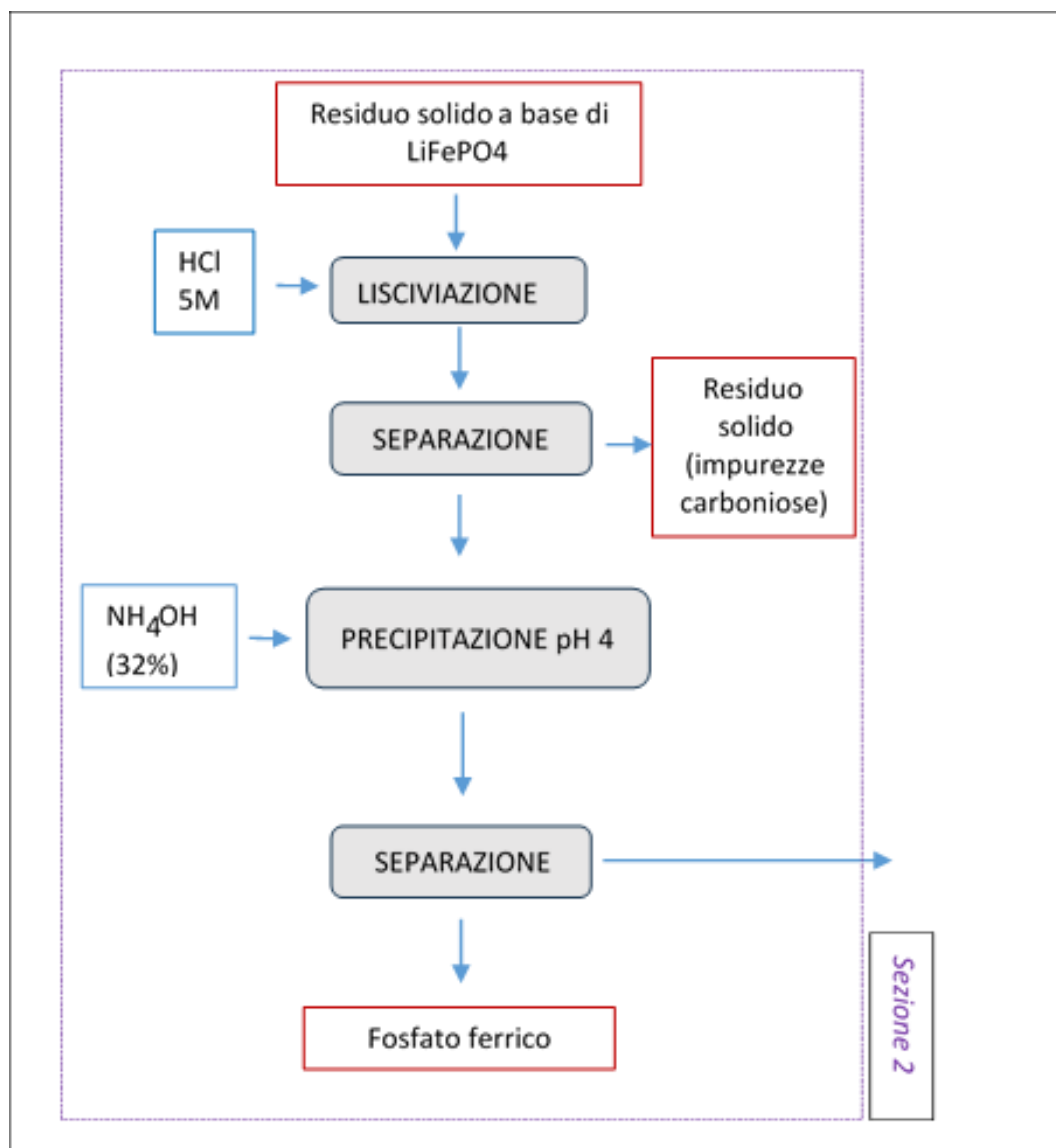


Figura 7. Sezione 2 - schema a blocchi dell'ottimizzazione del processo di recupero e purificazione del fosfato ferrico

La separazione del fosfato ferrico richiede una iniziale lisciviazione con acido cloridrico 5 M con rapporto L/S pari a 4 seguita dal trattamento con idrossido di ammonio al 28-32% a temperatura ambiente fino ad arrivare a pH 4 dove si verifica la completa precipitazione del fosforo come FePO_4 ,

mentre la frazione di ferro in eccesso stechiometrico rimane nel refluo finale costituito principalmente da ammonio cloruro (vedi Figura 7 Sezione 2).

11.A.3 Sezione 3 Ottimizzazione del processo di recupero del litio come carbonato

La **Sezione 3** comprende le operazioni di trattamento del lisciviato proveniente dalla **Sezione 1** per recuperare il litio sotto forma di carbonato (Figura 8).

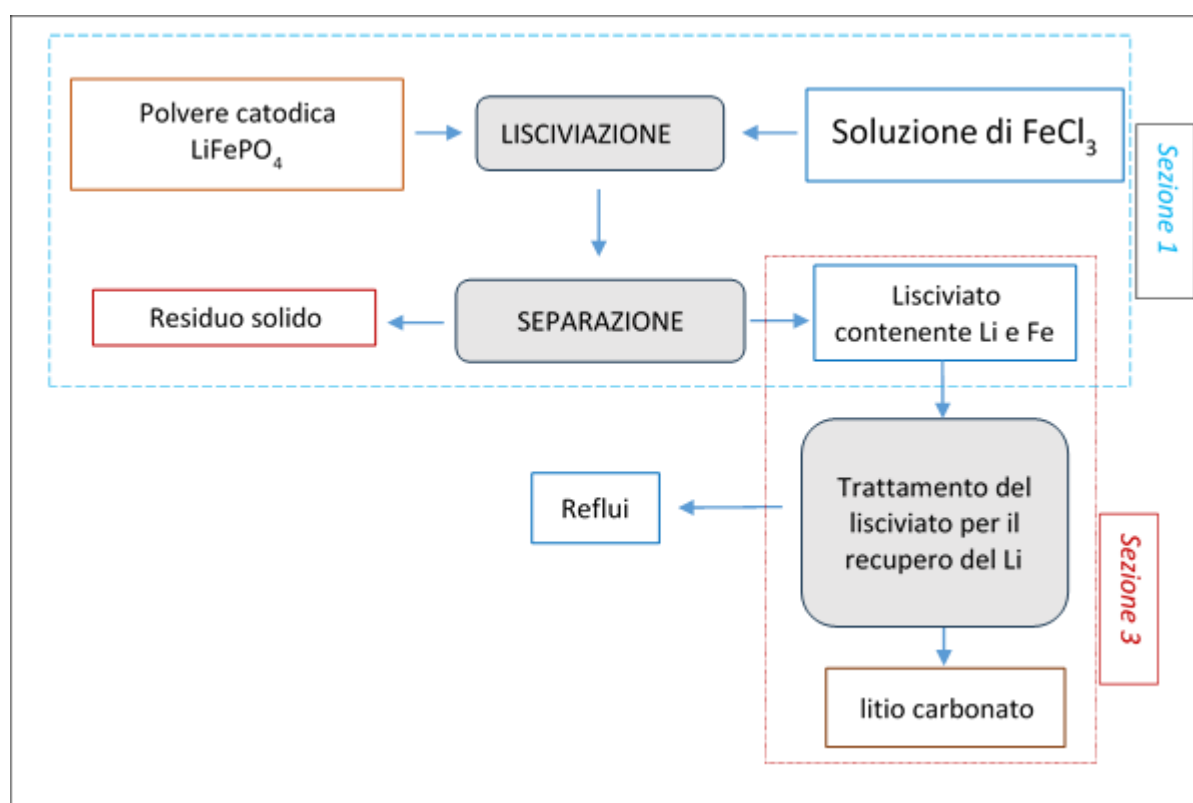


Figura 8. Schema a blocchi del processo di recupero e purificazione del carbonato di litio (**Sezione 3**)

Il litio, solubilizzato attraverso il processo di lisciviazione con FeCl_3 descritto nel relativo paragrafo (A.1 **sezione 1**), verrà recuperato attraverso un processo di precipitazione specifico. Di seguito vengono descritte le attività svolte per definire i parametri relativi a questa operazione unitaria. Poiché le operazioni previste nella **Sezione 3** sono di vario tipo, per rendere l'illustrazione del processo più fruibile saranno suddivise in sottosezioni e rappresentate nello schema a blocchi come **Sezione 3a** (Figura 9) e **Sezione 3b** (Figura 10), analogamente alla metodologia riportata nel deliverable D2.13.

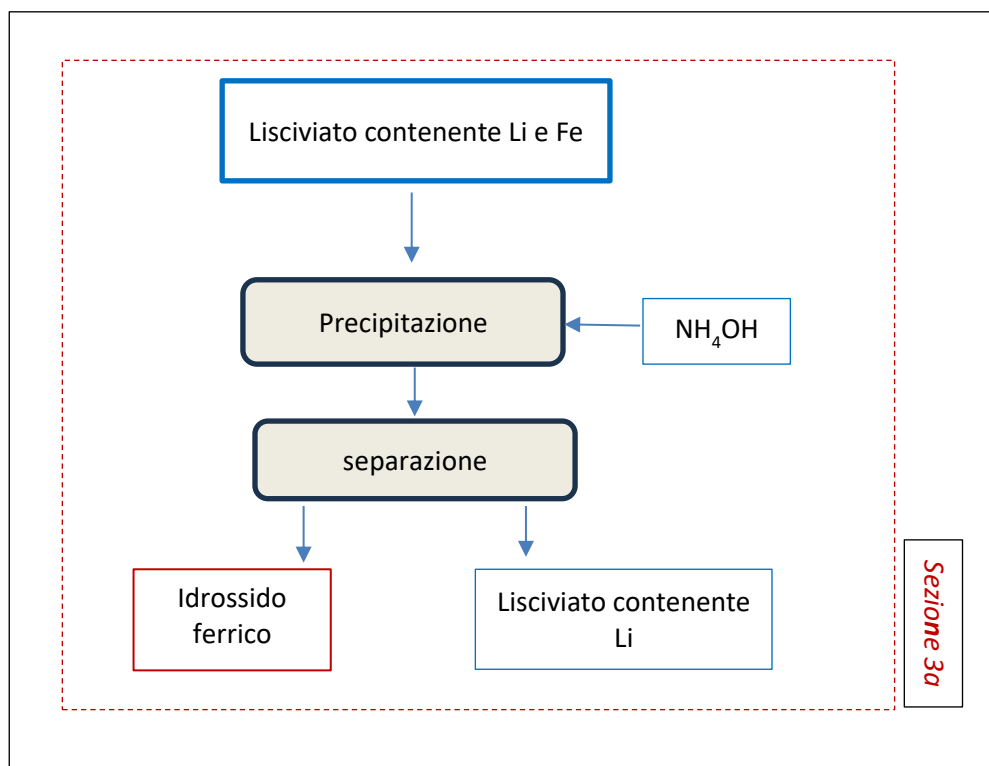


Figura 9. Sezione 3a - schema a blocchi del processo di recupero del litio come carbonato: la rimozione del ferro come idrossido ferrico

Lo studio per la scelta del reagente per la rimozione del ferro dalla corrente liquida contenente litio e ferro proveniente dalla [Sezione 1](#) e schematizzato nella Figura 9 come [Sezione 3a](#) è riportato nel deliverable D2.13 al paragrafo 3.1.3.

Come agente precipitante del ferro è stato selezionato l'idrossido di ammonio che favorisce la formazione di un precipitato di idrossido di ferro separabile con filtri con porosità di 0.22 µm: in questa maniera in laboratorio è stato possibile separare quantitativamente il ferro dal litio mantenendo la perdita di litio intorno al 4%. Queste stesse condizioni verranno replicate nelle prove in scala maggiore.

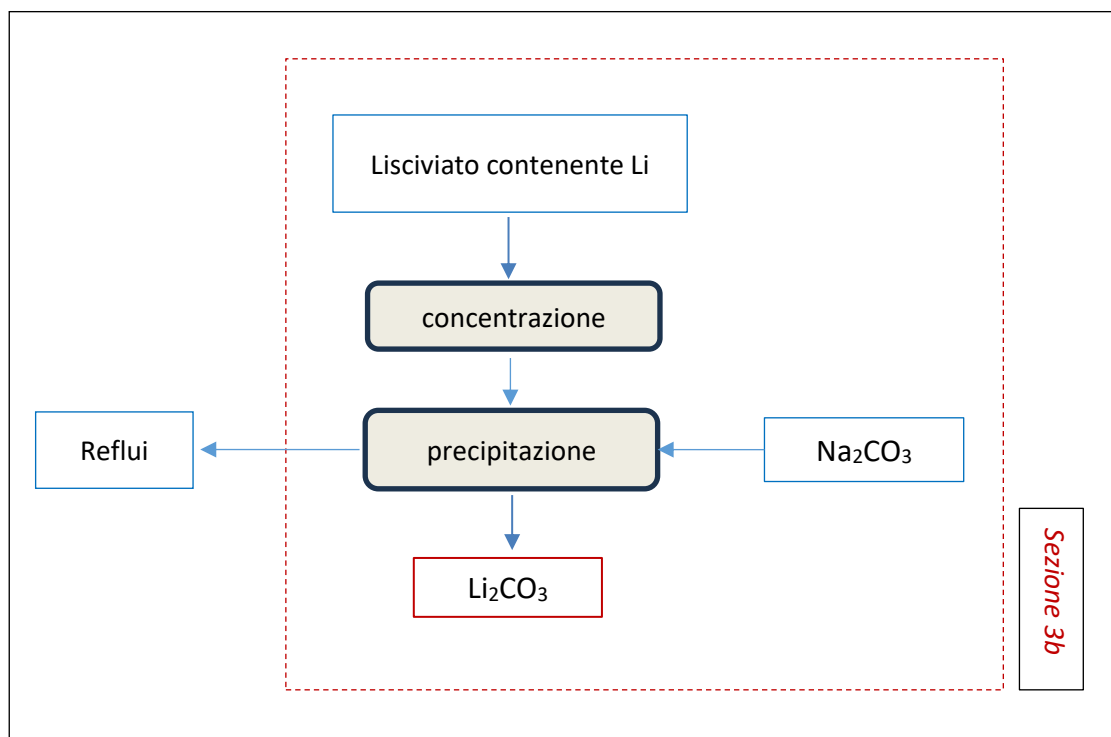


Figura 10. Sezione 3b - schema a blocchi del processo di recupero del litio: la precipitazione del carbonato

Il lisciviato proveniente dalla **Sezione 3a** dopo la rimozione del ferro contiene in prevalenza il litio (come catione Li^+) da recuperare come carbonato Li_2CO_3 .

La precipitazione di questo sale, che è punto fondamentale in qualunque processo di recupero del litio dai materiali catodici delle batterie, presenta alcuni aspetti complessi che sono stati presi in considerazione durante l'attività sperimentale.

Questo sale ha infatti una caratteristica particolare, abbastanza anomala rispetto alla maggior parte dei sali inorganici: la sua solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura (la sua solubilità varia da 1.3 g mL^{-1} a 25°C fino ad arrivare a 0.7 g mL^{-1} a 100°C). La precipitazione del carbonato di litio avviene a pH molto basico (pH 11-14) e quindi occorre aggiungere una base forte, solitamente NaOH, per raggiungere questi valori di pH. La precipitazione del carbonato di litio viene effettuata aggiungendo un carbonato (di sodio o di ammonio) in quantità leggermente maggiore di quella stechiometrica alla soluzione a 90°C . Per circa due ore si osserva la formazione di un precipitato fine che deve essere separato dalle acque madri e purificato a caldo per evitare la ri-solubilizzazione del carbonato di litio (cfr. Figura 10 **Sezione 3b**).

Allo stato attuale della conoscenza questa procedura, definita precipitazione in fase omogenea [2], è quella che fornisce le rese in litio più alte.

Le prove di precipitazione in fase omogenea effettuate sui lisciviati catodici hanno mostrato rese di precipitazione di litio significativamente più basse con l'ammonio carbonato (18%) rispetto a quanto ottenuto con il sodio carbonato (51%) nelle stesse condizioni sperimentali in accordo con quanto riportato in letteratura [4]. Sulla base di questa osservazione, si è deciso di operare impiegando il carbonato di sodio come reattivo precipitante e di effettuare lavaggi dopo la precipitazione del carbonato di litio per rimuovere l'eccesso di sodio.

Altro aspetto importante da considerare per ottenere il Li_2CO_3 solido è la concentrazione del litio nella soluzione di partenza. 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 g L^{-1} .

Per ottimizzare i parametri di precipitazione del carbonato di litio sono state usate soluzioni artificiali di cloruro di litio; le prove sono state condotte a temperatura di 90°C e pH 14 usando come reattivo precipitante il carbonato di sodio, lavando il precipitato con acqua a temperatura prossima a quella di ebollizione.

Le rese di precipitazione del litio così ottenute sono state molto elevate (vedi Tabella 1) e sono state fissate come limite massimo raggiungibile in quelle condizioni sperimentali. La stessa procedura applicata ai lisciviati di polvere catodica ha dato dei risultati meno soddisfacenti (vedi Tabella 2).

Con l'obiettivo di migliorare la resa di precipitazione a temperatura ambiente, è stato studiato come la variazione della costante dielettrica della soluzione possa influenzare la solubilità del carbonato di litio: sono state effettuate varie prove utilizzando solventi organici miscibili in acqua, in quantità variabile tra il 60% in volume ed il 150% a pH = 11: da Tabella 1, Tabella 2 e Tabella 3 si può evincere che il meccanismo d'azione dei solventi organici sulla solubilità del carbonato di litio non dipende semplicemente dalla costante dielettrica come ipotizzato da Tran et al. [3], ma è più complesso ed al momento non è chiaro: si è osservato che la migliore resa di precipitazione si ottiene con l'acetone, segue poi l'etanolo, sebbene il dimetilsolfossido (DMSO) abbia la costante dielettrica più alta tra i solventi utilizzati; l'acetonitrile (ACN), che ha una costante dielettrica intermedia rispetto a quella degli altri solventi, ha dato un risultato intermedio. Il risultato meno soddisfacente è relativo al dimetilcarbonato (DMC) che ha la costante dielettrica più bassa e che inoltre è solo parzialmente solubile in acqua, per cui l'effetto della bassa costante dielettrica è molto limitato.

Inoltre, le prove condotte sui lisciviati hanno dato risultati meno soddisfacenti rispetto a quelle condotte sulle soluzioni artificiali di cloruro di litio (vedi Tabella 2).

Tabella 1. Precipitazione del Litio da soluzioni artificiali

$\text{mol}_{\text{CO}_3}/\text{mol}_{\text{Li}} = 0.7$, pH 11

Concentrazione iniziale Li (g/L)	Temperatura	Solvente (120%V/V)	Resa (%)
12.0 g L ⁻¹	90 °C	—	97
12.0 g L ⁻¹	25 °C	Acetone	96
8.0 g L ⁻¹	25 °C	Etanolo	87
8.8 g L ⁻¹	25 °C	Acetone	90

Tabella 2. Precipitazione del Litio da soluzioni ottenute per lisciviazione dei catodi LiFePO₄

$\text{mol}_{\text{CO}_3}/\text{mol}_{\text{Li}} = 0.7$, pH 11

Concentrazione Li (g L ⁻¹) nei lisciviati	Temperatura	Solvente organico (120%V/V)	Resa (%)
8 g L ⁻¹	90 °C	—	47
7.5 g L ⁻¹	25 °C	Acetone	70
7.5 g L ⁻¹	25 °C	Etanolo	51

Tabella 3. La precipitazione del carbonato di litio in presenza di solventi organici (T Amb, quantità solvente organico: 120% v/v, [Li] = 8 g/L, $\text{mol}_{\text{CO}_3}/\text{mol}_{\text{Li}} = 0.7$, pH 11

Solvente organico	Costante dielettrica a T _{amb}	Resa di precipitazione (%)
Dimetilcarbonato	3.1	41
Acetone	21.3	96
Etanolo	25.7	87
Acetonitrile	37.5	63
Dimetilsolfossido	46.7	84

Il risultato migliore per i campioni provenienti dalla lisciviazione del materiale catodico si ottiene a T ambiente e in presenza di acetone, ma la purezza del precipitato non è elevata. Questo succede perché l'acetone riduce la solubilità anche delle impurezze presenti, principalmente Na⁺ e Cl⁻ che, se in elevate concentrazioni, possono co-precipitare con il carbonato di litio.

Sono state inoltre effettuate alcune prove di precipitazione a freddo che non sono state qui riportate, impiegando acetone e ultrasuoni [5] durante la precipitazione a freddo. Queste prove

sperimentali hanno indicato che l'applicazione degli ultrasuoni durante la precipitazione del carbonato di litio dalle soluzioni artificiali abbassa la resa rispetto all'agitazione magnetica e anche nel caso dei lisciviati non migliora la resa e la purezza del precipitato.

Altra strada percorsa nel tentativo di migliorare il processo di precipitazione del carbonato di litio è stata quella di impiegare come agente precipitante la CO₂ gassosa fornita tramite gorgogliamento. Così facendo si evita l'inquinamento da sodio nel tentativo di ottenere un precipitato più puro di quello ottenibile con il carbonato di sodio [6]: in ambiente basico (a pH>10), la CO₂ gassosa reagisce in acqua trasformandosi in ione carbonato che precipita come carbonato di litio.

I risultati non sono stati molto soddisfacenti, con un resa piuttosto bassa in carbonato di litio (25% rispetto al litio iniziale); le reazioni di equilibrio in questo processo sono molto complesse ed occorre ottimizzare flussi e pressione per ottenere una resa paragonabile a quella ottenuta mediante la precipitazione in fase omogenea.

Per definire quindi le condizioni di processo sono stati combinati tutti i fattori migliorativi individuati durante le prove finora descritte; tra questi, è stata selezionata la precipitazione a caldo (90 °C) in presenza di acetone. La precipitazione a caldo infatti ha il vantaggio di aumentare la solubilità delle impurezze (NaCl) e di ridurre contemporaneamente la solubilità del carbonato di litio che, come si è visto in precedenza, si riduce con la temperatura. Inoltre, la presenza del solvente organico riduce ulteriormente la solubilità del carbonato di litio. In questo caso, occorre operare utilizzando un refrigerante ad acqua per evitare l'evaporazione della parte organica della miscela.

I risultati delle prove condotte impiegando l'acetone sono stati molto interessanti: le rese di recupero litio dai lisciviati hanno raggiunto il valore di 82-85% rispetto al litio presente in soluzione dando un risultato migliore rispetto a quello ottenuto a freddo (vedi Tabella 2). Anche la purezza migliora rispetto al metodo della precipitazione a freddo con acetone, rimanendo però ancora non molto elevata. Il cloruro di sodio, la principale impurezza presente in soluzione, precipita insieme al litio di più a freddo che a caldo e i lavaggi successivi con acqua bollente necessari per purificare il precipitato provocano perdite di litio che abbassano la resa complessiva del recupero. L'aggiunta dell'acetone infatti favorisce la precipitazione del carbonato di litio abbassandone la solubilità, ma anche il cloruro di sodio è praticamente insolubile in questo solvente e la sua solubilità nelle miscele acqua/acetone è molto bassa e diminuisce all'aumentare del contenuto di acetone.

Impiegando l'acetone, è necessario allontanare l'ammoniaca in eccesso prima della precipitazione del litio per evitare la formazione del 2-aminopropan-2-olo di colore rosa dovuto all'interazione tra acetone ed ammoniaca [4] dal momento che non si conoscono gli effetti della presenza di questo alcool durante precipitazione del carbonato di Li.

Il precipitato ottenuto con buona resa deve essere successivamente purificato dalla presenza del sodio. Sono state condotte delle prove di lavaggio con acqua bollente e acetone, ma le perdite in litio sono elevate e il sodio eliminato in ogni singola operazione di lavaggio è una frazione bassa del sodio presente sul precipitato.

L'utilizzo dell'etanolo nella purificazione del litio potrebbe rappresentare una alternativa interessante all'acetone dato che il cloruro di sodio è più solubile in questo solvente a freddo rispetto all'acetone (a 25 °C, in assenza d'acqua, la solubilità di NaCl è 0.055g sale/1kg di solvente in etanolo mentre è praticamente insolubile in acetone essendo la solubilità a 18 °C pari $3,2 \cdot 10^{-5}$ wt%); a caldo la sua solubilità cresce di poco, ma aumenta in maniera significativa in presenza di frazioni d'acqua anche molto piccole. Le prove effettuate hanno dimostrato che effettivamente i lavaggi a caldo con acqua in miscela con l'etanolo hanno il vantaggio di limitare notevolmente le perdite di litio e di eliminare la gran parte del sodio adsorbito sul precipitato di carbonato di litio. Il problema potrebbe però nascere per recuperare l'etanolo dalla soluzione per distillazione.

La CO₂ gassosa è stata anche studiata per verificare la possibilità di un suo impiego nel processo di purificazione del carbonato di litio dopo la precipitazione con carbonato di sodio [7]. La strada seguita è illustrata in Figura 11.

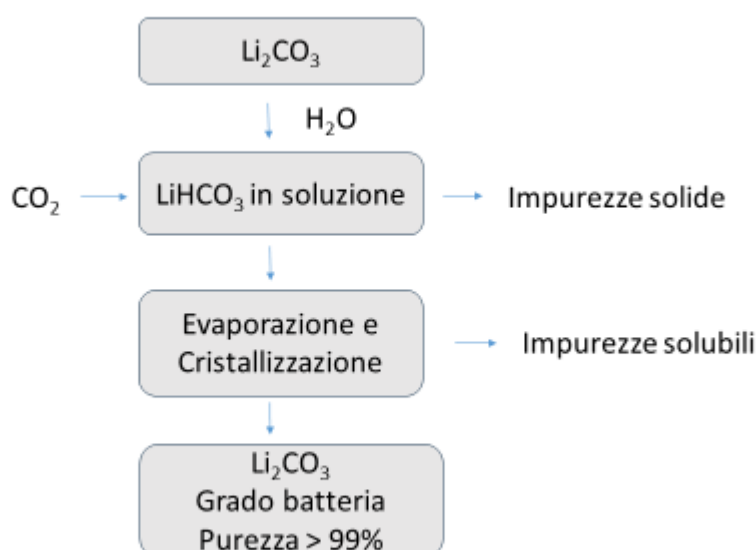


Figura 11. Schema del processo di purificazione del carbonato di litio tramite CO₂

In questo caso, sfruttando la differenza di solubilità tra i due sali di litio (LiHCO_3 e Li_2CO_3), si possono eliminare le impurezze solubili che nel caso specifico sono costituite dal sodio.

Operando in questo modo è stata ottenuta la dissoluzione completa in un'ora del carbonato di litio in soluzione acquosa sotto forma di LiHCO_3 che è circa 7 volte più solubile del carbonato di litio [6], ma il successivo trattamento a caldo della soluzione non ha portato alla trasformazione del LiHCO_3 in carbonato di litio con relativa precipitazione di questo sale. Gran parte del litio (circa il 70%) è rimasto in soluzione insieme al sodio. Concludendo, anche la purificazione mediante dissoluzione e

ri-precipitazione di Li_2CO_3 in presenza di CO_2 , rimane un processo molto complesso da realizzare alla pari della precipitazione del carbonato di litio mediante NaOH e CO_2 .

11.B VERIFICA DEL PROCESSO IN SCALA PILOTA

Per verificare il processo proposto, nella Hall Tecnologica del CR Casaccia che ospita l'impianto pilota ROMEO (Figura 2), in un apposito box dotato di sistema di aspirazione autonomo per garantire la sicurezza degli operatori, è stata assemblata un'isola di sperimentazione costituita da un reattore in vetro (dotato di camicia di termostatazione e di agitatore a pale rotanti), da un sistema di filtrazione a vuoto e da un sistema di termostatazione (Figura 12)

Dopo verifiche di tenuta idraulica e del controllo del sistema di termostatazione, è stato dato inizio alla campagna di prove, utilizzando l'isola così assemblata per le varie sezioni, bonificandola di volta in volta prima di usarla per l'operazione unitaria successiva.



Figura 12. Isola di sperimentazione assemblata per la verifica del processo

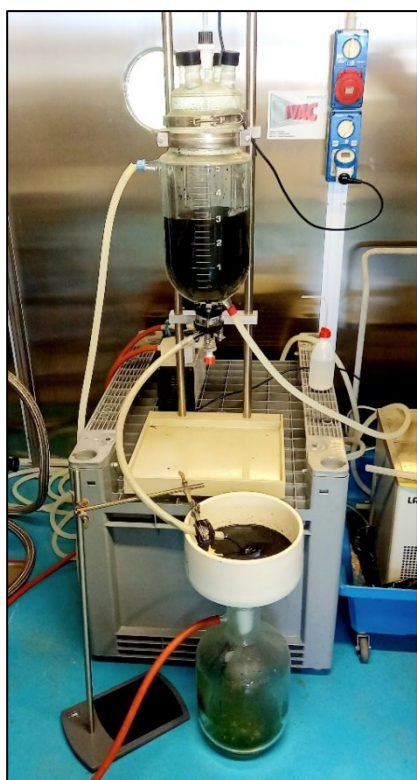
11.B.1 Verifica del processo - Sezione 1

In riferimento alla parte del processo descritta nella [Sezione 1](#) (Figura 1), sono stati presi in considerazione circa 2 kg di batterie LFP a fine vita e quindi sono stati pesati 400 g di polvere catodica ai quali sono stati aggiunti 800 g di cloruro ferrico esaidrato. Questa miscela è stata caricata nel reattore termostato a 25 °C contenente 2,4 L di acqua distillata e posta in agitazione a 180 giri/minuto per 30 minuti per lisciviare il litio contenuto nella matrice. La fase liquida è stata separata dalla fase residua solida mediante filtrazione sottovuoto su carta da filtro da 20 µm (vedi Figura 13 a).

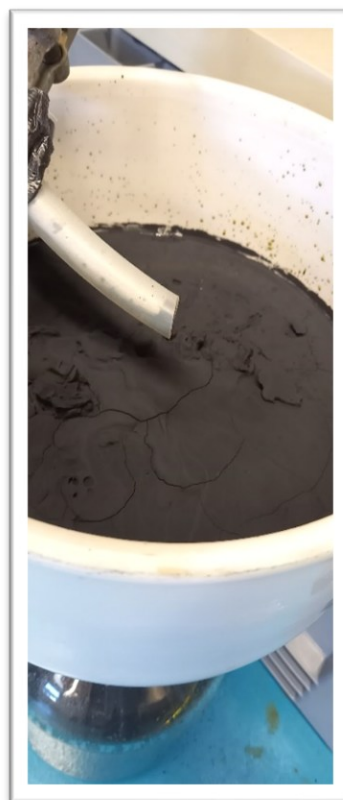
Il residuo della lisciviazione (vedi Figura 13 b), separato mediante filtrazione, è stato pesato prima e dopo essiccamento in stufa per misurarne il grado di umidità, ottenendo i seguenti risultati:

- Peso residuo umido = 559 g
- Peso residuo essiccato = 427g

Il peso in eccesso rispetto al teorico è attribuibile all'adsorbimento del cloruro ferrico sulla superficie del residuo della polvere catodica. Questo eccesso di ferro è utile nella successiva fase della precipitazione del fosfato ferrico dopo trattamento con acido cloridrico 5 M.



(A)



(B)

Figura 13. Sezione 1: A) Lisciviazione della polvere catodica con la soluzione di FeCl_3 ; B) Residuo solido ottenuto per filtrazione con vuoto

La resa di lisciviazione del litio è stata pari a 84%, in linea quindi con il risultato ottenuto su scala banco nelle stesse condizioni di temperatura e con lo stesso rapporto molare Fe/Li = 1.1 (cfr. Figura 6). In figura 14 è riportato il flow sheet relativo alla [Sezione 1](#).

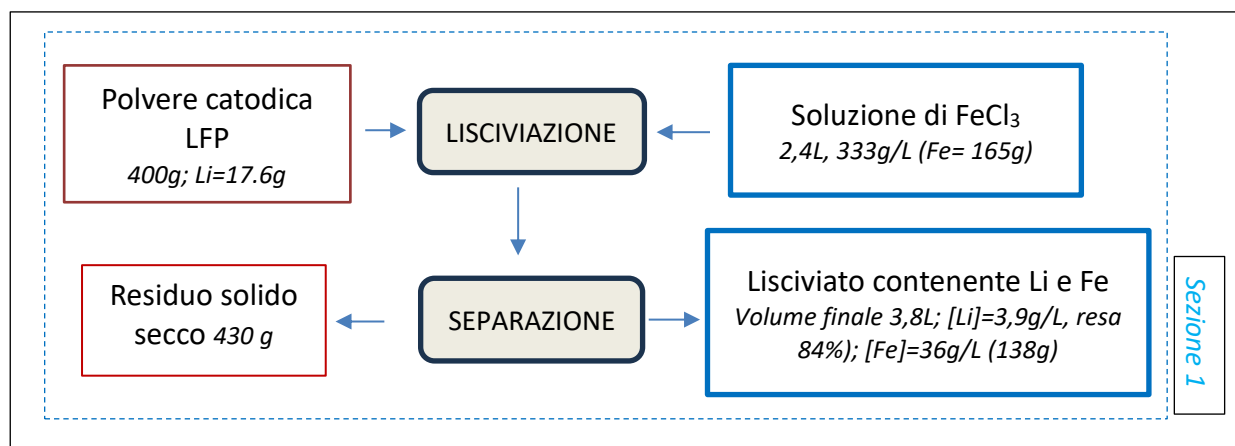


Figura 14. Flow sheet finale della [Sezione 1](#)

11.B.2 Verifica del processo - Sezione 2

In riferimento alla parte del processo descritta nel paragrafo **11.A.2 Sezione 2. Recupero del fosfato ferrico** (Fig 7), 430 grammi di residuo solido proveniente dalla [Sezione 1](#) sono stati introdotti nel reattore, seguiti dall'aggiunta di 2,5 L di HCl 5 M a T ambiente con tempo di contatto di 1 h (Figura 17).

Al termine della reazione, il residuo insolubile costituito da polvere carboniosa è stato separato per filtrazione.

Dopo la bonifica del sistema di reazione, il filtrato (V = 2,2 L) ottenuto con l'operazione sopra riportata è stato posto nel reattore a temperatura ambiente (Figura 15) ed è stato aggiunto NH₄OH al 32% fino a precipitazione quantitativa del fosfato ferrico. Il precipitato che si forma ha consistenza gelatinosa e, per renderlo più fluido per la filtrazione, è stato necessario aggiungere acqua distillata. Al termine della filtrazione si ottiene una torta palabile (Figura 16).

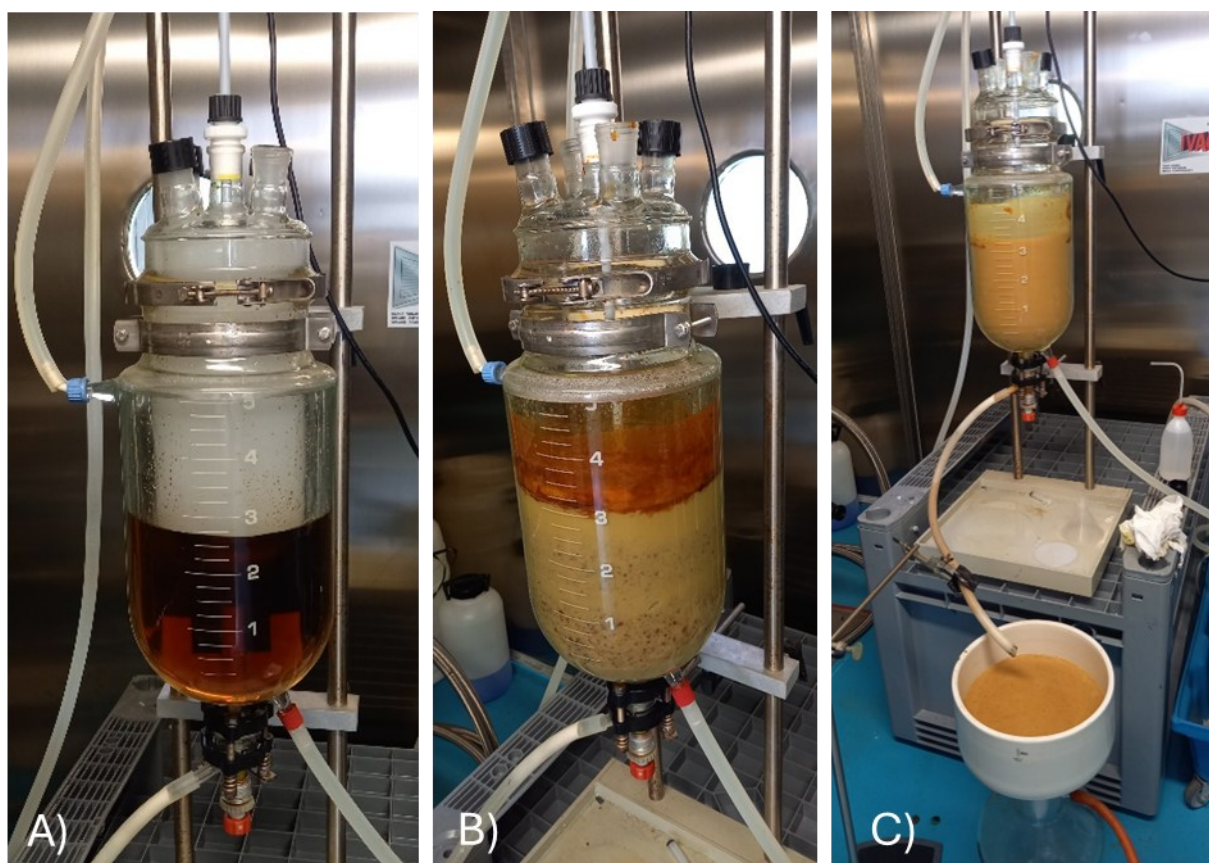


Figura 15: Sezione 2 Precipitazione del fosfato ferrico dal filtrato ottenuto dalla dissoluzione con HCl del residuo solido: A) Filtrato ottenuto dalla dissoluzione con HCl; B) Reazione del filtrato durante l'aggiunta di NH_4OH ; C) Filtrazione del fosfato ferrico al termine della reazione



Figura 16 Precipitato di fosfato ferrico umido ottenuto attraverso le operazioni relative alla Sezione 2. (cfr. Figura 15 C)

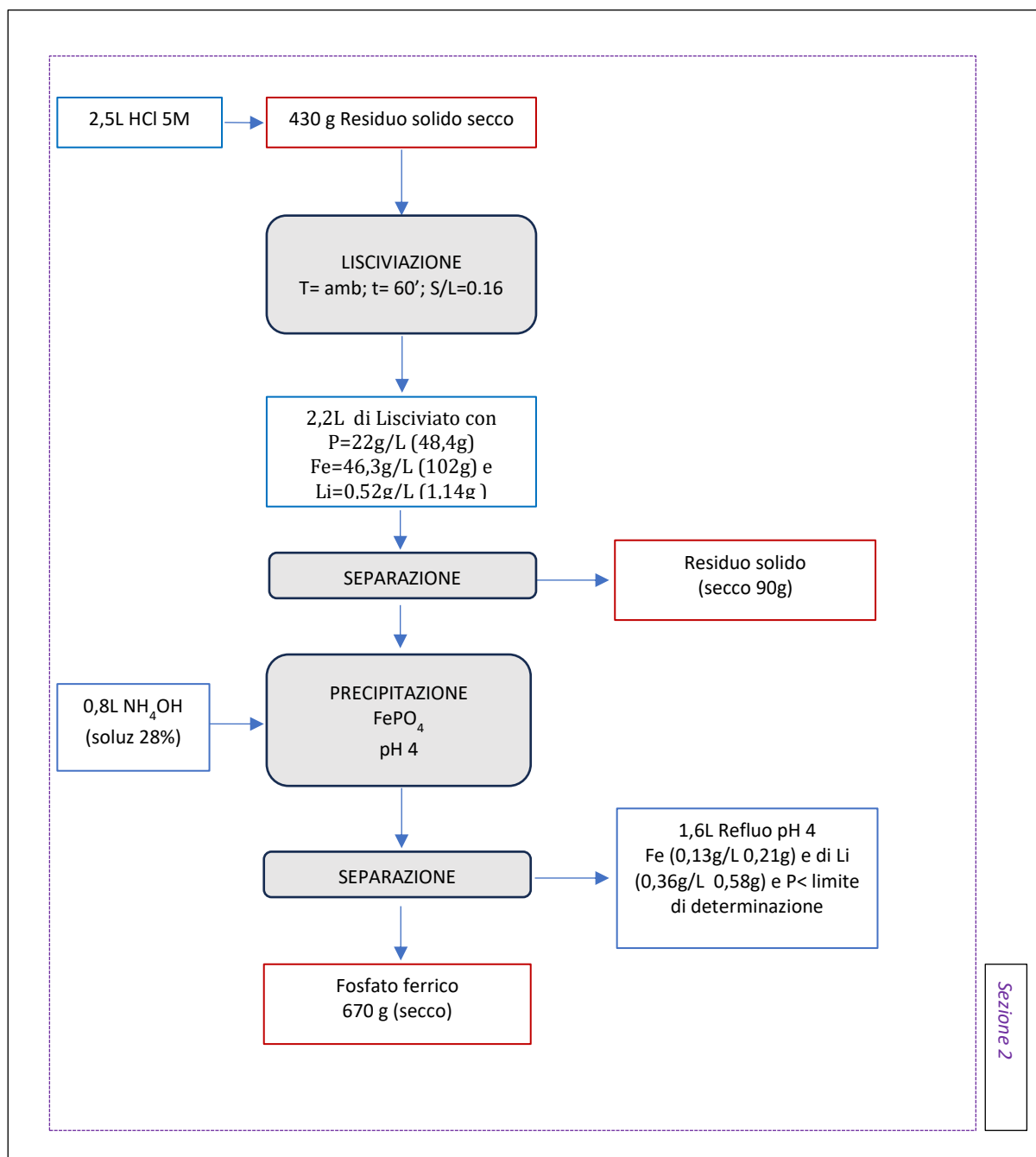


Figura 17. flow sheet della **Sezione 2**

La quantità secca di residuo ottenuto nella reazione di lisciviazione con HCl è pari a circa 90 g, contenente il carbonio e parte della polvere catodica non reagita nelle fasi precedenti. Dopo la precipitazione con idrossido di ammonio, si ottiene invece un precipitato che - portato a secco - ammonta a circa 670 g ed è costituito da fosfato ferrico e da cloruro di ammonio al 50%. Il precipitato può essere facilmente purificato dal cloruro di ammonio tramite lavaggi, come già indicato nel report D.13.

11.B.3 Verifica del processo - Sezione 3

Sezione 3a

Facendo riferimento alla parte del processo descritta nel paragrafo A.1 [Sezione 1](#) (Figura 2), alla soluzione all'interno del reattore contenente litio e ferro in concentrazione pari a 3,9 g/L di litio e 36,5g /L di ferro sono stati aggiunti 1.5 L di idrossido di ammonio e 100 mL di perossido di idrogeno a temperatura ambiente per precipitare il ferro come idrossido (flow sheet di Figura 19). Il perossido di idrogeno è stato aggiunto per assicurarsi che tutto il Fe fosse presente come Fe^{+3} per avere la precipitazione quantitativa dell'idrossido ferrico. Il precipitato ottenuto (Figura 18) è stato separato dalla soluzione (ormai contenente solo il catione litio) mediante filtrazione sottovuoto.

Il precipitato di idrossido ferrico è difficile da gestire in questa maniera, poiché impacca facilmente la torta filtrante rendendo lunga l'operazione di separazione. E' stato dedotto da questa verifica che il sistema più opportuno di separazione è la centrifugazione. Al termine di questa operazione unitaria, il ferro presente in soluzione è stato quantitativamente rimosso impiegando idrossido di ammonio.



Figura 18. Sezione 3a: Rimozione del ferro mediante precipitazione come idrossido

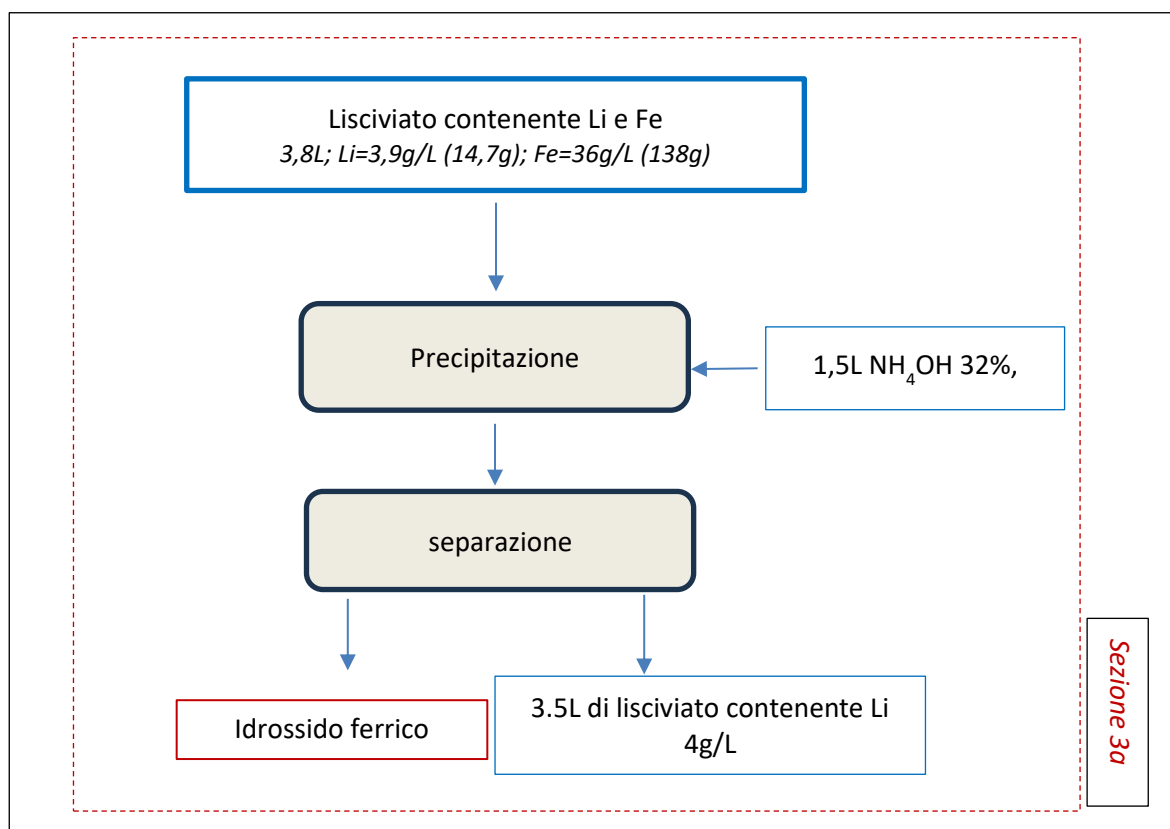


Figura 19. Sezione 3a: flow sheet finale

Sezione 3b

Il lisciviato contenente litio proveniente dalla **Sezione 3a** è stato portata ad una concentrazione di di litio di 9,3 g/L per evaporazione (partendo da una concentrazione di circa 4 g/L) per facilitare la successiva precipitazione di litio carbonato.

Per ottenere la precipitazione, nel reattore contenente il litio viene versata lentamente una soluzione satura di carbonato di sodio fino a leggero eccesso stechiometrico. Ultimata l'aggiunta del carbonato di sodio, viene addizionato l'acetone per osservare la formazione del precipitato. Per ottenere un precipitato facilmente filtrabile si fa avvenire la reazione a caldo per circa 2 ore e infine si separa il sale per filtrazione facendo attenzione che la soluzione rimanga alla temperatura operativa (vedi Figura 20) per evitare la ri-solubilizzazione del carbonato di litio. L'acetone viene recuperato successivamente per distillazione.

Il refluo è costituito da una soluzione acquosa contenente principalmente cloruro di sodio ed il litio residuo non precipitato.

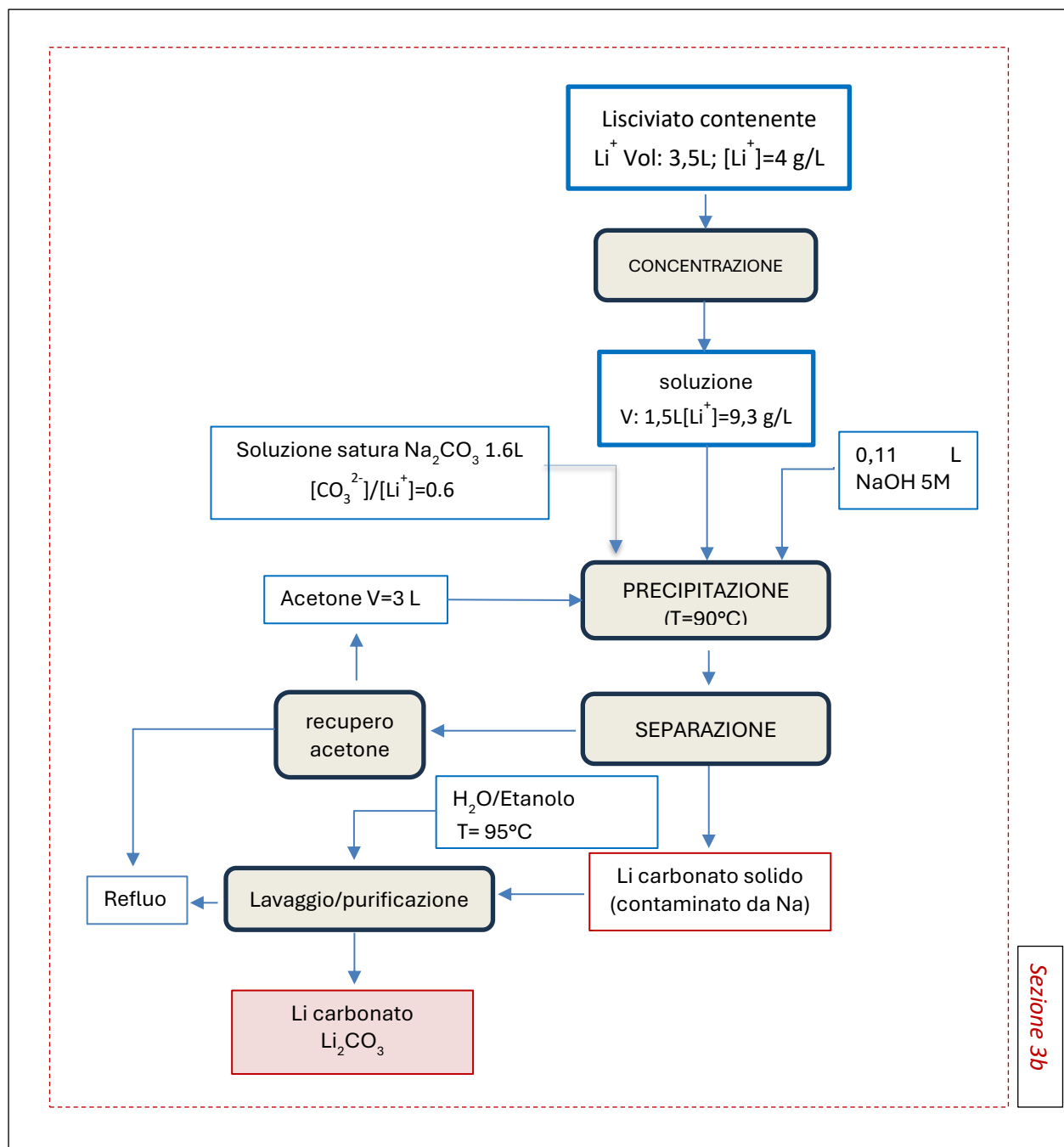
In Figura 21 sono riportate in dettaglio le varie fasi della precipitazione del carbonato di litio.

Le prove condotte sull'impianto pilota hanno dato gli stessi risultati in termini di rese (Li, Fe e P) delle prove su scala laboratorio, a parità di condizioni sperimentali adottate.

Il carbonato di litio così ottenuto (resa globale pari a 65 %) è stato lavato con acqua ed etanolo a caldo per portare la purezza al 75%, con una perdita in litio accettabile (3.5 - 4%). Ripetendo il processo di lavaggio, si può raggiungere la purezza desiderata, ovviamente con maggior dispendio di tempo e reagenti.



Figura 20. Sezione 3b - il recupero del litio: precipitazione e filtrazione



Sezione 3b

Figura 21. Flow sheet della **Sezione 3b**

11C. Conclusioni – Il flowsheet finale

A conclusione di quanto sperimentato e per dare un quadro sinottico, in questo paragrafo viene presentato schematicamente il flow sheet finale (Figura 22), realizzato tenendo in considerazione tutte le sezioni operative finora descritte e commentate. Quest'ultime sono state utilizzate per implementare la banca dati della piattaforma di calcolo prevista nell'ambito del progetto IEMAP.



Report MI21-24/144

11.D Attività complementari: Descrizione preliminare di un impianto dimostrativo per il recupero di materiali contenuti nelle batterie LIBs a fine vita

Per verificare la possibilità di industrializzare la tecnologia sviluppata è stata effettuata un'indagine relativa alla realizzazione di un impianto dimostrativo.

A tale scopo, in collaborazione con una società di ingegneria sono stati individuati gli elementi ed i parametri chiave per realizzare un impianto dimostrativo per il recupero di materiali contenuti nelle batterie LIBs a fine vita.

Per effettuare le valutazioni relative alla scalabilità del processo sono stati esaminati i seguenti contenuti:

- ◇ flow-sheet con bilancio di massa
- ◇ dimensionamento e specifiche di base per ogni apparecchiatura coinvolta nel processo
- ◇ stima del consumo utilities
- ◇ P&ID per le apparecchiature coinvolte nel processo (escluse utilities, stoccaggi esterni e trattamento reflui)
- ◇ ipotesi di lay-out
- ◇ stima budget costi per costruzione impianto
- ◇ cronoprogramma delle lavorazioni

In Figura 23 e Figura 24 vengono riportati i flow-sheet rispettivamente dell'impianto pilota e dell'impianto industriale prodotti in questo studio.

11.D.1 Metodologia

Scopo di questa attività è stato il design di un impianto su scala 100 litri circa propedeutico ad un eventuale scale-up industriale.

Dati iniziali e sviluppo del progetto: partendo dal lavoro svolto da ENEA su scala laboratorio sono stati elaborati i bilanci di massa e i flowsheet sia per impianto su scala pilota che per l'ipotesi di impianto industriale. Si sono dunque sviluppati gli elaborati in allegato. In relazione alla filtrabilità dei precipitati solidi nei vari step di processo, si è ipotizzato di utilizzare la separazione solido/liquido tramite centrifughe. Tale assunto andrà tuttavia riverificato in seguito. Si sono individuate le specifiche di acquisto delle diverse apparecchiature/sezioni di impianto e se ne è sviluppato il relativo P&ID. Trattandosi di processo in fase di sviluppo, si sono ipotizzate operazioni manuali, senza prevedere una automazione spinta delle varie apparecchiature tranne laddove fosse richiesto dagli standard di sicurezza, come ad esempio per l'inertizzazione delle centrifughe. Si è inoltre previsto che le singole apparecchiature siano montate su skid dotati di ruote onde poterle facilmente movimentare. Le utilities sono collegabili agli apparecchi tramite tubazioni flessibili.

Utilities: per semplicità di impianto e tenuto conto che le temperature in gioco lo consentono, si è previsto di utilizzare unicamente acqua fredda e calda oltre ad azoto di inertizzazione e corrente elettrica.

Lay-out e locali: il lay-out ipotizzato permette di spostare agevolmente le apparecchiature all'interno e al di fuori della stanza. La stanza viene mantenuta sotto aspirazione ad uno scrubber ad umido per il trattamento dei vapori di processo e dovrà essere opportunamente climatizzata per il benessere del personale addetto.

Ipotesi impianto industriale: a livello di puro esercizio, si è poi ipotizzato un possibile scale-up industriale su scala 5/10.000 litri, sviluppando anche in questo caso bilanci di massa, P&ID e lay-out.

Investimento: si è calcolato un possibile investimento da doversi sostenere per la costruzione di un impianto pilota. Si fa presente che da tale cifra sono escluse tutte le infrastrutture al di fuori dei limiti di batteria concordati e, in particolare: stoccaggi di reagenti, solventi e reflui, scrubber di abbattimento emissioni gassose, box di stoccaggio bombole azoto, impianti di produzione utilities, etc.

11.D.2 Stima consumo utilities

Si stima di utilizzare solo acqua calda e/o fredda come fluidi ausiliari circolanti nella camicia dei reattori. Non disponendo di dati di eventuale esotermia/endotermia di reazione, si è tenuto conto esclusivamente del riscaldamento/raffreddamento reattori e della rettifica acetone:

- max consumo acqua di raffreddamento/batch: 5.000 Kcal
- max consumo acqua calda/batch: 5.000 Kcal
- consumo acqua calda per rettifica acetone: 10.000 Kcal
- consumo acqua di raffreddamento per condensazione acetone durante la rettifica: 10.000 Kcal
- consumo energia elettrica/batch: 60 KWh

11.D.3 Stima di costo di impianto per recupero del litio

Equipment

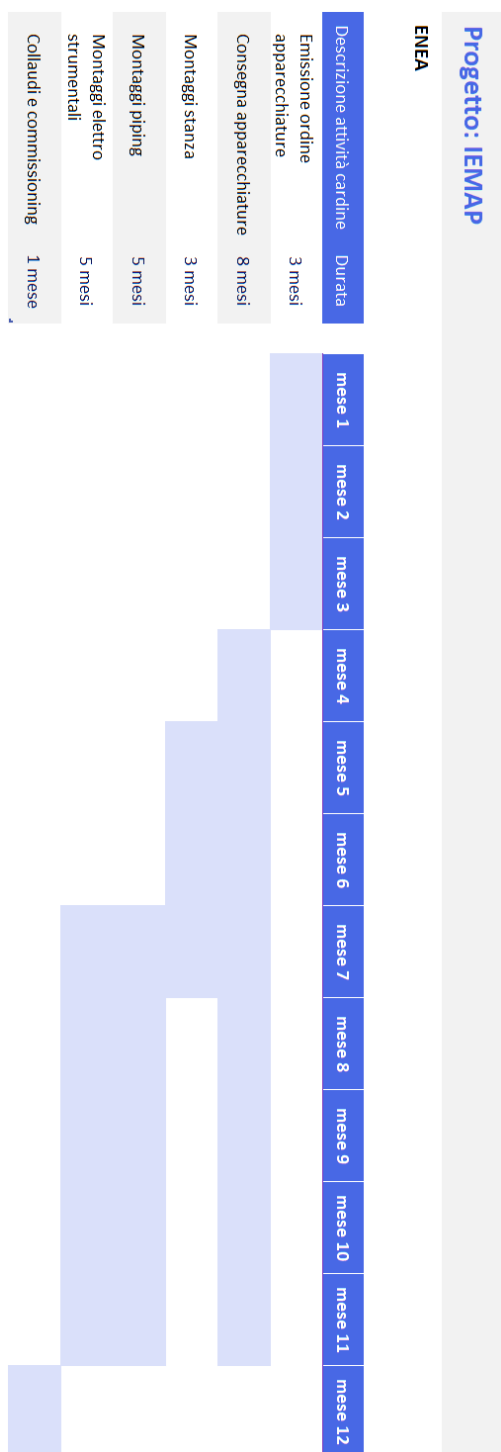
- ◆ n. 3 reattori: euro/cad 65.000 x 3 = euro 195.000
- ◆ n. 1 centrifuga in AISI 316L: euro 150.000
- ◆ n. 1 centrifuga in hastelloy: euro 220.000
- ◆ n. 1 impianto di recupero acetone: euro 100.000

Stanza e installazioni

- ◆ Stanza entro cui collocare gli skid: m² 72,2 x euro/m² 3.000 = euro 216.000
- ◆ Installazione elettrica, meccanica e automazione: euro 150.000
- ◆ Costruzione e materiali per linea di aspirazione: euro 12.000
- ◆ Staffaggi per linea aspirazione: euro 3.000
- ◆ Costruzione e materiali per linee allacciamenti macchinari ad utilities: euro 65.000

TOTALE STIMA DI COSTO PILOTA (escluse utilities e stoccaggi solventi/reagenti): euro 1.111.000.

GANNT



11.D.4 Bilancio di materia per impianto industriale

Polvere catodica LFP (Li = 4,4% w/w = 0,37 kg)	833 kg
FeCl ₃	1000 kg in 5.000 l

Sezione recupero fosfato ferrico

Residuo solido dopo prima lisciviazione	750 kg
NH ₄ OH	1650 l
Residuo solido C	26,7 kg
HCl 5M	3300 l

Sezione recupero Litio Carbonato

NH ₄ OH	3300 l
Idrossido ferrico	400 kg
Soluzione contenente LiCl (contenuto LiCl)	8300 l (220,5 Kg)
Soluzione contenente LiCl dopo concentrazione	2500 l
Na ₂ CO ₃	2250 l
Acetone	3000 l
Soluzione prima della precipitazione	7750 l
Li carbonato resa finale (Ipotesi resa 100%)	391 kg
Li carbonato resa finale (Ipotesi resa 70%)	274 kg

Sezione recupero Acetone

Miscela Acqua/acetone a rettifica	7750 l
Acetone al 3% di Acqua recuperato	3500 l

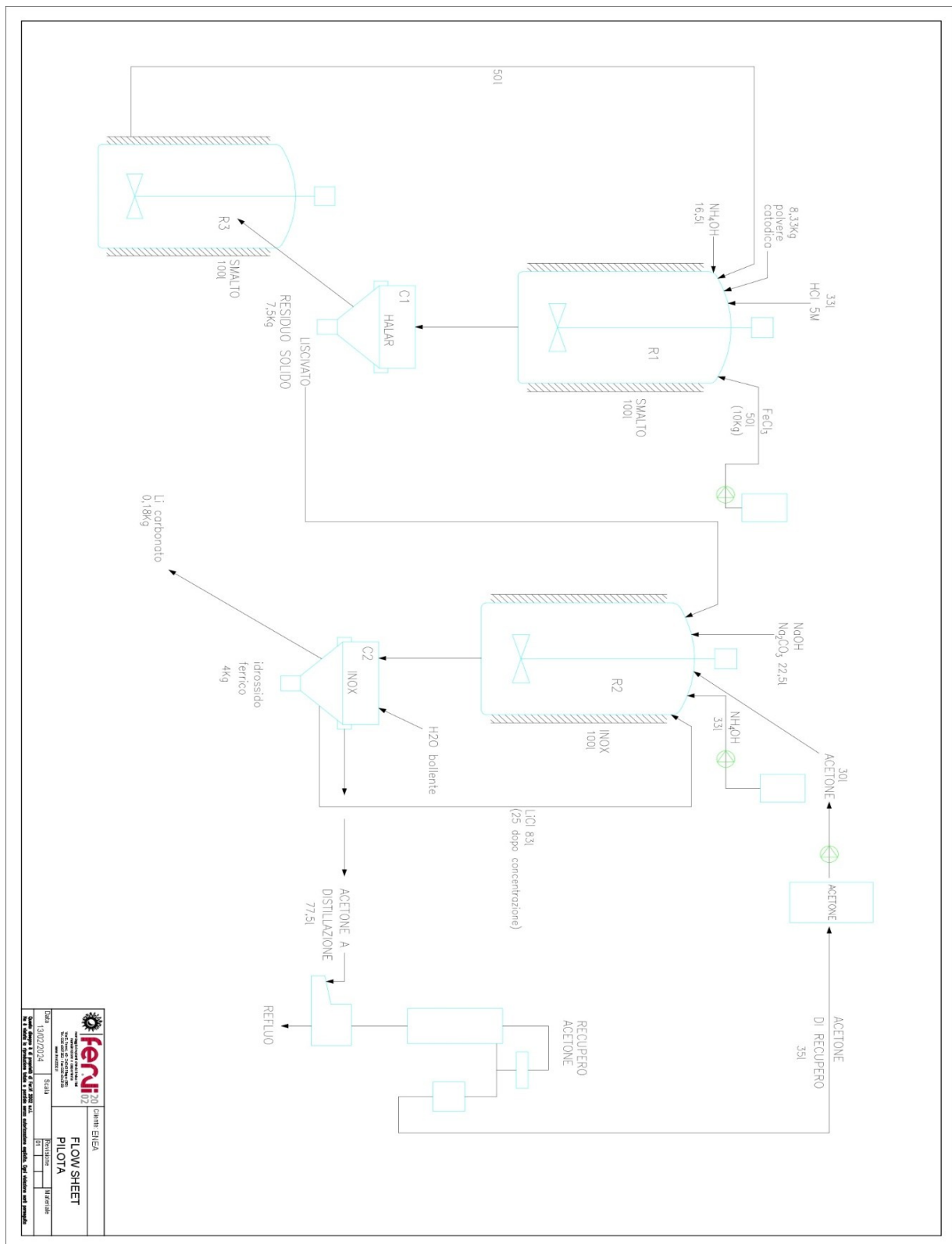


Figura 23. Flow sheet impianto pilota

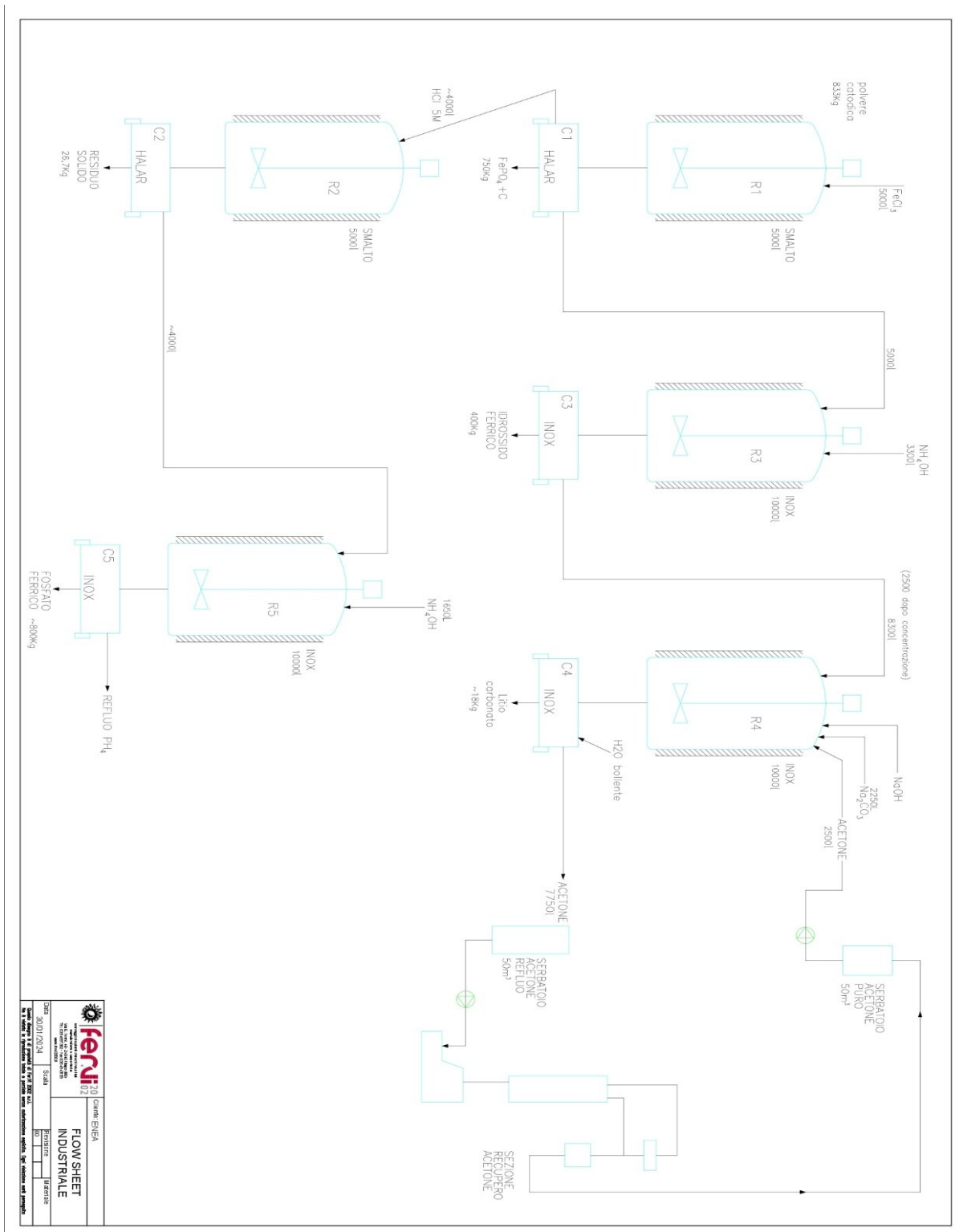


Figura 24. Flow sheet impianto industriale

11.E Bibliografia

- [1]. Niu Y, Peng X., Li J., Zhung Y., Song F., Shi D., Li L., Recovery of Li_2CO_3 and FePO_4 from spent LiFePO_4 by coupling technics of isomorphic substitution leaching and solvent extraction. Chinese Journal of Chemical Engineering 2023, 54, 306–315.
- [2] 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, 6, 13589–13602. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01397>
- [3] Tran T.T., Son S.H., Lee M.S. Recovery of High-Purity Lithium Compounds from the Dust of the Smelting Reduction Process for Spent Lithium-Ion Batteries. Korean J. Met. Mater. 2022, 60 (4), 291-300.
- [4] Nguyen T. T. H. and Lee M.S. Comparison of Li(I) precipitation from the leaching solution of the dust from spent Lithium-ion Batteries treatment between sodium carbonate and ammonium carbonate. Resources Recycling. 2022, 31 (5), 34-41.
- [5] Zhao C., Zhang Y., Cao H., Zheng X., Van Gerven T., Hu Y., Sun Z. Lithium carbonate recovery from lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation. Ultrasonics-Sonochemistry 2019, 52, 484-492
- [6] Kim S.H., Yoon H., Min T., Han B., Lim S., Park J. Carbon dioxide utilization in lithium carbonate precipitation: A short review. Environ. Eng Res. 2024, 29(3), 230553. <https://doi.org/10.4491/eer.2023.553>.
- [7] Xu Z.G. and Su S.Y. Preparation of battery – grade lithium carbonate with lithium-containing desorption solution. Metals 2021, 11, 1490. <https://doi.org/10.3390/met1109149>