

# Un approccio idrometallurgico per il riciclo delle batterie al litio

- 1) Antefatto
- 2) Radiografia di una LiB
- 3) Il processo – Stato dell'arte
- 4) Il processo sviluppato
- 5) Conclusioni

# Correva l'anno 2014

# cobat®



Firma protocollo d'intesa tra COBAT e  
CNR

# Correva l'anno 2014

## Gruppo LAEM@iCCOM





(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property  
Organization

International Bureau



(10) International Publication Number

**WO 2019/150403 A1**

(43) International Publication Date

08 August 2019 (08.08.2019)

(51) International Patent Classification:

C22B 1/00 (2006.01) C22B 3/00 (2006.01)  
C22B 3/44 (2006.01) C22B 26/12 (2006.01)  
C22B 7/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/IT2019/050013

(22) International Filing Date:

22 January 2019 (22.01.2019)

(25) Filing Language:

Italian

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

102018000002175 30 January 2018 (30.01.2018) IT

(71) Applicants: **COBAT, CONSORZIO NAZIONALE  
RACCOLTA E RICICLO** [IT/IT]; VIA VICENZA, 29,

00185 Roma (IT). **CONSIGLIO NAZIONALE DELLE  
RICERCHE** [IT/IT]; PIAZZALE ALDO MORO, 7, 00185  
Roma (IT).

(72) Inventors: **VIZZA, Francesco**; Via Agostino Ciarpagli-  
ni 5, 50141 Firenze (FI) (IT). **HAMISH, Andrew Miller**;  
Via del Chiesino 12, 50143 Firenze (FI) (IT). **FOLLIERO,**  
**Maria Gelsomina**; Via giardini 80, 70024 Gravina In  
Puglia (BA) (IT). **MARCHIONNI, Andrea**; Via delle  
Lame 13 - 51031, 51031 Agliana (PT) (IT). **FILIPPI,**  
**Jonathan**; Via Verbano 14, 59100 Prato (PO) (IT).

(74) Agent: **SANTI, Filippo** et al.; c/o Barzanò & Zanardo Ro-  
ma S.p.A., Via Piemonte 26, 00187 Roma (IT).

(81) Designated States (*unless otherwise indicated, for every  
kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: HYDROMETALLURGICAL PROCESS FOR THE TREATMENT OF LITHIUM BATTERIES AND RECOVERY OF THE METALS CONTAINED THEREIN

Correva l'anno  
2014

**SORRY !**

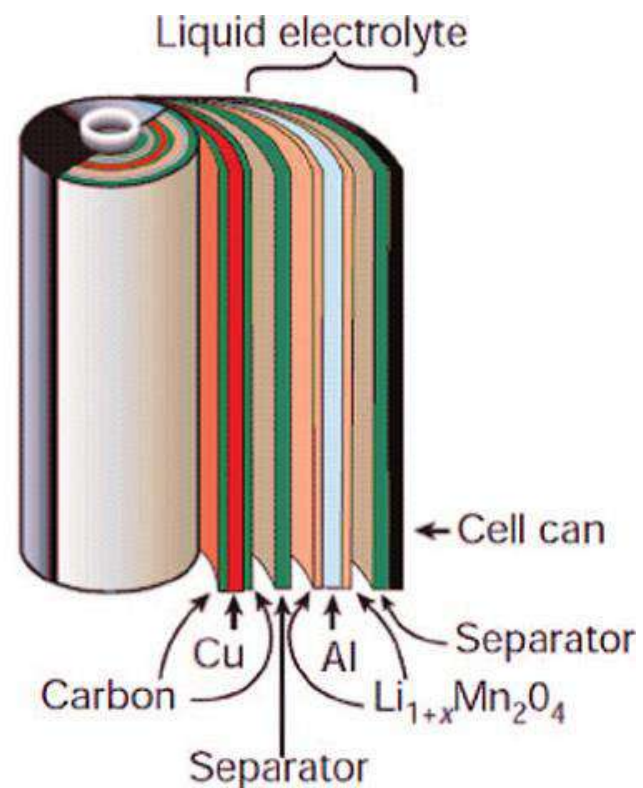
**WE'RE UNDER CONSTRUCTION**



# Radiografia di una LIB



3.8V  
1.5 Ah



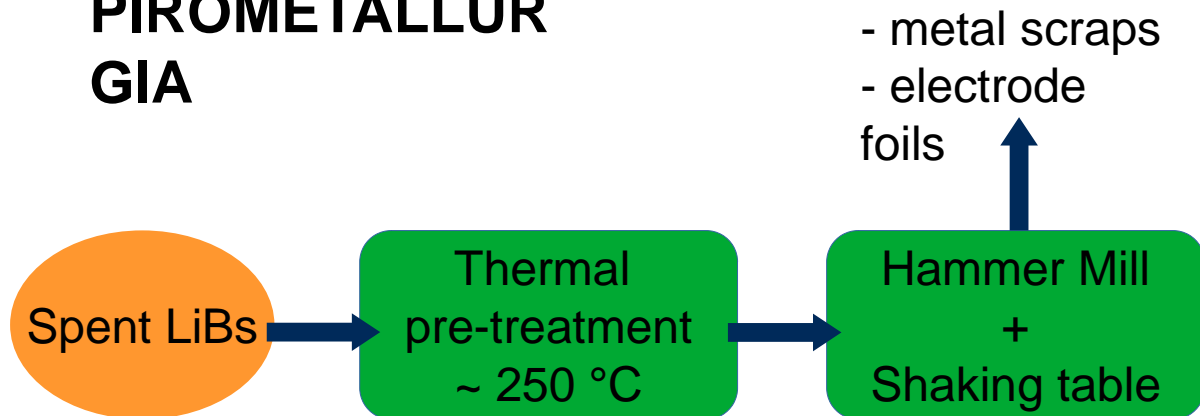
# Radiografia di una LIB



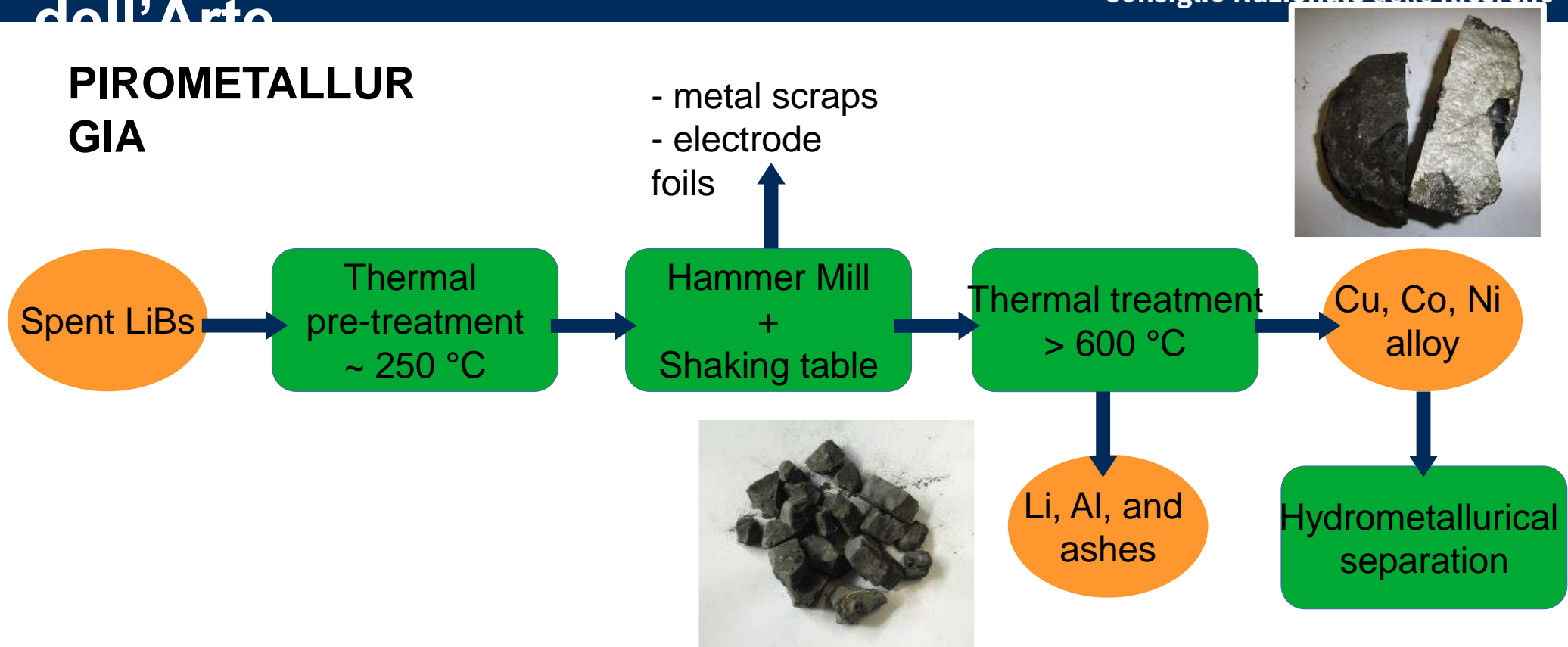


PROBLEMA	SOLUZIONE
Presenza di una carica residua nelle LiB	<ul style="list-style-type: none"><li>- Eliminazione di BMS</li><li>- Metodo di scarica su grande scala</li></ul>
Apertura degli scafi	Sistema di macinazione, frantumazione e vagliatura automatico
Composizione varia del materiale catodico	Processo flessibile e facilmente adattabile alle condizioni

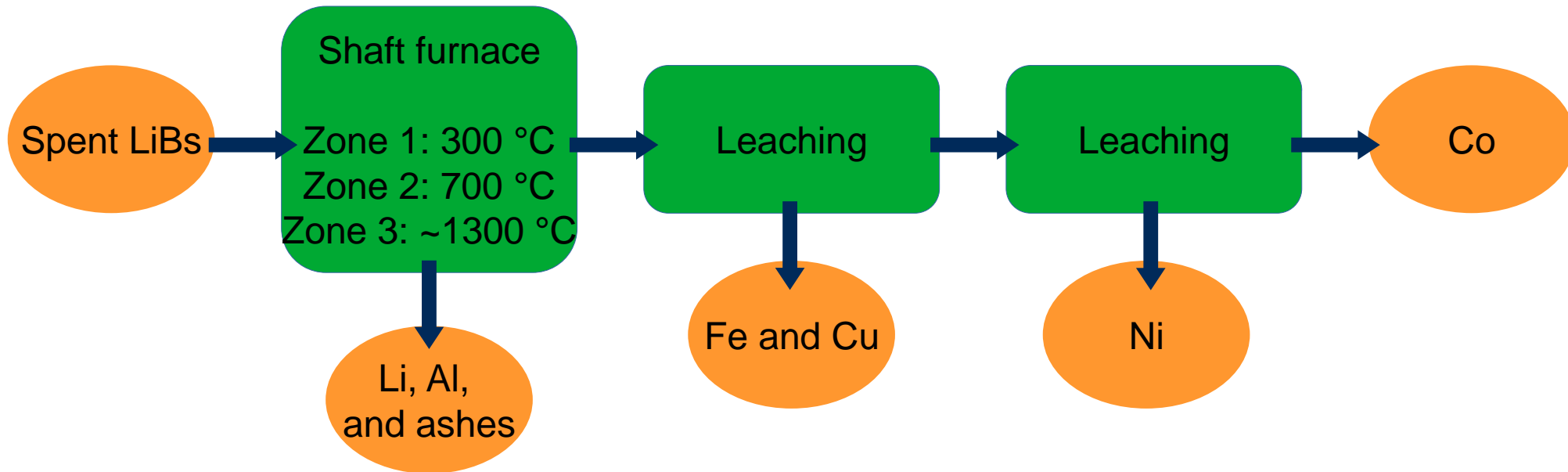
## PIROMETALLUR GIA



## PIROMETALLUR GIA



## PIROMETALLURGIA : processo Umicore Valéas™





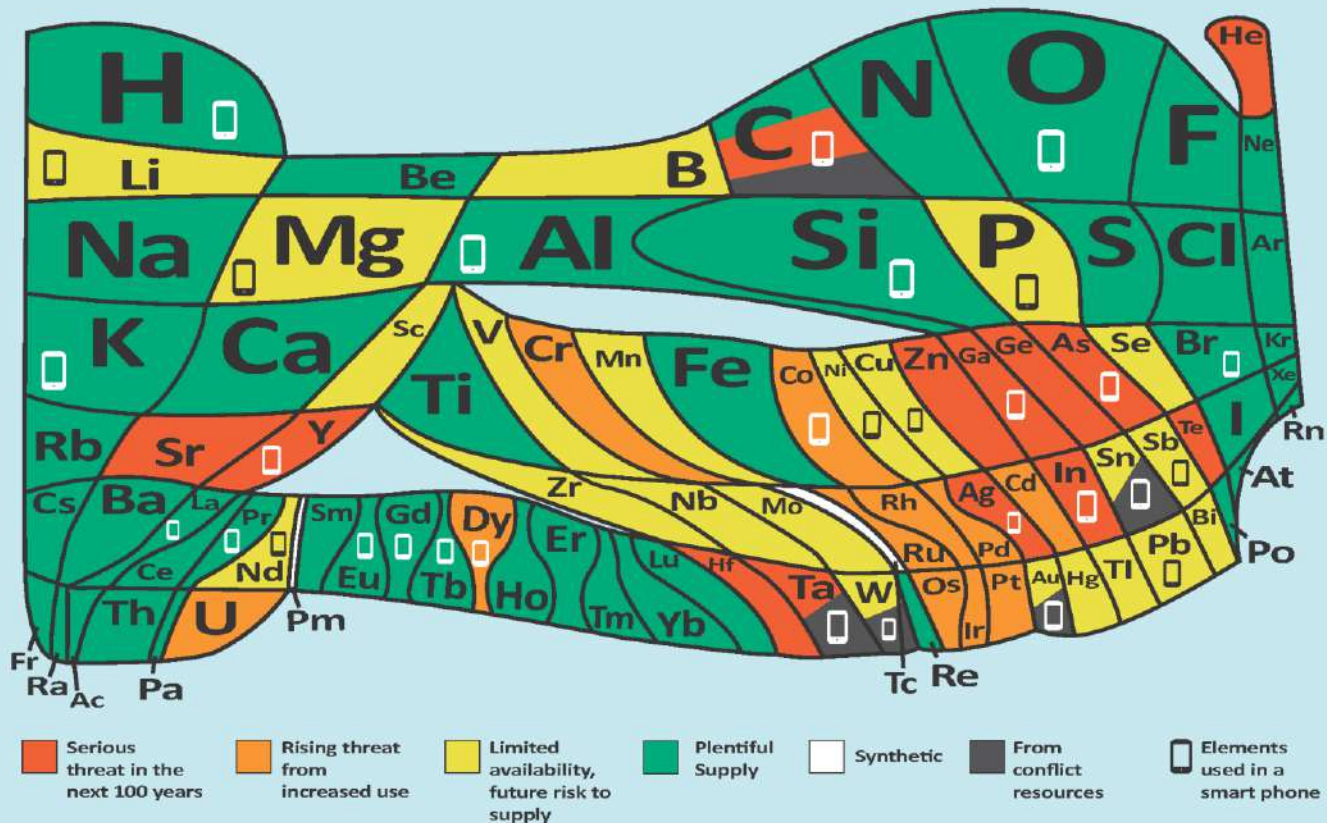
## PIROMETALLUR

### GIA

- Facile messa in sicurezza e smantellamento delle batterie.
- Alta richiesta energetica (temperature fino a 1400 °C).
- Trattamento dei gas prodotti dalla decomposizione di plastiche ed elettronica (CO, HF, ecc).
- Recupero di Co, Ni e Cu in lega e loro separazione con tecniche idrometallurgiche.
- Recupero del Li principalmente come  **$\text{LiAlO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$**  (usato come collante per l'edilizia).

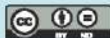
# The 90 natural elements that make up everything

*How much is there? Is that enough? Is it sustainable?*

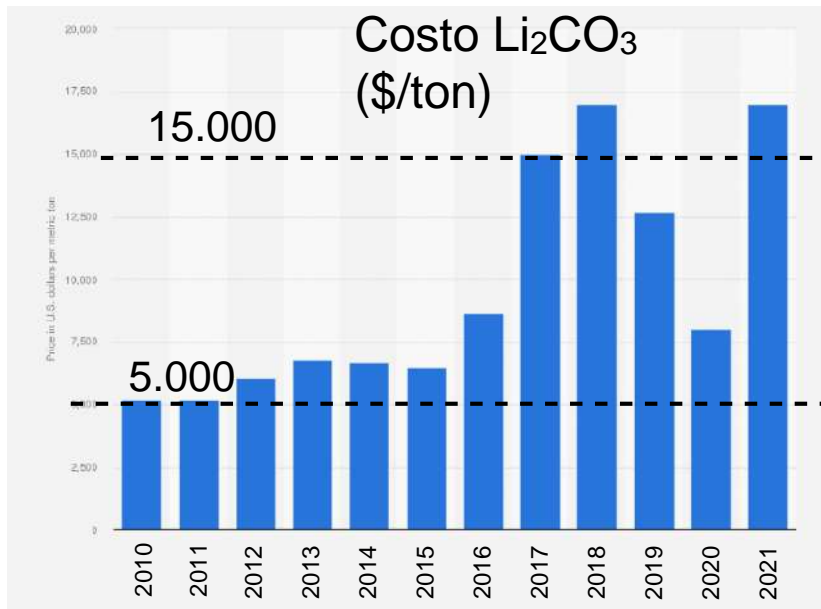


Inspired by WF Sheehan's 'A Periodic Table with Emphasis' published in Chemistry, 1976, 49, 17-18'

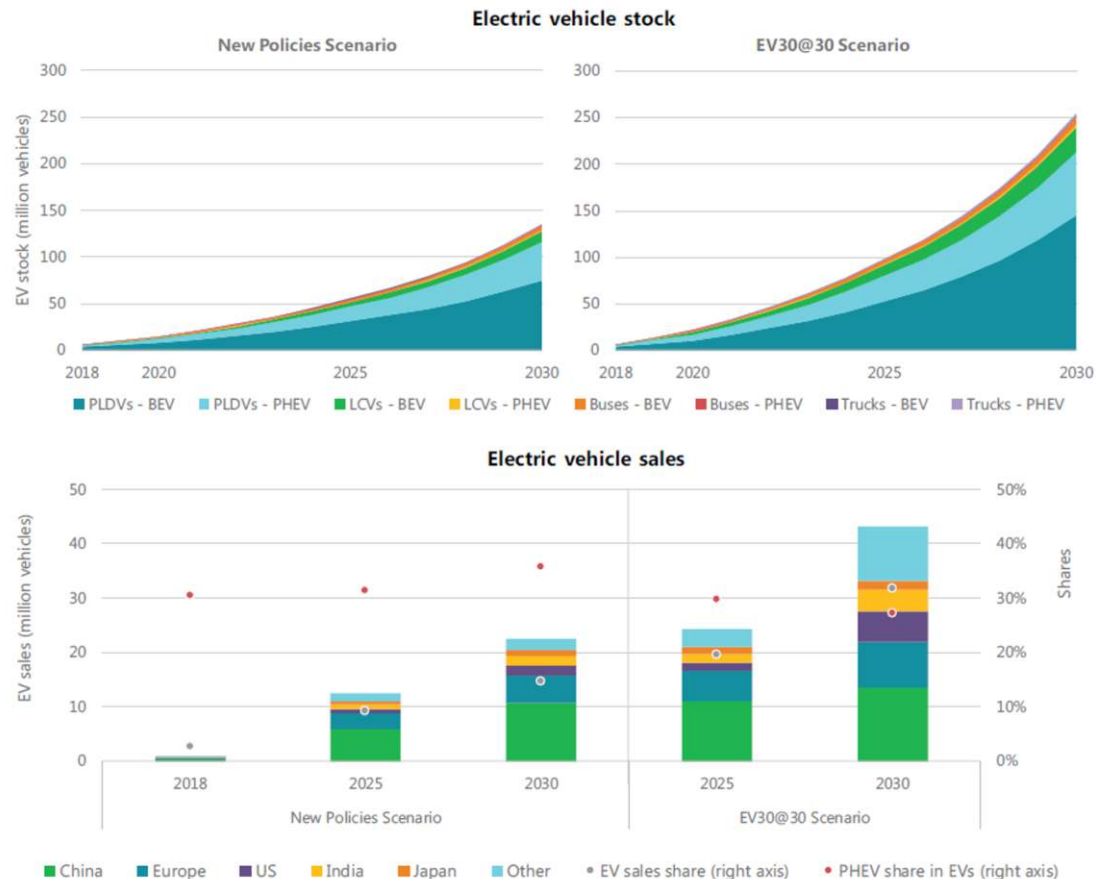
Read more and play the video game <http://bit.ly/euchems-pt>



# Stato dell'Arte



Le riserve di Li (~81Mt) potrebbero durare qualche secolo all'attuale tasso di utilizzo, ma solo poche decine di anni (40-50) considerando la crescita aspettata per elettrificare i veicoli.



PLDV = passenger light-duty vehicle; LCV = light commercial vehicles; BEV = battery EV; PHEV = plug-in hybrid EV

# Il processo sviluppato

Scarica e  
smantellament  
o

Distacco  
materiali attivi

Lisciviazione  
con acidi

Recupero del Li

Separazione  
altri metalli

È necessario un processo idrometallurgico per recuperare il Li.



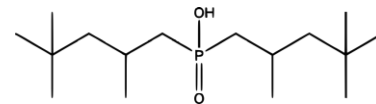
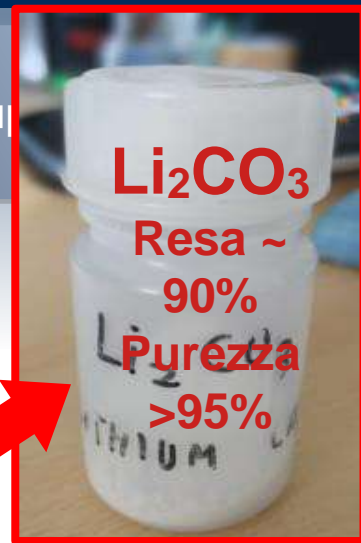
# Il processo sviluppato



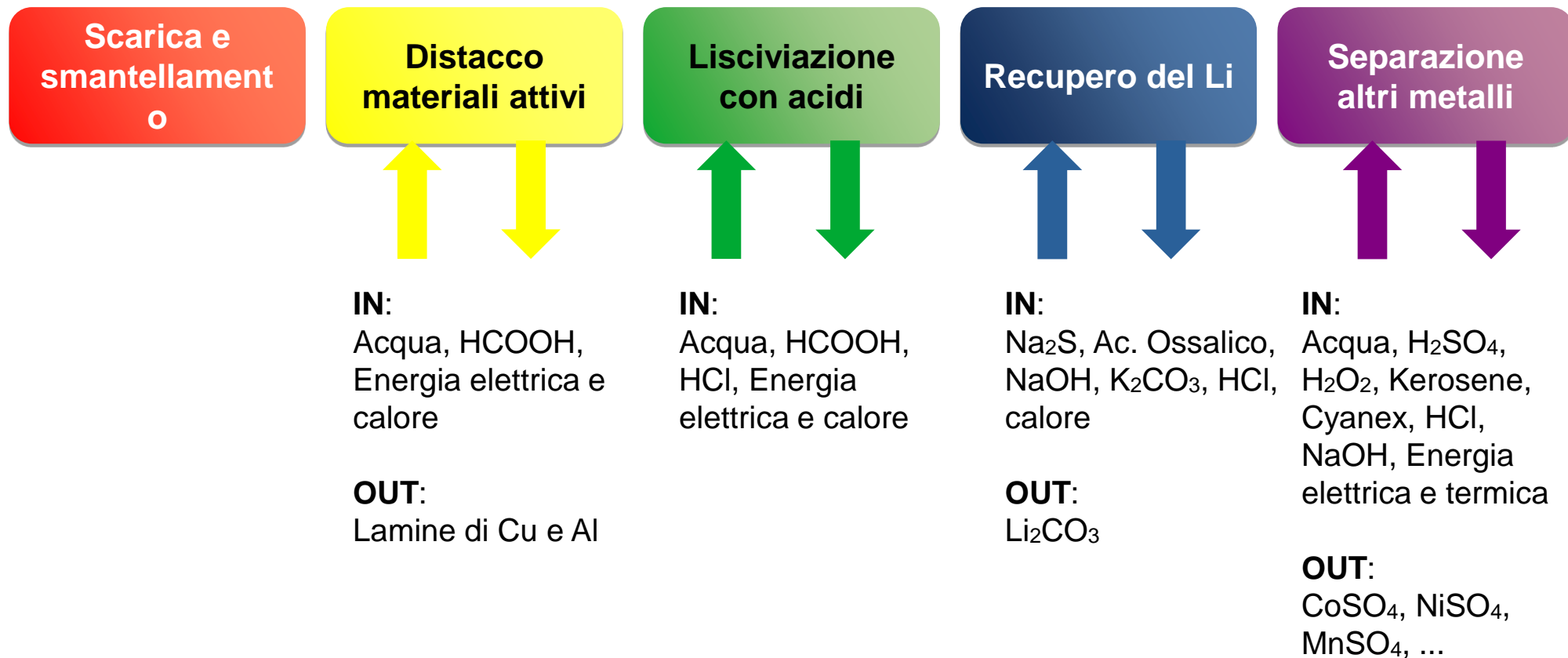
one  
di

Recup

eparazione  
altri metalli



# Il processo sviluppato



## IDROMETALLURGIA

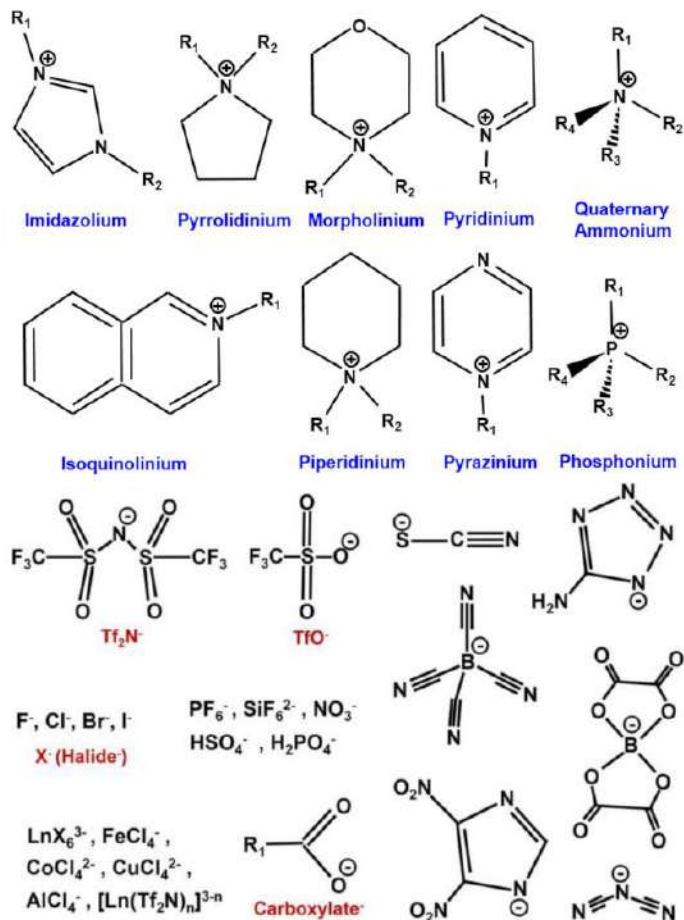
- Bassa richiesta energetica (temperature inferiori a 80°C, ma alti volumi di acqua o solventi organici).
- Tecnologia già utilizzata per la purificazione dei materiali ottenuti da miniera.
- Difficoltà di separazione e purificazione per miscele con molti componenti.
- Costo degli agenti leganti ed estraenti.
- **Recupero virtuoso del Li** in una forma utile al ciclo produttivo delle batterie.

## **METODI INNOVATIVI DI SEPARAZIONE**

- 1) Liquidi ionici**
- 2) Deep Eutectic Solvents (DES)**
- 3) Ion Imprinted Polymers (IIP)**



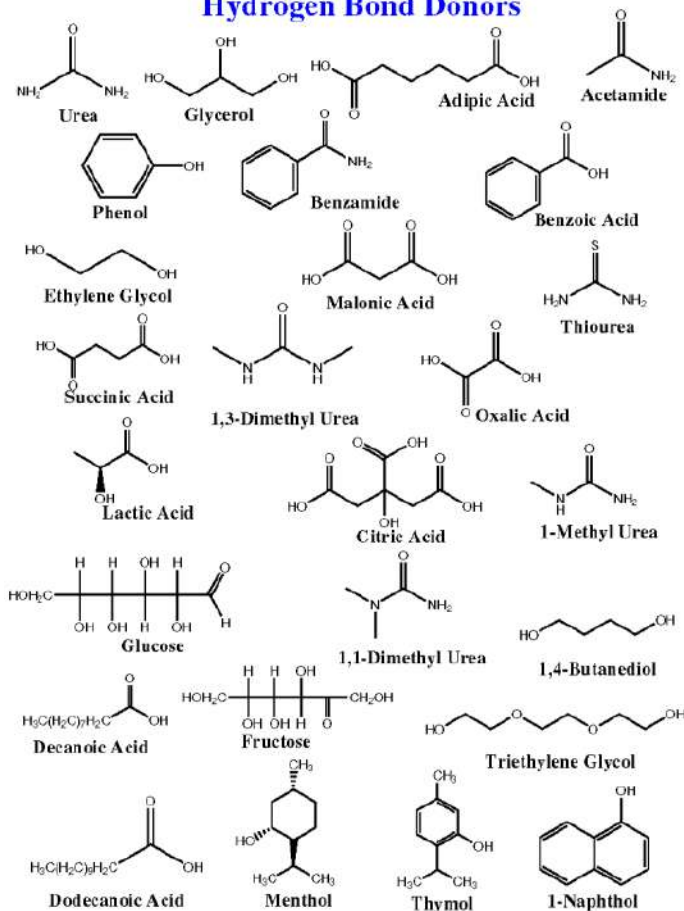
# Liquidi Ionici



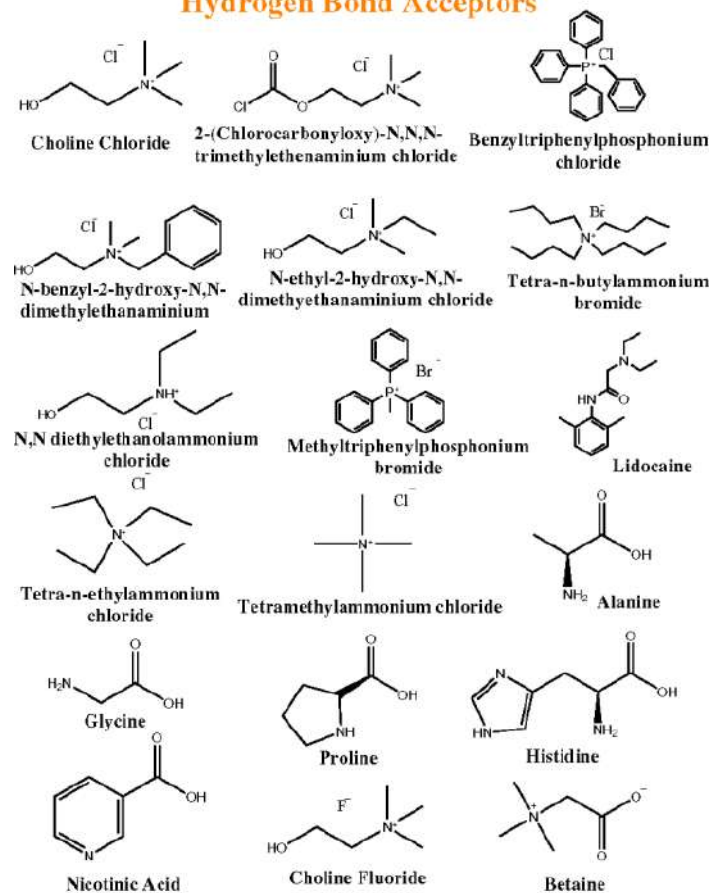
Property	Organic Solvents	Ionic Liquids
Number of solvents	>1000	>1,000,000
Applicability	Single function-	Multifunction
Catalytic ability	Rare	Common and tunable
Chirality	Rare	Common and tunable
Vapor pressure	Obeys the Clausius-Clapeyron Equation	Negligible under normal conditions
Flammability	Usually flammable	Usually nonflammable
Solvation	Weakly solvating	Strongly solvating
Tunability	Limited range of solvents available	Unlimited range means 'designer solvents'
Polarity	Conventional polarity concepts apply	Polarity concept questionable
Cost	Normally inexpensive	2 to 100 times the cost of organic solvents
Recyclability	Green imperative	Economic imperative
Viscosity/cP	0.2–100	22–40,000
Density/g cm <sup>-3</sup>	0.6–1.7	0.8–3.3
Refractive index	1.3–1.6	1.5–2.2

# Deep Eutectic Solvents

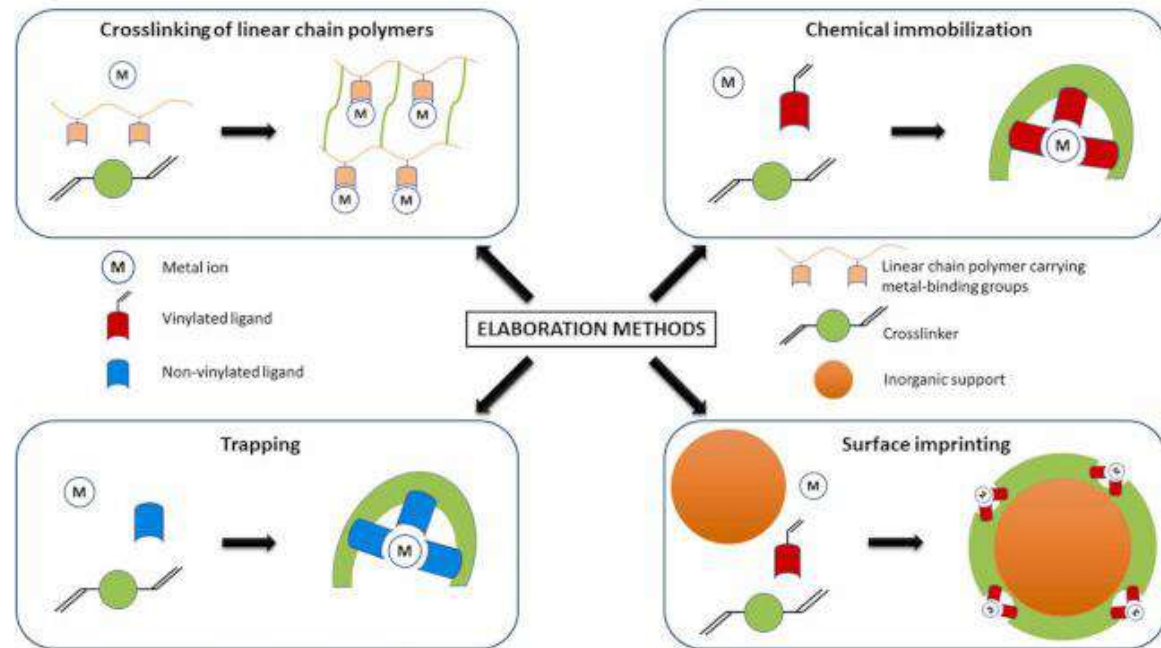
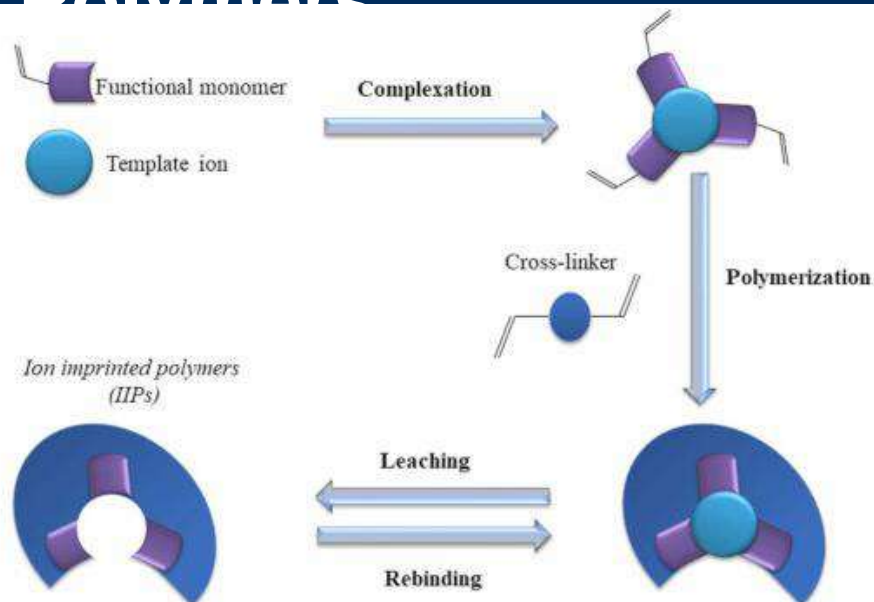
## Hydrogen Bond Donors



## Hydrogen Bond Acceptors



# Ion Imprinted Polymers



- 1) Positiva esperienza di collaborazione tra privati e ricerca pubblica.
- 2) È stato individuato e brevettato (WO 2019/150403 A1) un processo completamente idrometallurgico per il recupero di Li e altri metalli dalle LiBs.
- 3) Il processo soddisfa i criteri di sostenibilità economica e ambientale.
- 4) Sono stati individuati possibili miglioramenti per la fase di separazione dei metalli.



Grazie per  
l'attenzione