

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e
dei Processi Sostenibili



**Politecnico
di Torino**

Tesi di Laurea Magistrale

Riciclo delle batterie esauste: studio e analisi del processo di precipitazione dell'idrossido di cobalto

Relatore

Prof. Daniele MARCHISIO

Supervisore

Dott. Andrea QUERIO

Candidato

Jacopo GRANDIS

Marzo 2025

Sommario

Negli ultimi decenni, l'interesse nelle batterie a ioni litio è cresciuto in maniera esponenziale a causa delle innumerevoli applicazioni nelle quali possono essere impiegate. Le eccezionali proprietà di tali batterie, come alta densità energetica, stabilità termica e ottima sicurezza, unite alla volontà di intraprendere la strada della transizione energetica, hanno portato ad un vertiginoso aumento della domanda a livello globale. Tuttavia, questo incremento dell'utilizzo delle batterie comporta diverse problematiche che devono essere prese in considerazione. Tra le principali criticità, alcune delle più significative sono la scarsa disponibilità di materie prime e le considerevoli quantità di batterie esauste che sono previste nei prossimi anni. È noto, infatti, che i metalli impiegati come materiale attivo dei catodi, come il cobalto, sono risorse limitate e oggetto di forti tensioni geopolitiche a livello internazionale. Per queste ragioni, è necessario sviluppare dei processi di riciclo delle batterie e di recupero selettivo dei metalli. Tra le diverse tipologie, uno dei metodi più utilizzati è il processo idrometallurgico, il quale prevede una serie di lavorazioni per trattare gli elettrodi e trasformarli in una polvere, definita "*black mass*". Questa viene successivamente dissolta in una soluzione, dalla quale si ottengono gli idrossidi metallici attraverso un processo di precipitazione selettiva. In questo elaborato verrà trattato il recupero del Cobalto proveniente da una "*black mass*" di una batteria "LCO" sfruttando la precipitazione dell'idrossido di cobalto in ambiente basico. Nella prima parte, verranno descritte le attuali tecnologie sfruttate per il processo di recupero, con un approfondimento sul processo idrometallurgico e sul ruolo dell'operazione di "*leaching*". In secondo luogo, invece, verranno esaminati i diversi fenomeni che avvengono durante il processo e i meccanismi che si instaurano, specificando i diversi fattori che influenzano la cristallizzazione. Nella parte sperimentale, verrà presentata la metodologia adottata nell'esecuzione delle prove di laboratorio, descrivendone nel dettaglio la procedura e le condizioni operative. In conclusione, verranno confrontati, analizzati e presentati i risultati ottenuti.

ENGLISH VERSION

In recent decades, interest in lithium-ion batteries has grown exponentially, due to the several applications in which they can be employed. The outstanding properties of these batteries, such as high energy density, thermal stability and great stability, together with the willingness to embark on the path of the energy transition, led to a sharp increase of the global demand. However, the widespread use of batteries poses several challenges that must be addressed. Among the most significant issues, there are the limited availability of raw materials and the large quantities of end-of-life batteries expected in the coming years. It is well known that the metals used to produce cathode active materials, such as Cobalt, are limited resources and are a key focus of intense worldwide geopolitical tensions. For these reasons, it is crucial to develop battery recycling processes and selective metal recovery methods. Among the various recycling techniques, one of the most widely used is the hydrometallurgical process, which involves a series of steps to treat the electrodes and transform them into a powder known as "black mass". This powder is then dissolved in a solution, which is further processed to achieve the selective precipitation of metal hydroxides. This study focuses on the recovery of Cobalt from the black mass of an LCO (Lithium Cobalt Oxide) battery, employing the precipitation of Cobalt hydroxide in a basic environment. The first section will provide an overview of the current technologies used for metal recovery, with a detailed analysis of the hydrometallurgical process and the role of the leaching operation. Next, the study will examine the different phenomena occurring during the process, the underlying mechanisms, and the key factors which affect the crystallization. In the experimental section, the methodology followed to perform the tests will be presented, including a detailed description of the procedure and operating conditions. Finally, the obtained results will be analyzed, compared and discussed.

Indice

Elenco delle tabelle	X
Elenco delle figure	XII
1 Introduzione	1
2 Stato dell'arte	7
2.1 Pretrattamenti	8
2.1.1 Scaricamennto delle batterie	8
2.1.2 Pre-trattamenti meccanici	8
2.1.3 Pre-trattamenti termici	9
2.2 Riciclo diretto attraverso shock termico (a secco)	9
2.3 Idrometallurgico	10
2.3.1 Reazione di precipitazione e di cristallizzazione	10
2.3.2 Estrazione con solvente	11
2.4 Pirometallurgico	11
2.5 Bioleaching	13
3 Fondamenti teorici del processo	15
3.1 Introduzione al processo utilizzato	16
3.2 Separazione del collettore del materiale del catodo	16
3.3 Lisciviazione	17
3.3.1 Lisciviazione con acidi inorganici	18
3.3.2 Lisciviazione con acidi organici	19
3.3.3 " <i>Ammonia leaching</i> "	20
3.4 Sovrasaturazione	20
3.5 Nucleazione	23
3.5.1 Nucleazione omogenea	25
3.5.2 Nucleazione eterogena	27
3.6 Crescita molecolare	29
3.7 Maturazione di Ostwald	31

3.8	Altri fattori influenzanti il processo	32
3.8.1	pH	32
3.8.2	Ruolo ammoniaca come reagente precipitante	34
3.8.3	Effetto dei perossidi nella lisciviazione	35
3.8.4	Ruolo della temperatura e del tempo di reazione	36
3.8.5	Velocità di miscelazione	36
3.8.6	Tempo di invecchiamento	37
4	Metodo Sperimentale	39
4.1	Procedimento operativo	40
4.2	Descrizione apparecchiature utilizzate	41
4.2.1	Reattore "vortex"	41
4.2.2	Misurazione di distribuzione granulometrica con <i>light-scattering</i> statico: Coulter LS32	43
4.3	Variabili studiate e influenza all'interno del processo	43
4.3.1	Natura della soluzione di cobalto	43
4.3.2	Presenza del miscelamento	44
4.3.3	Portata di alimentazione e quindi velocità di miscelazione	44
4.3.4	Concentrazione del cobalto all'interno della soluzione campione	45
4.3.5	Concentrazione dell'ammoniaca	45
4.4	Riassunto prove effettuate	46
4.5	Esempio di raccolta dati di una delle prove effettuate	47
5	Analisi dei risultati	49
5.1	Rappresentazione andamenti del " d_{10} ", " d_{50} ", " d_{90} "	51
5.2	Effetto della natura della soluzione di cobalto	54
5.3	Effetto dell'agitazione	55
5.4	Effetto della portata in ingresso	58
5.5	Effetto della concentrazione di cobalto	60
5.6	Effetto della concentrazione di ammoniaca	62
5.7	Analisi XRD	64
6	Conclusioni	67
A	Prove di PSD e parametri caratteristici	69
A.1	Portata 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	69
A.1.1	"Leachate", "no agitazione", portata 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	69
A.1.2	"Leachate", "con agitazione", portata 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	70
A.1.3	"Pure", "no agitazione", portata 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	71

A.1.4	"Pure", "con agitazione", portata 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	72
A.2	Portata 100 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	73
A.2.1	"Leachate", "no agitazione", portata 100 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	73
A.2.2	"Leachate", "con agitazione", portata 100 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	74
A.2.3	"Pure", "no agitazione", portata 100 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	75
A.2.4	"Pure", "con agitazione", portata 100 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	76
A.3	Portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	77
A.3.1	"Leachate", "no agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	77
A.3.2	"Leachate", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	78
A.3.3	"Pure", "no agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	79
A.3.4	"Pure", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M	80
A.4	Portata 150 mL/min, [Co]=0,05 M, [NH ₃]=0,05 M	81
A.4.1	"Leachate", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,05 M, [NH ₃]=0,05 M	82
A.4.2	"Pure", "no agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,05 M, [NH ₃]=0,05 M	83
A.4.3	"Pure", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,05 M, [NH ₃]=0,05 M	84
A.5	Portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,075 M	85
A.5.1	"Leachate", "no agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,075 M	85
A.5.2	"Leachate", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,075 M	86
A.5.3	"Pure", "no agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,075 M	87
A.5.4	"Pure", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,075 M	88
A.6	Portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,30 M	89
A.6.1	"Leachate", "no agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,30 M	89
A.6.2	"Leachate", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,30 M	90

A.6.3	"Pure", "no agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,30 M	91
A.6.4	"Pure", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,30 M	92
Bibliografia		95

Elenco delle tabelle

3.1	Classificazione dello stato di ossidazione del metallo all'interno dell'idrossido, formula molecolare dell'idrossido, pH a cui precipita l'idrossido metallico e costante di solubilità a temperatura ambiente	34
4.1	composizione soluzione proveniente da processo di recupero delle batterie	39
4.2	tempi di residenza relativi alle diverse portate utilizzate nelle prove sperimentali.	45
4.3	riassunto delle prove effettuate.	46
4.4	andamento dei parametri caratteristici nel tempo.	47
5.1	rappresentazione condizioni delle prove eseguite.	51
5.2	rappresentazione condizioni delle prove eseguite.	54
5.3	rappresentazione condizioni delle prove eseguite.	56
5.4	rappresentazione condizioni delle prove eseguite.	59
5.5	rappresentazione condizioni delle prove eseguite.	61
5.6	rappresentazione condizioni delle prove eseguite.	62
5.7	rappresentazione condizioni delle prove eseguite.	65

Elenco delle figure

3.1	Rappresentazione delle zone stabile, metastabile e labile	21
3.2	Rappresentazione grafica della curve di solubilità, della curva di concentrazione minima di nucleazione e della curva di nucleazione	23
3.3	Rappresentazione grafica della "storia di cristallizzazione" di un generico processo	24
3.4	Andamento dell'energia libera di Gibbs (ΔG) al variare del raggio dei nuclei.	26
3.5	Raffigurazione dell'angolo di contatto (θ) tra superficie solida e superficie del liquido	28
3.6	Schematizzazione del meccanismo di incorporazione	30
3.7	Andamento della <i>Particle Size Distribution</i> al variare della velocità di miscelazione	37
4.1	Rappresentazione del miscelatore vortex.	42
4.2	Andamento PSD al variare del tempo.	47
4.3	Rappresentazione grafica dell'andamento dei parametri caratteristici nel tempo.	48
5.1	Andamento dei parametri " d_{10} ", " d_{50} ", " d_{90} " nel tempo per una soluzione proveniente da un processo di lisciviazione, senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, $[Co]=0,15$ M, $[NH_3]=0,15$ M.	52
5.2	Andamento dei parametri " d_{10} ", " d_{50} ", " d_{90} " nel tempo per una soluzione proveniente da un processo di lisciviazione, con l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, $[Co]=0,15$ M, $[NH_3]=0,15$ M.	52
5.3	Andamento dei parametri " d_{10} ", " d_{50} ", " d_{90} " nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto, senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, $[Co]=0,15$ M, $[NH_3]=0,15$ M.	53

5.4	Andamento dei parametri "d ₁₀ ", "d ₅₀ ", "d ₉₀ " nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto, con l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M.	53
5.5	Andamento del parametro "d ₅₀ " nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto e per una soluzione proveniente da un processo di lisciviazione, senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,30 M.	54
5.6	Andamento del parametro "d ₅₀ " nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto e per una soluzione proveniente da un processo di lisciviazione, con l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,30 M.	55
5.7	Andamento del parametro "d ₅₀ " nel tempo per una soluzione proveniente da un processo di lisciviazione, con e senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M.	56
5.8	Andamento del parametro "d ₅₀ " nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto puro, con e senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH ₃]=0,15 M.	57
5.9	Andamento del parametro "d ₅₀ " nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto puro, con e senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, [Co]=0,05 M, [NH ₃]=0,05 M.	58
5.10	Andamento del "d ₅₀ " sotto diverse condizioni al tempo iniziale (subito dopo la precipitazione) al variare della portata in ingresso.	59
5.11	Andamento del "d ₅₀ " sotto diverse condizioni al tempo finale (il giorno successivo) al variare della portata in ingresso.	60
5.12	Andamento del "d ₅₀ " sotto diverse condizioni nel tempo con una concentrazione di cobalto pari a 0,05 M	61
5.13	Andamento del "d ₅₀ " sotto diverse condizioni nel tempo con una concentrazione di cobalto pari a Co 0,15 M	61
5.14	Andamento del "d ₅₀ " sotto diverse condizioni al tempo iniziale (subito dopo la precipitazione) al variare della concentrazione di ammoniaca.	63
5.15	Andamento del "d ₅₀ " sotto diverse condizioni al tempo finale (il giorno successivo) al variare della concentrazione di ammoniaca.	63
5.16	Analisi XRD dei campioni analizzati.	65
A.1	Andamento parametri caratteristici.	69
A.2	PSD.	70
A.3	Andamento parametri caratteristici.	70
A.4	PSD	71
A.5	Andamento parametri caratteristici.	71
A.6	PSD	72

A.7 Andamento parametri caratteristici.	72
A.8 PSD	73
A.9 Andamento parametri caratteristici.	73
A.10 PSD	74
A.11 Andamento parametri caratteristici.	74
A.12 PSD	75
A.13 Andamento parametri caratteristici.	75
A.14 PSD	76
A.15 Andamento parametri caratteristici.	76
A.16 PSD	77
A.17 Andamento parametri caratteristici.	77
A.18 PSD	78
A.19 Andamento parametri caratteristici.	78
A.20 PSD	79
A.21 Andamento parametri caratteristici.	79
A.22 PSD	80
A.23 Andamento parametri caratteristici.	80
A.24 PSD	81
A.25 Andamento parametri caratteristici.	81
A.26 PSD	82
A.27 Andamento parametri caratteristici.	82
A.28 PSD	83
A.29 Andamento parametri caratteristici.	83
A.30 PSD	84
A.31 Andamento parametri caratteristici.	84
A.32 PSD	85
A.33 Andamento parametri caratteristici.	85
A.34 PSD	86
A.35 Andamento parametri caratteristici.	86
A.36 PSD	87
A.37 Andamento parametri caratteristici.	87
A.38 PSD	88
A.39 Andamento parametri caratteristici.	88
A.40 PSD	89
A.41 Andamento parametri caratteristici.	89
A.42 PSD	90
A.43 Andamento parametri caratteristici.	90
A.44 PSD	91
A.45 Andamento parametri caratteristici.	91
A.46 PSD	92
A.47 Andamento parametri caratteristici.	92

A.48 PSD	93
--------------------	----

Capitolo 1

Introduzione

La crisi climatica è una delle più urgenti sfide che l'umanità deve fronteggiare per limitare i cambiamenti climatici che colpiscono il nostro pianeta. L'aumento delle temperature, lo scioglimento dei ghiacciai e gli estremi eventi meteorologici sono solo alcuni dei campanelli d'allarme che ci sta mandando la natura. Queste problematiche sono completamente da attribuire all'attività umana, in particolare a causa dello sfruttamento dei combustibili fossili e delle emissioni di gas serra e inquinanti. Sebbene non esista un'unica soluzione a questo problema, l'insieme di diverse trasformazioni nel nostro stile di vita e in diversi ambiti della nostra società potrebbero contribuire a migliorare sensibilmente la situazione attuale. L'utilizzo dei combustibili fossili è il motore della nostra società. La produzione di energia nelle centrali elettriche, la produzione di calore per abitazioni e industrie, la necessità di carburanti per i veicoli e il massiccio utilizzo di plastica sono solo alcune tra le prove che ci confermano che l'umanità ne è completamente dipendente. Data la situazione in cui ci troviamo, la transizione energetica è l'unica soluzione per diminuire gli effetti della crisi climatica. Con questo termine si intende un graduale passaggio dall'uso dei combustibili fossili all'uso di risorse rinnovabili come principale fonte di energia ed è l'obiettivo che la nostra società si è imposta per limitare i pericoli a cui stiamo andando incontro. Negli ultimi decenni, la comunità internazionale si è mossa attivamente per affrontare la crisi climatica. Il "Protocollo di Kyoto" (1997) è stato il primo vero tentativo tra le Nazioni Unite che ha imposto alcuni limiti per le emissioni di gas serra. Successivamente, nel 2015, le Nazioni Unite hanno stipulato un nuovo accordo che riprende quello precedente e riscrive nuovi e più ambiziosi obiettivi. "L'agenda 2030 per lo Sviluppo Sostenibile" ha delineato nuove misure e linee guida per mitigare l'impatto ambientale. In Europa, inoltre, è stata adottata un'ulteriore strategia che ha come obiettivo finale quello di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050, il cosiddetto "Green Deal Europeo". La grande ambizione delle Nazioni Unite e dell'Europa hanno portato dei cambiamenti negli stili di vita delle persone: più consapevolezza dei consumatori,

maggior attenzione a sprechi e rifiuti, un uso minore di prodotti provenienti dall'industria petrolifera. Dunque, la società ha cominciato la transizione energetica, mirata a rendere più sostenibili le attività umane. I settori più coinvolti sono quelli totalmente dipendenti dai combustibili fossili e per questa ragione, da diversi anni, sono al centro di studi e innovazioni tecnologiche per invertire questa tendenza. Tra le molteplici soluzioni presentate per sostituire l'uso dei combustibili fossili, quella che si è dimostrata più versatile e compatibile con le necessità umane è l'utilizzo delle batterie come immagazzinatori di energia. Le batterie sono dei dispositivi di accumulo di energia che hanno la capacità di renderla nuovamente disponibile quando necessario. La struttura di una batteria può essere di diversa natura ma in ognuna sono presenti tre componenti che permettono i cicli di carico e scarico, questi sono anodo, catodo e il separatore [1]. Il funzionamento di questi dispositivi è il seguente: quando “carichiamo” una batteria stiamo fornendo energia per spingere gli elettroni, che percorrono un circuito elettrico esterno, dal catodo verso l'anodo. Contemporaneamente a questo processo, gli ioni litio Li^+ migrano dalla superficie del catodo a quella dell'anodo attraverso il separatore tramite un elettrolita. Al contrario, quando “scarichiamo” una batteria, l'elettrone viene immesso nel circuito esterno e si muove verso il catodo mentre lo ione di litio Li^+ migra dall'anodo verso il catodo nella stessa maniera. La scelta dei materiali per questi componenti gioca un ruolo cruciale nel risultato finale della batteria; dunque, in base allo scopo per cui deve essere utilizzata potrà essere composta in diversi modi. Tuttavia, anodo, catodo e separatore devono avere determinate caratteristiche per poter far avvenire il processo:

- L'anodo, ad esempio, deve essere molto poroso per aumentare la capacità di ospitare ioni litio, ma al tempo stesso deve mantenere la propria capacità di carica durante tutti i cicli di carico e scarico e non deteriorarsi oltre, a dover avere un costo contenuto;
- Il separatore, invece, deve avere principalmente due caratteristiche, deve permettere la migrazione degli ioni litio da un elettrodo all'altro e deve impedire che catodo e anodo entrino in contatto tra loro. Per svolgere questi due compiti è necessario che sia sottile, permeabile, compatibile con l'elettrolita in cui sarà immerso e resistente al degrado;
- Il catodo ha il ruolo di fornire gli ioni litio all'anodo; dunque, deve essere composto da materiali contenenti quest'ultimo che permettano il buon funzionamento della batteria. La natura e composizione del catodo sono ciò che differenziano le diverse tipologie di batterie, la scelta del tipo di sale e

dei metalli di transizione all'interno di essi sono i veri elementi chiave che conferiscono al catodo precise caratteristiche e, proprio per questo motivo, la maggior parte degli studi e delle ricerche sulle batterie vengono effettuati su questo componente, mirati ad aumentare l'efficienza, il numero di applicazioni ma soprattutto per rendere più sostenibile questa innovazione[2].

Oggi, le batterie trovano largo impiego in molti settori della società grazie alla loro duttilità, per esempio le troviamo all'interno dei nostri dispositivi portatili, sono utilizzate in ambito industriale per l'illuminazione, la segnaletica o i controllori, ma anche in campo medico e aerospaziale si possono trovare numerosi esempi di tecnologie che sono alimentate dalle batterie. Negli ultimi decenni anche il settore dei trasporti è stato invaso da questa tecnologia, soprattutto poiché è uno dei principali e maggiori responsabili delle emissioni di gas serra. L'introduzione delle batterie è stata graduale, iniziando con veicoli piccoli e leggeri, passando per mezzi di medie dimensioni come le automobili e arrivando fino ad autotreni, aerei, barche e yacht. Globalmente, dunque, l'applicazione delle batterie è stato considerato come una delle contromosse mirate a diminuire le emissioni e rispondere alla crisi climatica. La realtà dei fatti è però molto più complessa di quanto sembri, ci sono molteplici problematiche da tenere in considerazione legate a questa innovazione. Ne sono di esempio la disponibilità dell'energia elettrica e la sua produzione, la grande richiesta di metalli di transizione rari e costosi, i problemi ambientali legati all'estrazione di questi metalli, lo smaltimento dei rifiuti e delle batterie dei veicoli, i delicati rapporti internazionali tra i paesi che possiedono le riserve dei metalli e i compratori, i problemi etici legati all'estrazione dei metalli e queste sono solo alcune delle molte criticità che accompagnano questi dispositivi. Nonostante ciò, la produzione di batterie, e in particolar modo quella delle auto elettriche, ha subito un grande aumento per rispettare gli accordi internazionali ed europei tra Nazioni Unite ed Europa. Infatti, dal 2035 il mercato Europeo delle auto subirà un drastico cambiamento: le auto a motore endotermico non potranno più essere prodotte come dichiarato dal "Regolamento 2019/631" dell'Unione Europea. È dunque previsto un grande aumento della produzione delle batterie, necessario a coprire la crescita della domanda, che porta a fare delle riflessioni riguardo l'intera vita di questi dispositivi, cominciando dalla reperibilità delle materie prime e arrivando fino alla demolizione e smaltimento. A causa della grande importanza ma anche della complessità e della criticità di quest'ultima fase del ciclo vita, si stanno concentrando numerosi studi e ricerche per trovare una soluzione sostenibile. Questa tesi di laurea sperimentale è un progetto che si focalizza su uno degli aspetti più delicati dello smaltimento: il recupero dei metalli presenti negli elettrodi delle batterie esauste, che contribuiscono al 70% del costo finale della batteria. Questa fase del processo risulta essere ancora acerba e con ampi margini di esplorazione ma è di cruciale importanza, considerato che le riserve attualmente presenti sulla Terra

dei metalli utilizzati in queste applicazioni sono finite. La produzione di nuove batterie è profondamente legata e dipenderà sempre di più dal riciclo di quelle a fine vita. Il recupero e l'ottimizzazione di questo processo diventa quindi una sfida molto stimolante e che continuerà a svilupparsi sempre di più negli anni a venire. In particolare lo smaltimento e recupero delle batterie, è un aspetto di cruciale importanza. Infatti, è importante specificare che quando una batteria è a fine vita, può essere trattata in più modi. I processi di riciclo delle batterie sono più d'uno e, negli anni, stanno aumentando grazie all'innovazione tecnologica. Tuttavia, in questo progetto di tesi, solo un processo è stato esplorato sperimentalmente e si tratta del processo di recupero dei metalli tramite precipitazione degli idrossidi metallici in ambiente basico. Prima di poter effettuare la reazione di precipitazione però, sono necessarie alcune fasi di preparazione. Il dispositivo deve essere inizialmente smontato e sottoposto a molteplici procedimenti metallurgici e, solo dopo aver raggiunto una forma finale adeguata, ovvero una polvere nera di granulometria variabile anche detta "*black mass*", può essere trattata con l'obiettivo di recuperare i metalli contenuti all'interno. In base al tipo di batteria che viene sottoposta al riciclo, la "*black mass*" finale avrà una determinata composizione e all'interno si troveranno diversi tipi di metalli. Come riportato nel lavoro di Lopez et al. [3], attualmente le tipologie di batterie più diffuse sono:

- Batterie agli ioni di litio, che sono le più utilizzate a livello globale. Dominano il settore dell'elettronica ma trovano largo impiego anche nel settore dell'automotive. Possono essere di diversa natura a seconda dei metalli di transizione che compongono il catodo, le principali sono le NMC, il cui catodo è composto da ossidi di nichel, manganese, cobalto e litio, le LFP, catodo composto da solfato di ferro e litio, ed infine le LCO, la cui composizione del catodo è fatta dall'ossido di litio e cobalto;
- Batterie al piombo-acido (denominate anche Lead-Acid), anodo composto dal diossido di piombo mentre il catodo è composto da una struttura spugnosa a base di piombo. Sono molto resistenti e per questa ragione sono usate principalmente per i sistemi di emergenza;
- Batterie al nichel-cadmio e nichel-metallo idruro, in entrambe il catodo è composto da ossido di nichel mentre l'anodo era composto da cadmio poi sostituito da idruri metallici perché troppo inquinante e pericoloso per l'ambiente;
- Batterie a solfuro di sodio, sono delle batterie molto recenti e caratterizzate da un elettrolita ceramico, per questa ragione sono anche dette "batterie allo

stato solido”;

- Batterie litio-polimero, sono un miglioramento delle batterie agli ioni di litio in quanto, esattamente come per la tipologia appena descritta, l'elettrolita non è liquido ma un solido, in questo caso un polimero.

Vista la quantità di batterie e la diversa natura, è logico aspettarsi una grande varietà di composizione delle “*Black mass*”. Una volta raggiunta questa condizione, è necessario un ultimo step di preparazione: il processo di leaching. Si tratta di un passaggio intermedio che permette di passare da una forma solida, la “*black mass*”, ad una soluzione omogenea che può essere finalmente utilizzata per il recupero dei metalli. In questo progetto verranno effettuati dei confronti tra il processo di precipitazione di una “*black mass*” proveniente da una batteria LCO trattata tramite un innovativo processo di leaching e il processo di precipitazione di una soluzione di solfato di cobalto(II) pura. L'obiettivo è quello di osservare ed analizzare le principali differenze tra i due processi per poter aumentare le conoscenze sul processo. La possibilità di poter effettuare queste analisi su una soluzione proveniente da un reale processo di leaching è stata possibile grazie alla collaborazione tra il Politecnico di Torino e l'Università e centro di ricerca “King Abdullah University of Science and Technology” (KAUST) con sede in Arabia Saudita.

Capitolo 2

Stato dell'arte

Le numerose previsioni che pronosticano un'esponenziale crescita del mercato delle batterie hanno portato tutti i governi mondiali ad interrogarsi su come gestire questa situazione. L'incremento delle quantità di materie prima che compongono questi dispositivi necessari a soddisfare la richiesta mondiale sono un segnale d'allarme. Secondo lo studio di Kandasubramian et al. [4], nel solo anno 2022 sono state estratte circa 130.000 tonnellate di litio dalle miniere del mondo intero. È facile immaginare che questa stima sia in continua crescita, anno dopo anno, dato l'attuale andamento dell'economia mondiale. Alcuni esempi in merito a ciò, riferiti al settore dell'automotive, sono l'aumento del 64% del numero di veicoli elettrici nel mondo tra il 2018 e il 2019 e la stima che entro il 2040 il 58% delle auto vendute nel mondo saranno elettriche [5]. È, dunque, importante pensare a come poter gestire l'incremento di produzione delle batterie. Di pari passo, bisogna considerare le molteplici conseguenze ed effetti collaterali correlati alla crescita della domanda: aumento della produzione di rifiuti, l'esaurimento delle scorte minerarie e l'impatto ambientale di questo processo, l'uso di utilities secondari, tra i quali ad esempio acqua di servizio, trasporto e calore. La soluzione più logica è implementare il riciclo di batterie come parte integrante del processo produttivo, per poter diminuire drasticamente il danno ambientale e l'impronta di carbonio collegata al processo di produzione. Dal lavoro di Baum et al. [5] è possibile ottenere una panoramica su come, nelle diverse zone del mondo, siano distribuiti gli impianti di riciclo di batterie e la loro capacità. Nonostante non tutte le informazioni siano reperibili, i dati raccolti permettono di arrivare ad alcune considerazioni sullo sviluppo di questo processo. Nell'Asia dell'est si trovano i maggiori impianti di riciclo e arrivano ad una capacità totale di circa 200.000 tonnellate l'anno. La Cina è il Paese con il maggior numero di impianti e la maggior capacità, sintomo di come sia interessata a rimanere la potenza più importante a livello mondiale nell'ambito delle batterie. Per quanto riguarda l'Europa, la capacità totale supera le 90.000 tonnellate di capacità di riciclaggio. Gli impianti sono situati

in diversi stati europei, tra cui Francia, Germania, Belgio, Svizzera, Finlandia e Regno Unito, ed è in programma la realizzazione di altre numerose installazioni, tra cui almeno una in Italia [5]. L'America del Nord, invece, possiede 4 impianti, equamente distribuiti tra Canada e USA, che raggiungono una capacità di circa 20.000 tonnellate di riciclaggio l'anno tuttavia, nei prossimi anni, sono previste altre 5 installazioni con una capacità totale di 40.000 tonnellate l'anno per avvicinarsi agli standard europei. In ultima analisi è importante anche citare la presenza di un impianto di riciclo con una capacità di 3.000 tonnellate l'anno in Australia e l'attuale realizzazione di uno a Singapore. Nonostante vengano prodotte e utilizzate batterie di diversa composizione, questa tesi si concentrerà sul riciclo delle batterie a ioni litio. Questo perché attualmente sono, la tipologia che trova maggior impiego in tutto il mondo e la più utilizzata nel settore dei trasporti, che sappiamo essere in grande ascesa e che dunque sarà uno dei principali "clienti" del mercato delle batterie. Tuttavia, alcuni dei metodi di riciclaggio che verranno presentati sono sfruttati anche per le batterie di composizione diversa, con opportune modifiche che dipendono dalle caratteristiche iniziali. È innanzitutto necessario sapere che le batterie vengono considerate sostituibili quando hanno perso almeno il 20% della capacità iniziale. Una volta che queste ultime vengono raccolte per lo smaltimento, è necessario adoperare una serie di pretrattamenti per poter preparare il dispositivo al processo di riciclo. Dopo questa fase iniziale, il materiale attivo di anodo e catodo è convertito nella "*black mass*" che successivamente potrà essere trattata seguendo i diversi metodi di recupero.

2.1 Pretrattamenti

2.1.1 Scaricamento delle batterie

Come descritto nello studio di Nowak et al. [6], si tratta del passo precedente allo smantellamento della batteria. È un primo passaggio di fondamentale importanza per l'incolumità e la sicurezza del personale e dell'impianto. Il metodo più utilizzato negli impianti di riciclo è l'utilizzo di bagni di sali all'interno di grosse vasche. Questo metodo è il più diffuso soprattutto per il suo basso impatto ambientale e il costo contenuto dell'operazione; infatti, il tipico sale utilizzato è NaCl, il quale rappresenta la miglior scelta in termini di efficienza di scarico. Altri metodi adottati nei processi di riciclo delle batterie sono l'utilizzo di un pretrattamento termico e infine lo scarico controllato tramite un circuito esterno.

2.1.2 Pre-trattamenti meccanici

L'obiettivo che si raggiungerà alla fine di questo trattamento è la produzione di una "*black mass*", cioè una polvere nera di variabili dimensioni che al suo interno

conterrà il materiale attivo che si trova nel catodo e nell'anodo delle batterie. Durante questo processo, dunque, si susseguiranno diverse operazioni meccaniche che dovranno separare i componenti della batteria e frantumare il materiale attivo d'interesse fino a dimensioni del range di massimo 1 millimetro [6]. Tra i diversi step si possono trovare operazioni di frantumazione in serie o alternate ad altre operazioni come setacciatura o separazione magnetica. Non esiste un ordine corretto per questo processo ma il risultato finale che si vuole raggiungere è sempre il medesimo. Ovviamente queste operazioni sono necessarie per poter separare tutti quei componenti ferrosi, alluminosi o di plastica che compongono una batteria e raggiungere il range più ottimale per la "black mass" e i trattamenti che seguiranno.

2.1.3 Pre-trattamenti termici

Quest'ultimo pretrattamento è uno step che può essere effettuato sia per disattivare la batteria che per ottenere un prodotto finale contenente unicamente i metalli che si trovano all'interno. Per arrivare a ciò, la batteria deve essere portata ad una temperatura di almeno 600°C per permettere la rimozione del carbonio derivante dalla combustione e decomposizione di altri componenti del dispositivo. Quest'ultimo passaggio è di fondamentale importanza per poter ottenere buone rese di recupero di litio perché i residui carbonici, se non eliminati, possono interferire con il processo di recupero.

2.2 Riciclo diretto attraverso shock termico (a secco)

È un processo di recupero che richiede solo un pretrattamento di scarico della batteria. Successivamente attraverso una serie di riscaldamenti brevi e ad alte temperature si può raggiungere una percentuale di recupero dei metalli del 98.7%. Il trattamento si differenzia in base al componente che si sta trattando. Per il recupero della grafite e del litio che si trovano sull'anodo, sono necessarie temperature intorno ai 1500°C per una durata di 1 secondo. Effettuata questa operazione, il materiale attivo sarà facilmente separabile dal resto dei componenti. Per quanto riguarda i metalli depositati sul catodo, invece, necessitano un trattamento a circa 1200°C per 1 secondo. La differenza tra i due procedimenti consiste nel materiale di supporto di anodo e catodo. Nel caso del primo si tratta di rame mentre per il secondo, solitamente, alluminio. Questo metodo, però, presenta alcune limitazioni. Innanzitutto, le batterie trattabili con questo approccio devono essere in buono stato e non devono presentare segni di corrosione, gonfiamento o essere completamente o parzialmente danneggiate. In secondo luogo, è importante sottolineare l'importanza

dell'investimento iniziale delle apparecchiature necessarie per le operazioni, che può essere giustificato solo da una grande quantità di batterie trattabili.

2.3 Idrometallurgico

Si tratta del processo più diffuso a livello globale, il più utilizzato negli impianti di riciclo in Cina ma anche all'interno dell'Unione Europea [7]. È un metodo non unificato che dipende dalla natura e dal tipo di "leaching", o lisciviazione in italiano, che viene effettuato precedentemente. L'operazione che prende il nome del "leaching" verrà approfondita nel capitolo successivo; tuttavia, è bene sapere che in questa fase si utilizzano delle soluzioni acide per portare in soluzione la "black mass". Queste soluzioni possono essere organiche o inorganiche e possono essere utilizzata insieme ad altre soluzioni riducenti. La scelta degli agenti acidi dipende dalla tipologia di batteria agli ioni litio; di conseguenza, in base agli ossidi metallici utilizzati nel catodo, alcune tipologie di soluzioni saranno più favorevoli di altre. Il metodo idrometallurgico ha preso piede nell'industria del riciclo grazie a diversi aspetti favorevoli: bassa richiesta energetica, bassi costi di mantenimento dell'impianto, possibilità di trattare grandi portate, alta purezza dei sali di metalli di transizione a fine processo e, soprattutto, un basso impatto ambientale. A questo punto, è necessaria un'operazione che permetta di recuperare e separare i diversi metalli all'interno della soluzione e per farlo vengono seguite principalmente due strade: la reazione di precipitazione degli idrossidi metallici in ambiente basico e l'estrazione con solvente.

2.3.1 Reazione di precipitazione e di cristallizzazione

Si tratta dell'operazione più versatile e, per questa ragione, più utilizzata. È adatta anche a soluzioni più inquinate da metalli non di interesse come ferro, rame e alluminio che possono essere presenti dopo i primi pretrattamenti [6]. Il processo di precipitazione sfrutta la diversa solubilità dei sali dei metalli di transizione per poterli separare. Il procedimento consiste nel basificare la soluzione "leachate" attraverso l'aggiunta di soluzioni come NaOH, NH₃, Na₂S e altre tipologie di sali carbonati. Aumentando il pH della soluzione i primi metalli a precipitare sono ferro, alluminio e rame. Una volta separati questi, si può procedere con la basificazione per raggiungere la precipitazione di altri metalli come cobalto (pH 10), nickel (pH 8) e manganese (pH 12). È bene sottolineare come durante questo processo di eliminazione dei metalli indesiderati, si può andare incontro ad una perdita di cobalto fino al 10% [6]. Per questa ragione sono molto importanti i pretrattamenti. Il litio, invece, solitamente è l'ultimo metallo recuperato e si possono sfruttare metodi diversi quali la precipitazione con l'ausilio di un sale carbonato (solitamente

di sodio perché economico e molto affine) oppure l'influsione di CO₂ o, infine, l'utilizzo di una resina a scambio ionico.

2.3.2 Estrazione con solvente

Si tratta di un metodo abbastanza diffuso soprattutto per il trattamento delle batterie NMC, ovvero batterie a ioni litio con un ossido misto di nichel, manganese e cobalto in quantità variabili. È la tecnica migliore quando all'interno della soluzione "leachate" è presente un'alta quantità di rame perché un recupero precedente di questo metallo permette di raggiungere purezze maggiori a fine processo. Per quanto riguarda il processo di estrazione, sono molto importanti i solventi che vengono utilizzati per i diversi metalli, la loro natura e il loro costo. Un importante aspetto da non sottovalutare è la necessità dell'utilizzo di un cristallizzatore per la separazione dei sali di nichel e manganese dopo la loro estrazione, il quale aumenta il costo totale del processo rispetto al processo di precipitazione.

In conclusione, questo metodo di riciclo permette di raggiungere alte percentuali di purezza e grandi quantità di metalli che, considerando l'imminente aumento della domanda per queste materie prime nei prossimi anni, garantiscono la possibilità di poterli riutilizzare per la produzione di nuovi dispositivi, limitando così la dipendenza dall'estrazione mineraria e diminuendo la quantità di scarti e rifiuti.

2.4 Pirometallurgico

È un processo che si è diffuso all'interno dell'industria del riciclo delle batterie per i diversi vantaggi che presenta, come ad esempio un'ottima flessibilità rispetto alla natura della batteria, semplicità nella scalarità dell'impianto, grandi quantità trattabili e buoni profitti [8]. Questo metodo di recupero sfrutta le alte temperature che si possono raggiungere all'interno delle fornaci per far evaporare i componenti organici, come l'elettrolita o i resti di plastiche e grafite, e per fondere i metalli presenti nel catodo e nell'anodo portando alla produzione di leghe e scorie metalliche. Queste ultime saranno raccolte e successivamente trattate per recuperare i metalli. Come si evince da questa prima descrizione, i pretrattamenti non sono sempre richiesti. Nonostante questi siano sempre consigliati per evitare la produzione di gas tossici, possibili esplosioni, cortocircuiti e, in generale, la sicurezza dei lavoratori e dell'impianto stesso, uno dei vantaggi di questo processo è proprio la grande versatilità. Esistono, infatti, batterie con design molto complessi o piccoli impianti a cui è più vantaggioso evitare alcuni pretrattamenti perché risulterebbero troppo costosi. Nonostante le diverse tipologie di procedimenti, come detto precedentemente il metodo si basa sullo sfruttamento dell'alto punto di fusione dei metalli raggiungibili in fornace. Tipicamente, è necessario raggiungere temperature nell'intorno dei 1500°C per ottenere buone rese finali. Il processo

si suddivide in due parti, la prima è detta “*roasting process*” e in questa fase si individuano due intervalli di temperature notevoli: la più bassa è nel range tra 500°C e 600°C alla quale si desidera eliminare completamente le impurezze di natura organica, a queste temperature avviene l’incenerimento. La più alta, invece, è la temperatura che permette il recupero dei metalli, intorno ai 1500°C, in cui avviene lo “*smelting*”. Quest’ultima, dunque, consiste nel recupero dei prodotti finali, ovvero leghe e scorie metalliche, e il successivo trattamento tramite altri metodi (e.g. processo idrometallurgico) per separare i diversi metalli e raggiungere i massimi valori purezza di quest’ultimi. Questo processo presenta anche una serie di svantaggi che lo rendono meno sostenibile di altri. Il primo su tutti è la quantità di energia termica necessaria per raggiungere le temperature necessaria affinché il processo risulti efficiente; un altro aspetto è la necessità di dover effettuare successive lavorazioni e separazioni che permettano il raggiungimento di una purezza finale dei metalli soddisfacente. Per quanto riguarda la sostenibilità e l’impatto ambientale, la produzione di gas di scarico nocivi e inquinanti che devono essere trattati sono una delle cause dei trattamenti post-processo che, oltre ad aumentare il costo totale del procedimento, evidenziano come questo metodo risulti ancora un po’ acerbo e che necessiti l’ausilio di altre operazioni per poter arrivare al risultato desiderato. Attualmente, si stanno concentrando diversi studi di ottimizzazione del processo. Le innovazioni più promettenti sono “*Carbothermic reduction roasting*” (CRR), “*Salt-assisted roasting*” e “Reazione carbotermica supportata dalle microonde” [8]. La prima tecnica, come studiata da Bontempi et al. [8] prevede l’aggiunta di materiale riducente come biomassa a base carboniosa e/o CO. Intorno ai 650°C-800°C inizia il processo di riduzione del materiale catodico portando alla formazione di ossidi metallici, ossigeno e anidride carbonica. Quest’ultima può combinarsi con l’ossido di litio portando alla formazione di carbonato di litio, composto molto solubile e facilmente isolabile. Questo processo può essere effettuato anche a temperature inferiori se fatto avvenire in un’atmosfera inerte o ad una pressione inferiore di quella atmosferica. I principali vantaggi sono le inferiori temperature di lavoro rispetto alla tecnica “classica” e la maggior facilità nella separazione dei metalli. La seconda tecnica prevede l’aggiunta di sali che durante il processo ad alte temperature reagiscono con i metalli portando a formare dei composti che, a fine processo, risultano solubili in acqua. Anche per questa tecnologia, l’obiettivo è quello di rendere più semplici gli step di separazione successivi. L’ultima tecnica di ottimizzazione di processo riguarda l’utilizzo delle microonde come supporto durante il processo. Il ruolo che giocano queste onde elettromagnetiche è quello di favorire la riduzione dei composti metallici a temperature inferiori dei 1000°C, per permettere un risparmio energetico e semplificare le separazioni successive. Si tratta di un processo ancora poco studiato quindi con ancora ampi margini di crescita. In conclusione, il processo pirometallurgico risulta essere il più versatile e con diversi pregi, soprattutto quelli riguardanti la composizione iniziale delle

batterie. Facendo un'analisi più dettagliata si nota come questo processo sia un po' incompleto e che necessiti altri metodi e altre lavorazioni per poter raggiungere dei risultati in purezza paragonabili ad altri metodi. Nonostante ciò, si tratta di una valida alternativa che può essere affiancata ad altri metodi per aumentare la quantità di metalli riciclati e contribuire alla richiesta di quest'ultimi.

2.5 Bioleaching

Si tratta di un processo ancora non sviluppato a livello industriale ma solamente a scala di laboratorio. È attualmente al centro di molte ricerche e studiato tramite impianti pilota. Questa innovazione ha attirato grande attenzione nel campo del riciclo delle batterie perché rappresenta la migliore soluzione dal punto di vista sostenibile. Questo processo, infatti, non richiede nessun tipo di reagente e non necessita di condizioni operative impattanti sull'ambiente, si sfruttano le capacità di alcuni microorganismi, tra i quali *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidophilic bacteria*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, e alcuni funghi come *Penicillium* e *Aspergillus*, per ridurre i composti metallici a ioni metallici, i quali essendo solubili, si disciolgono nella soluzione acquosa in cui si trovano i microorganismi e portano alla formazione di sali che, successivamente, potranno essere trattati e separati [4]. Come detto precedentemente, si tratta di una tecnologia con ancora un basso TRL ma, nei prossimi anni, sono previsti alcuni progetti per portare la tecnologia su scala industriale. Come ultimo aspetto da analizzare, si vuole porre l'attenzione sulle impurezze che, nonostante i diversi e numerosi trattamenti a cui le batterie vengono sottoposte, si trovano all'interno dei metalli recuperati. Secondo lo studio di Kumagai et al. [9], le principali impurità che si possono riscontrare possono essere di natura metallica, come alluminio, ferro, sodio, magnesio e rame, di natura non metallica come zolfo, fluoro e cloro, e anche di natura carboniosa come plastiche e grafite. È intuitivo immaginare che l'alluminio, il ferro e il rame provengano dai pretrattamenti utilizzati per arrivare alla "*black mass*" mentre, gli altri metalli e non metalli provengono principalmente dalla fase di trattamento della "*black mass*", quindi in fornace nel caso del metodo pirometallurgico o leaching e processo di precipitazione nel caso del metodo idrometallurgico. Sono stati fatti diversi studi e ricerche riguardo questo aspetto del riciclo delle batterie ma ancora non è ben chiaro il ruolo di questi inquinanti e come la quantità di questi possa influenzare le prestazioni quando i metalli riciclati vengono riutilizzati all'interno di nuove batterie; sono state fatte però diverse osservazioni sulle prove sperimentali. Gli elementi di natura carboniosa sono i più semplici da eliminare, trattamento termico rapido a 600°C, ed è sempre raccomandato farlo perché la loro presenza causa il deterioramento del catodo. Per quanto riguarda l'alluminio, per basse quantità si hanno dei miglioramenti

delle prestazioni delle batterie mentre, al contrario, se la quantità è eccessiva allora può portare al deterioramento della batteria. Le impurezze di rame, dalle osservazioni, risultano essere sempre svantaggiose in quanto durante la sintesi comporta una sostanziosa perdita di cobalto. Per quanto riguarda il sodio, in basse quantità sembra avere effetti benefici sulle prestazioni della batteria. I non metalli invece hanno tutti conseguenze negative e abbassano le prestazioni della batteria; dunque, la loro eliminazione durante i processi di recupero è fondamentale. Con queste considerazioni finali si vuole sottolineare come, qualsiasi processo di recupero si utilizzi, le impurezze non potranno mai essere zero. Tuttavia, non tutte hanno caratteristiche negative anzi, alcune di queste possono portare a migliori performance delle batterie [9].

In conclusione, si vuole spostare l'attenzione su un ultimo tema trattato da Nowak et al.[6] che pone diversi spunti di riflessione sul recente considerevole aumento di pubblicazioni riguardanti il complesso e ricco di nuove esplorazioni dell'argomento del riciclo delle batterie. Nonostante tutte le innovazioni nel settore industriale chimico necessitino un iniziale studio alla scala di laboratorio e quest'ultimo deve essere sostenuto per il bene della ricerca e dell'evoluzione della società, è doveroso ricordare come il passaggio da questa situazione alla scala industriale sia mediamente molto complesso. La sicurezza, i costi di gestione dell'impianto e le condizioni operative sono solo alcuni degli esempi di come si complichino la realizzazione di uno scale-up di una procedura apparentemente semplice alla scala di laboratorio. Fatta questa osservazione, ciò che si vuole sottolineare è la varietà tecnologica attualmente in uso negli impianti di riciclaggio delle batterie, che vede la sola presenza del metodo pirometallurgico, idrometallurgico e un metodo ibrido dei due precedentemente citati.

Capitolo 3

Fondamenti teorici del processo

Il seguente capitolo sarà strutturato in modo da poter analizzare tutti gli aspetti teorici riguardanti il recupero dei metalli delle batterie. Come primo punto di analisi sarà approfondito il ruolo del "*leaching*", come viene effettuato e quali sono le diverse alternative. Questa tecnica è alla base del processo idrometallurgico di recupero dei metalli che negli ultimi anni ha riscosso parecchio interesse nel mondo scientifico e tutt'ora è in fase di studio. Successivamente il focus si sposterà sulle operazioni di recupero e di purificazione, ovvero la reazione di precipitazione e i relativi fenomeni che la caratterizzano, a cui viene sottoposto la soluzione di "*leachate*" per ottenere i cristalli di cobalto che potranno essere riutilizzati in nuovi dispositivi. Il processo di precipitazione, anche definito di cristallizzazione, è un metodo molto utilizzato nell'industria chimica per separare dei componenti di interesse dalla soluzione iniziale in cui sono disciolti. Durante il processo avviene una trasformazione che porta ad ottenere un precipitato solido che può essere facilmente separato dalla fase liquida. Perché avvenga il passaggio di stato sono necessarie alcune modifiche delle condizioni chimico-fisiche della soluzione, come ad esempio l'aggiunta di reagenti o il cambiamento del pH. Per questa e altre motivazioni descritte nel capitolo precedente, è di grande interesse esplorare questo procedimento ed espanderlo al riciclo dei metalli delle batterie esauste, in particolare al recupero del cobalto. È importante specificare però che il componente sottoposto a questo trattamento, dopo la trasformazione, può assumere strutture non desiderate e contenere impurezze di diversa natura: per questa ragione, per la maggior parte dei casi, sono necessari ulteriori step di lavorazione. Per comprendere il comportamento di questo processo e ottimizzarne l'applicazione, è fondamentale analizzare i fenomeni che lo governano. Occorre studiare come questi possano influenzare il risultato finale e se la modifica di fattori esterni, come temperatura, agitazione, portata volumica e altre condizioni

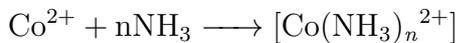
operative, possa risultare determinante ai fini del risultato finale. Verranno dunque approfonditi la nucleazione, sia omogenea che eterogenea, la crescita e i meccanismi di aggregazione e rottura.

3.1 Introduzione al processo utilizzato

Attualmente, vengono sfruttati diverse tipologie di procedimenti per recuperare i metalli contenuti nella soluzione di lisciviazione. La natura dei “*leaching agents*” oppure la tipologia di batterie esauste trattate, ad esempio, sono dei fattori determinanti per la scelta dei reagenti da utilizzare per la precipitazione. Per questo progetto di tesi, si farà riferimento ad un metodo molto comune, che sfrutta l'idrossido di sodio come agente precipitante e l'ammoniaca come agente chelante. Il processo, che verrà dettagliatamente descritto nel paragrafo successivo, prevede l'utilizzo di questi due reagenti e una soluzione contenente cobalto. Il ruolo dell'idrossido di sodio è di aumentare il pH della soluzione per far precipitare il cobalto, che si trova in soluzione sottoforma di ione Co^{2+} , attraverso la seguente reazione [10]:



Il ruolo dell'ammoniaca, invece, è quello di reagire con gli ioni metallici in soluzione per formare dei complessi amminici solubili attraverso la seguente reazione [10]:



La necessità di utilizzare questo agente chelante riguarda la velocità della reazione di precipitazione. Quest'ultima è una reazione praticamente istantanea e l'azione dell'ammoniaca permette di rallentarla e, soprattutto in sistemi multicomponente come le batterie a ioni Litio Ni-Co-Mn, permette di uniformare i tempi di reazione.

3.2 Separazione del collettore del materiale del catodo

Si tratta di un pretrattamento precedentemente citato nel capitolo 2. La separazione preventiva di questi due elementi è fondamentale all'interno del processo di recupero delle batterie. Infatti, alluminio e rame sono considerati come due delle principali impurità che limitano l'efficienza elettrochimica dei dispositivi composti da materiali riciclati. La ragione principale per cui si vogliono separare prima dei trattamenti idrometallurgico o pirometallurgico è che sia alluminio che rame hanno la tendenza a

formare leghe metalliche, difficili da trattare e separare, compromettendo la purezza finale dei prodotti desiderati. Il metodo più efficace per allontanare la maggior quantità possibile di questi metalli è quello di sfruttare l'ottima conducibilità che possiedono, a differenza dei materiali attivi del catodo [11]. Una separazione magnetica alternata alla frantumazione e setacciatura del materiale attivo del catodo, permette di ottenere una percentuale molto bassa di contaminanti (0,4% Cu, 0,54% di Al, con una granulometria della polvere $< 0,125$ mm)[11].

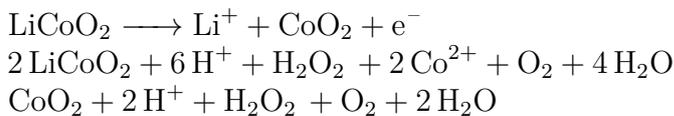
3.3 Lisciviazione

Una volta che le batterie vengono scaricate e disassemblate, come detto precedentemente, si ottiene la "*black mass*". Questa polvere nera è composta dai componenti dell'anodo e del catodo della batteria, questo significa che all'interno saranno presenti i diversi metalli utilizzati per il funzionamento del dispositivo, i materiali di supporto e delle impurezze derivanti dalle precedenti lavorazioni. Giunti a questo primo risultato, come descritto nel capitolo precedente, si può scegliere tra più di un metodo per arrivare al risultato finale. Per quanto riguarda il metodo di recupero idrometallurgico, metodo che si basa sull'utilizzo di soluzioni contenenti i metalli disciolti, è necessaria un'operazione che permetta di passare dallo stato solido a quello liquido. Si tratta del passaggio chiave per indirizzare il processo di recupero verso un procedimento sostenibile e che, rispetto ad altre metodologie, diminuisce l'impronta di carbonio dell'intero processo. Questa parte del processo viene definita "*leaching*". Viene eseguita all'interno di reattori miscelati, continui o discontinui, o di apposite vasche dotate di sistemi di miscelamento. Tipicamente la scelta tra queste alternative dipende dalla produttività e grandezza dell'impianto. Durante questa operazione sono di fondamentale importanza i controlli di temperatura e acidità per massimizzare l'efficienza e abbassare i costi di gestione. Il "*leaching*" è, dunque, l'operazione fondamentale che permette di ottenere i metalli sotto forma di cationi tramite l'utilizzo di una soluzione che dissolve la "*black mass*". Per la riuscita di tale operazione, questa soluzione deve avere determinate caratteristiche e, per capire quali devono essere, è necessario conoscere la composizione della "*black mass*". All'interno di questa polvere, i composti di interesse sono gli ossidi semplici o misti dei metalli presenti sugli elettrodi. Nel caso delle batterie LCO, spesso si trovano ossidi di litio (Li_2O), ossidi di cobalto (CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3) e ossidi misti come LiCoO_2 . Nelle batterie a ione litio e nichel-cobalto-manganese (NCM), invece, la quantità di ossidi è decisamente maggiore per la grande quantità di combinazioni possibili di ossidi misti e semplici. Per fare in modo che la soluzione di "*leaching*" dissolva i metalli, è necessario che sia composta dai "*leaching agents*" adatti [12]. I più utilizzati sono acidi inorganici come acido solforico, acido nitrico e acido cloridrico, spesso utilizzati insieme ad un forte riducente come H_2O_2 . Negli ultimi

anni, però, si è riscontrato un grande interesse per l'utilizzo di acidi organici, anche questi in combinazione con H_2O_2 , e una soluzione con caratteristiche completamente diverse dalle precedenti definita “*Ammonia leaching*”. Le motivazioni che si possono attribuire a questo cambio di rotta rispetto all'uso degli acidi inorganici riguardano l'impatto ambientale e la sostenibilità del processo, come verrà spiegato successivamente [12].

3.3.1 Lisciviazione con acidi inorganici

La quasi totalità degli attuali impianti idrometallurgici di riciclo delle batterie utilizza acidi inorganici, come acido solforico e acido nitrico, per l'operazione di lisciviazione. Le motivazioni dietro la scelta di adottare strategie che prevedono l'uso di questi sono da attribuire principalmente al basso costo delle materie prime, all'alta efficienza di dissoluzione e alla grande flessibilità che questi acidi conferiscono al processo. Infatti, la composizione della “*black mass*” non influenza in modo significativo il risultato finale, mentre l'acidità della soluzione sommata al potere riducente conferito dall'acqua ossigenata permettono il raggiungimento del risultato desiderato. Dal punto di vista puramente chimico, il “*leaching*” può essere descritto tramite alcune reazioni chimiche che chiariscono il ruolo dei “*leaching agents*”:

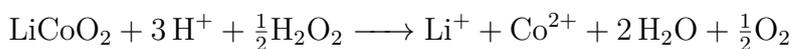


Come detto precedentemente, nuovi studi stanno emergendo con l'obiettivo di sostituire i “*leaching agents*” inorganici. Analizzando l'impatto ambientale di questi, infatti, si possono notare i primi svantaggi. Come viene riportato nello studio di [12], l'uso di acidi inorganici durante il processo di lisciviazione comporta la produzione di diversi sottoprodotti, tra i quali gas tossici, come SO_3 , Cl_2 e NO_x , scorie e notevoli quantità di acqua contaminata. Tutti questi necessitano numerosi trattamenti di purificazione prima di poter essere rilasciati in atmosfera, inviati in discarica o restituiti all'ambiente. È chiaro che sotto questo punto di vista, i trattamenti “*post-process*” risultano un costo aggiuntivo non indifferente che va a pesare sul bilancio totale del processo. A questi, però, vanno aggiunti altri aspetti negativi: la corrosione delle apparecchiature dovuta all'uso di acidi molto aggressivi, la maggiore manutenzione richiesta e la meticolosa sicurezza legata all'intero processo che deve essere rispettata. Infine, per completare l'analisi, è importante sottolineare anche il peso delle scelte della politica mondiale sul processo attualmente in uso. Questo piccolo approfondimento ci porta a dover considerare che, in molte zone del mondo ma soprattutto in Europa, sono entrate

in vigore numerose nuove legislazioni sugli impianti, sui rifiuti e sulla gestione di quest’ultimi che aggravano ulteriormente i costi di gestione degli impianti che attualmente adottano questo tipo di processo [12].

3.3.2 Lisciviazione con acidi organici

Quest’operazione di “*leaching*” è l’alternativa più studiata attualmente per sostituire l’utilizzo degli acidi inorganici. Le motivazioni principali dell’interesse riguardo questo gruppo di acidi sono relative alle differenze rispetto alle specie precedenti, che rendono gli acidi organici molto più vantaggiosi sotto numerosi punti di vista. Innanzitutto, l’acido solforico e l’acido nitrico provengono da importanti processi della chimica industriale che si basano sullo sfruttamento dei combustibili fossili, mentre gli acidi organici sono prodotti che possono essere ricavati da processi di sfruttamento delle biomasse per ottenere i prodotti di interesse. Un’altra notevole differenza è la grande quantità di specie esistenti tra cui si può effettuare la scelta, mentre gli acidi inorganici adatti al processo sono principalmente due, quelli organici sono un numero notevolmente maggiore. Inoltre, gli acidi organici sono termo-stabili, producono legami e chelati molto forti grazie alla loro struttura più complessa. Altre caratteristiche generali interessanti da sottolineare sono l’alta affinità degli acidi con l’acqua, la loro minore forza acida in confronto agli acidi inorganici e la dissociazione in acqua. Infatti, tutti gli acidi organici, eccezion fatta per alcuni che seguono un meccanismo di dissociazione in uno o tre step (tra i quali troviamo l’acido acetico), seguono una dissociazione a due step. In conclusione, analizzando dal punto di vista sostenibile gli acidi organici, si può notare come questi siano molto meno impattanti sull’ambiente, anche e soprattutto perché quest’ultimi possono essere riciclati e riutilizzati successivamente in altri processi di recupero [12]. È importante notare come la soluzione utilizzata per il “*leaching*” effettuato con questi acidi organici necessita sempre anche la presenza di un forte riducente, anche in questo caso H_2O_2 , in quantità variabili tra il 5% e il 10% vol/vol. Come visto precedentemente, il ruolo ricoperto da questa specie chimica è quello di ridurre alcuni metalli di transizione, in modo che quest’ultimi indeboliscano i propri legami covalenti con l’ossigeno per rendere più semplice la dissoluzione [12][13].

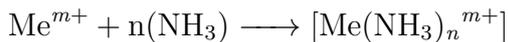


Nonostante gli acidi organici siano tutti diversi tra loro, il meccanismo di reazione che seguono questi quando vengono utilizzati per l’operazione di “*leaching*” è lo stesso. Nel lavoro di Rashchia et al.[12], quest’ultimo viene descritto attraverso le testuali parole “. . . In altre parole, (gli acidi grassi) loro giocano un ruolo di notevole importanza nella dissoluzione dei metalli attraverso acidolisi e meccanismi

di complessolisi. Nella acidolisi, gli ioni di idrogeno attaccano i metalli permettono questi di potersi muovere nella soluzione e nella complessolisi, i composti organici stabilizzano gli ioni metallici tramite sia formazione di complessi che di chelanti. La velocità di complessazione può essere influenzata dalla forza dei legami tra l'idrogeno idrossile e l'ossigeno negli acidi carbossilici. Per questa ragione, gli acidi con maggiore numero di gruppi idrossilici, solitamente, reagiscono più velocemente."[12].

3.3.3 "Ammonia leaching"

Questa alternativa al "leaching" acido è sempre più presa in considerazione perché si tratta di un'innovazione che permetterebbe di trarre numerosi vantaggi, tra i quali: la possibilità di sfruttare un processo più selettivo e dunque diminuire il grado di impurezze all'interno della soluzione "leachate", diminuire l'impatto ambientale dato che l'ammoniaca a fine processo può essere riciclata e risparmiare sui costi di gestione grazie alle più agevoli condizioni operative [14]. Il ruolo dell'ammoniaca è quello di generare complessi metallici, in modo che i metalli d'interesse che si trovano nella "black mass" si dissolvano in soluzione secondo la seguente reazione:



Tipicamente, maggiore è il numero di coordinazione dell'ammoniaca e maggiore è la stabilità del complesso [14]. Tuttavia, questa metodologia non è ancora applicata su scala industriale ma oggetto di studi, sia perché sono necessari dei "leaching agents" molto specifici che sono ancora in fase di verifica, attualmente le soluzioni più studiate sono $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{HCO}_3$ che possiedono tutte le caratteristiche necessarie ma presentano alcuni limiti sperimentali, tra i quali le rese finali. Infatti, metalli come cobalto e nichel vengono recuperati con percentuali vicino al 60/70% e solo tramite una modifica delle condizioni operative, come l'aumento della temperatura a 80°C, permette di raggiungere e superare l'80% di resa, comunque inferiore rispetto ad altri procedimenti più consolidati come il processo pirometallurgico e quello idrometallurgico con soluzioni acide. In conclusione, per quanto riguarda questa tipologia di "leaching", sono ancora necessari diversi step prima di poterla considerare come una vera alternativa al "leaching" acido, nonostante i notevoli vantaggi che questa innovazione propone [14].

3.4 Sovrasaturazione

La sovrassaturazione può essere descritta come un indicatore del livello di saturazione di una fase all'interno di un sistema. Per il sistema del caso studio, ovvero cationi metallici disciolti in una soluzione, può definita come il rapporto tra la

concentrazione del soluto (C) e la concentrazione di equilibrio a temperatura costante (C_{eq}):

$$S = \frac{C}{C_{eq}} \quad \text{a temperatura costante} \quad (3.1)$$

Per capire meglio il ruolo di questo parametro, possono essere utili alcuni grafici che rappresentano un sistema solido-liquido in cui si osserva l'andamento della concentrazione al variare della temperatura.

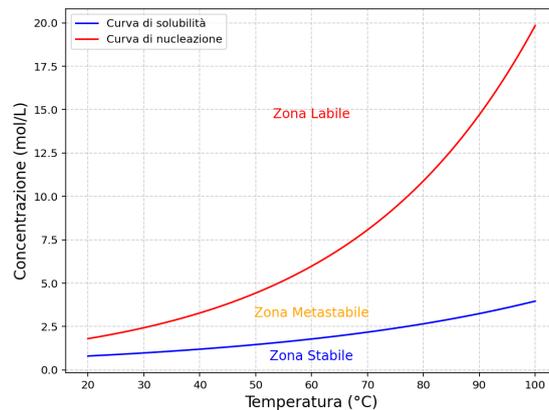


Figura 3.1: Rappresentazione delle zone stabile, metastabile e labile

All'interno del grafico è ben visibile la curva di solubilità, che rappresenta la quantità massima di soluto che può essere disciolta nella soluzione a temperatura costante. Tipicamente, questa curva tende ad aumentare all'aumentare della temperatura. Al di sopra di questa, viene rappresentata un'altra curva, la cosiddetta curva di nucleazione. La funzione di questa è di identificare le condizioni di concentrazione e temperature necessarie perché cominci il fenomeno della nucleazione dei cristalli[10]. Queste due curve, quindi, separano il grafico in tre zone, definite zona stabile, metastabile e labile. La zona stabile si trova al di sotto della curva di saturazione e la concentrazione di soluto non è sufficiente per far formare i cristalli. La zona metastabile, invece, è situata tra le due curve ed è una zona in cui può avvenire il fenomeno della crescita delle particelle, ovvero l'aumento delle dimensioni dei nuclei preesistenti tramite l'incorporazione del soluto disciolto nella soluzione. A seconda dei casi, in questa zona si può avere anche il fenomeno della nucleazione eterogenea, che richiede una quantità di energia minore rispetto alla nucleazione omogenea. Infine, all'interno della zona labile, ovvero al di sopra della curva di nucleazione, è dove avviene la nucleazione con un tasso di generazione che aumenta man mano che ci si allontana dalla curva di nucleazione [10]. Come verrà

descritto successivamente, è necessario fare una precisazione per quanto riguarda la nucleazione. Infatti, esistono due tipologie di questo fenomeno, quella omogenea e quella eterogenea. Per la prima sono necessari valori di sovrasaturazione maggiori (tipicamente $S > 10$), in quanto si tratta della generazione completa del cristallo. Per quanto riguarda la nucleazione eterogenea, invece, si tratta della generazione di cristalli che avviene su superfici solide già presenti all'interno della soluzione, tra le quali impurezze e particelle solide microscopiche. Dunque, la nucleazione eterogenea risulta essere favorita a valori più bassi di sovrasaturazione ($S > 3$). Vista l'importanza che ricopre questo processo, la cristallizzazione è stata studiata in modo molto approfondito per riuscire a sfruttare i numerosi vantaggi in molti settori industriali, tra i più rivoluzionati si trovano quello alimentare e quello farmaceutico. Dato che il parametro principe che regola l'intero processo è la sovrasaturazione, diventa fondamentale sapere come manipolarla e regolarla in base alle esigenze. Esistono diversi metodi per generare la sovrasaturazione e per sfruttarla nel processo di cristallizzazione. I due metodi più intuitivi e facili da applicare sono il raffreddamento della soluzione mantenendo la concentrazione costante oppure tramite l'evaporazione del solvente, quindi mantenendo la temperatura costante e aumentando la concentrazione del soluto. Altri, ma meno diffusi perché richiedono maggiore conoscenza del sistema, sono la variazione del pH oppure l'aggiunta di specifici reagenti. Ulteriori fattori possono influenzare la sovrasaturazione, come ad esempio la presenza dell'agitazione o delle impurezze. Infatti, nel primo caso, l'assenza dell'agitazione può portare alla creazione di gradienti o di zone all'interno della soluzione stessa in cui si formano picchi di concentrazione che possono far avvenire fenomeni come la nucleazione, nonostante una concentrazione del sistema più bassa. Nel secondo caso invece proprio queste impurezze potrebbero interferire col sistema e modificare le soglie di concentrazione di equilibrio o di nucleazione. Come detto precedentemente, la sovrasaturazione è un indicatore di quanto soluto è presente all'interno della soluzione e, considerando i casi reali in cui il sistema può presentarsi, si incontrano le seguenti casistiche:

- $0 < S < 1$, in questo range la soluzione è definita sottosatura, il sistema è stabile, la nucleazione è impossibile e la crescita è negativa;
- $S = 1$, la soluzione è satura e la concentrazione del soluto è pari alla solubilità. Anche in questo caso la nucleazione non è possibile mentre la crescita è pari a 0;
- $S > 1$, la soluzione è sovrasatura e nucleazione e crescita sono possibili.

Per tutte queste ragioni, la sovrasaturazione è considerata la vera forza spingente del processo di cristallizzazione [15].

3.5 Nucleazione

È il fenomeno attraverso il quale si generano nuove particelle derivanti dalle molecole dissolte nella soluzione. Si tratta di un processo che viene utilizzato in ambito industriale per la purificazione o per ottenere determinate caratteristiche morfologiche dei prodotti finali desiderati. È strettamente collegata e influenzata dalla sovrasaturazione. Infatti, a seconda del valore di questo parametro, si possono prevedere quali fenomeni avverranno all'interno del processo e a quali risultati si potrebbero raggiungere. Vista la dipendenza dalla sovrasaturazione, anche per la nucleazione vengono utilizzati grafici in cui viene rappresentata l'andamento della concentrazione del soluto al variare della temperatura.

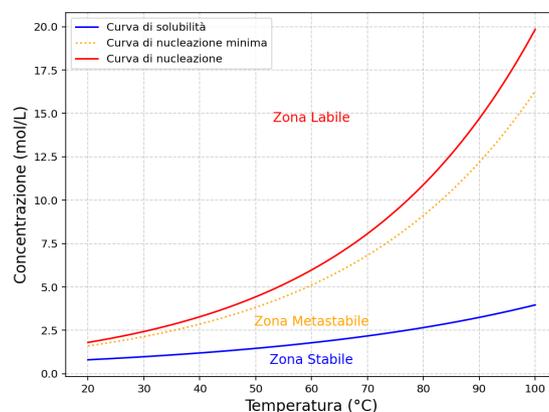


Figura 3.2: Rappresentazione grafica della curve di solubilità, della curva di concentrazione minima di nucleazione e della curva di nucleazione

Una differenza importante rispetto al grafico relativo alla sovrasaturazione si nota nella regione metastabile, in cui compare una nuova curva, tratteggiata, con andamento simile alle altre. Questa curva rappresenta l'andamento della concentrazione minima di nucleazione. Con questa definizione s'intende evidenziare la concentrazione minima di soluto che deve essere presente all'interno della soluzione perché si sviluppi la nucleazione eterogenea. Come specificato precedentemente, all'interno della zona metastabile avviene principalmente il fenomeno della crescita ma anche la nucleazione eterogenea può avvenire, perché necessita valori di sovrasaturazione minori rispetto alla nucleazione omogenea. Quindi, la curva presente nella zona metastabile separa due zone, quella al di sotto in cui non può avvenire la nucleazione, e quella al di sopra in cui si possono avere due fenomeni contemporaneamente. Ricapitolando, quando la soluzione è nella zona stabile, la nucleazione non può avvenire. Questo perché si tratta di un fenomeno che può avvenire solo quando la concentrazione del soluto (C) è maggiore della concentrazione di equilibrio (C_{eq}) ad

una data temperatura[10]. Quando la soluzione è all'interno della zona labile, c'è la possibilità di avere tre fenomeni contemporaneamente, è però importante notare che più si entra nella zona labile e più è complicato da controllare il processo[10]. All'interno della zona metastabile, invece, è divisa in due parti da una curva che rappresenta la minima concentrazione di nucleazione e che individua le zone in cui la nucleazione eterogenea può avvenire e dove invece non è possibile.

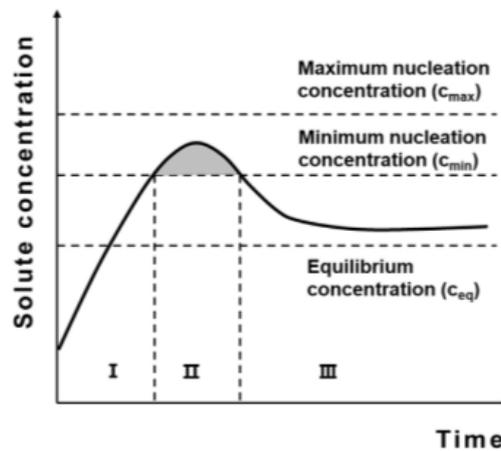


Figura 3.3: Rappresentazione grafica della "storia di cristallizzazione" di un generico processo

Osservando il grafico che rappresenta una "storia di cristallizzazione", in cui viene rappresentato l'andamento della concentrazione al variare del tempo, è possibile notare le diverse concentrazioni notevoli e capire cosa succede durante il processo di cristallizzazione. Le tre concentrazioni notevoli sono la concentrazione di equilibrio, la concentrazione minima di nucleazione (C_{min}) e la concentrazione di nucleazione (C_{nucl}). Attraverso queste informazioni, è possibile descrivere cosa accade all'interno dei diversi intervalli di concentrazione:

- $C < C_{eq}$
In questa condizione la soluzione viene definita stabile, non avviene la nucleazione perché la concentrazione è ancora all'interno del limite imposto dall'equilibrio;
- $C_{eq} < C < C_{min}$
In questo sotto intervallo che fa parte della condizione metastabile, la concentrazione di soluto eccede quella di equilibrio. La concentrazione però non è abbastanza alta per dare inizio alla nucleazione ma solo al processo di crescita;
- $C_{min} < C < C_{nucl}$
Anche questa porzione intervallo è compresa nella condizione metastabile, ma

a differenza dell'intervallo precedente, la nucleazione eterogenea, e solo quella, può avvenire;

- $C > C_{nucl}$

In quest'ultima casistica si entra in una zona definita labile, in cui la nucleazione, sia omogenea che eterogenea, diventa il meccanismo dominante.

Nota l'esistenza di due diverse tipologie di nucleazione, quella omogenea e quella eterogenea, e che la loro principale differenza si riferisca al metodo in cui avviene la generazione di nuove particelle (o nuclei), è opportuno differenziarle e descrivere in cosa consistono i due meccanismi. La nucleazione omogenea avviene solamente tramite la formazione di nuclei, ovvero l'unione spontanea tra ioni. La nucleazione eterogenea, invece, sfrutta superficie solide già presenti all'interno della soluzione per generare una particella. Queste superfici solide possono essere di diversa natura, possono essere impurità, ioni già presenti all'interno della soluzione, pareti del recipiente o di miscelatori. Questo ci permette di intuire che questo sia un fenomeno molto complesso da prevedere e da studiare data la moltitudine di variabili. Durante il processo di precipitazione, quindi, si ha la presenza di entrambi i fenomeni e per sapere come procede il meccanismo è necessario analizzare i fattori da cui dipende la nucleazione e come questi sono influenzati dalle condizioni esterne.

3.5.1 Nucleazione omogenea

Quando siamo in presenza di una soluzione che contiene ioni al suo interno, questi ultimi hanno la possibilità di muoversi liberamente. Durante questa fase, possono esserci delle collisioni tra queste specie che possono portare alla formazione di alcuni nuclei. Queste entità sono i precursori dei cristalli e delle particelle che si formeranno. Ovviamente, non tutti gli urti tra ioni porta alla formazione di nuclei e per capire quando avviene un urto efficace, ovvero in grado di generarne uno, è necessario studiare l'andamento dell'energia libera di Gibbs. Possiamo definire l'energia libera di Gibbs totale di un sistema come la somma tra due addendi: il primo è la variazione dell'energia libera di Gibbs volumica mentre il secondo è la variazione dell'energia libera di Gibbs superficiale:

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{vol} \frac{4}{3} \pi r^3 + \Delta G_{sup} 4\pi r^2 \quad (3.2)$$

Dalla teoria generale si raggiunge la seguente forma [10]:

$$\Delta G_{tot} = -\frac{4\pi r^3}{3V_{mol}} k_b T \ln(S) + \gamma \pi 4r^2 \quad (3.3)$$

Dove V_{mol} è il volume molare mentre γ è la tensione interfacciale tra la fase liquida e quella solida. Essendo il processo di cristallizzazione un processo spontaneo quando

la soluzione si trova in condizioni di sovrasaturazione, l'energia libera di Gibbs deve essere minore di zero. Considerando la formazione da zero dei nuclei, è chiaro che inizialmente la dimensione sarà molto piccola. Osservando la forma delle variazioni di energia libera di Gibbs volumica e superficiale, si nota come per bassi valori di raggio (e quindi dimensioni) dei nuclei, l'energia libera di Gibbs superficiale sia favorita. In questa condizione, la variazione totale di energia libera di Gibbs è positiva e di conseguenza la trasformazione non può avvenire. Giunti però ad un valore del raggio del nucleo, definito critico, il termine riferito all'energia libera di Gibbs volumica risulta dominante. In queste condizioni, la trasformazione è favorita e dunque avviene la formazione del nucleo. Come si può dedurre dall'equazione [3.3], infatti, a temperatura costante l'energia libera di Gibbs dipende esclusivamente del raggio dei nuclei.

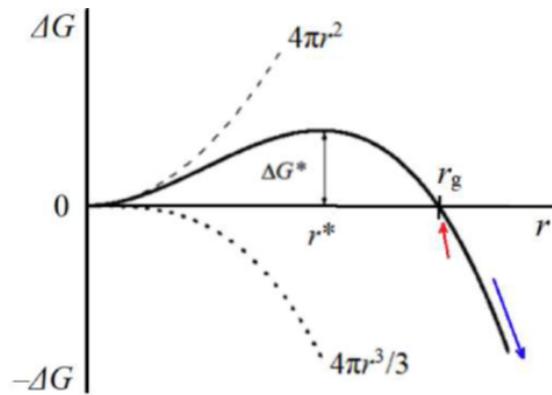


Figura 3.4: Andamento dell'energia libera di Gibbs (ΔG) al variare del raggio dei nuclei.

La figura rappresenta l'andamento dell'energia libera di Gibbs al variare del raggio dei nuclei ed è possibile identificare un massimo, il quale corrisponde ad una certa dimensione definita raggio critico. Questo valore corrisponde alla minima dimensione del raggio dei nuclei per poter essere stabili in soluzione. Se la dimensione dei nuclei è inferiore, allora questi si dissolveranno nuovamente all'interno della soluzione [10]. Per ricavare questo valore di raggio critico, viene utilizzata l'equazione di Kelvin per un sistema liquido-solido:

$$r_{cr} = \frac{2\gamma V_{mol}}{k_b T \ln(S)} \quad (3.4)$$

In questa formula finale si nota come la dimensione critica del raggio dipenda solo ed esclusivamente dalla sovrasaturazione, in quanto tutti gli altri parametri sono costanti o parametri che dipendono dalla natura della soluzione (si ricorda che è stata inizialmente fatta l'ipotesi che la temperatura rimanesse costante

durante tutto il processo). Noto il valore di raggio critico (r_{cr}), che è possibile ricavare derivando la [3.3] rispetto al raggio (presentando un picco, la funzione dell'andamento dell'energia libera di Gibbs ha la derivata prima nulla), è possibile calcolare la massima variazione di energia libera di Gibbs necessaria per raggiungere la dimensione minima che il nucleo deve avere per essere stabile in soluzione, inserendo la [3.4] all'interno della [3.3]:

$$\Delta G_{cr}(r = r_{cr}) = \frac{16\pi\gamma^3 V_{mol}^2}{3k_b^2 T^2 \ln^2(S)} \quad (3.5)$$

Infine, si vuole definire la velocità di nucleazione (J_n), ovvero la quantità di particelle che si formano nell'unità di tempo e per unità di volume, utilizzando l'energia libera di Gibbs critica come valore minimo da superare per ottenere la formazione di un nucleo:

$$J_n = J_0 \cdot \exp[-\Delta G_{cr}] \quad (3.6)$$

$$J_n = J_0 \cdot \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 V_{mol}^2}{3k_b^2 T^2 \ln^2(S)}\right] \quad (3.7)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 V_{mol}^2}{3k_b^2 T^2 \ln^2(S)} \quad (3.8)$$

J_0 è un parametro pre-esponenziale che è ricavato da diverse caratteristiche del sistema ed è noto come la massima quantità di nuclei generabili nell'unità di tempo per unità di volume.

3.5.2 Nucleazione eterogena

Come detto precedentemente, questo meccanismo è in competizione con la nucleazione omogenea per alti valori di sovrasaturazione. Perché avvenga, è necessaria la presenza di una superficie solida già presente all'interno della soluzione iniziale. In un sistema reale, però, sono sempre presenti particelle solide all'interno delle soluzioni, basti pensare che all'interno di 1 millilitro di acqua deionizzata sono presenti circa 10^6 particelle solide. Dunque, la nucleazione eterogenea è un fenomeno che è sempre presente. Per questa ragione, è stata formulata una teoria che si basa su quella studiata per la nucleazione omogenea, a cui sono state aggiunte diverse considerazioni e correzioni sulla valutazione della variazione dell'energia libera di Gibbs.

La variazione dell'energia libera di Gibbs per la nucleazione eterogenea può essere espressa secondo la seguente formula[10]:

$$\Delta G_{cr,eter} = f(\theta) \cdot \frac{16\pi\gamma^3 V_{mol}^2}{3k_b^2 T^2 \ln^2(S)} \quad (3.9)$$

Nell'equazione appena riportata, l'attenzione viene riportata sulla presenza della funzione che dipende dalla variabile θ , la quale considera l'angolo di contatto che si viene a formare tra il liquido e il solido. La funzione $f(\theta)$ assume la seguente forma:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos(\theta))(1 - \cos(\theta))^2}{4} \quad (3.10)$$

La variabile θ può assumere un valore compreso tra 0° e 180° ; ciò comporta che il $\Delta G_{cr,eter}$ della nucleazione eterogena sia sempre uguale o inferiore rispetto a quella della omogenea [10].

$$\Delta G_{cr,eter} \leq \Delta G_{cr,omog}, 0^\circ < \theta \leq 180^\circ \quad (3.11)$$

$$\text{Se } \theta = 180^\circ \longrightarrow f(\theta) = 1 \longrightarrow \Delta G_{cr,eter} = \Delta G_{cr,omog} \quad (3.12)$$

$$\text{Se } 0 < \theta < 180^\circ \longrightarrow 0 < f(\theta) < 1 \longrightarrow \Delta G_{cr,eter} < \Delta G_{cr,omog} \quad (3.13)$$

$$\text{Se } \theta = 0^\circ \longrightarrow f(\theta) = 0 \longrightarrow \Delta G_{cr,eter} = 0 \longrightarrow \text{solo nucleazione omogenea} \quad (3.14)$$

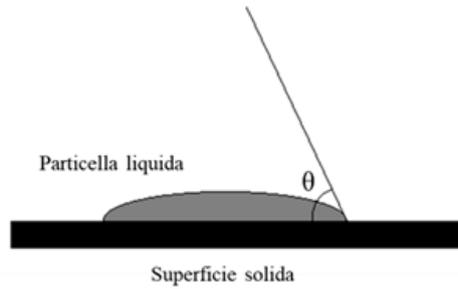


Figura 3.5: Rappresentazione dell'angolo di contatto (θ) tra superficie solida e superficie del liquido

In conclusione, la nucleazione è un fenomeno che può avvenire in diverse condizioni di sovrasaturazione e risulta essere la somma di due contributi. La nucleazione eterogenea, come detto, è favorita a bassi valori di sovrasaturazione e questo perché la barriera energetica da superare per generare dei nuclei è inferiore rispetto a quella della nucleazione omogenea. Tuttavia, spesso accade che si voglia analizzare il fenomeno della nucleazione senza fare distinzioni tra i due contributi. In questo caso si considera una variabile definita nucleazione totale che risulta essere la somma della nucleazione eterogenea e di quella omogenea. In questo caso, dunque, la nucleazione risulterà essere dominata dalla nucleazione omogenea per alti valori di sovrasaturazione e dominata dalla nucleazione eterogenea per bassi valori di sovrasaturazione mentre, per valori intermedi, risulterà essere la somma dei due fenomeni.

3.6 Crescita molecolare

Si tratta del fenomeno attraverso il quale le particelle di soluto cristallizzate possono aumentare o diminuire le proprie dimensioni. Il processo consiste nell'incorporazione, sulla superficie dei cristalli, di ioni o molecole disciolti all'interno della soluzione. Ovviamente nel caso di una diminuzione delle dimensioni della particella solida, si avrà una perdita di materiale che si dissolverà all'interno della soluzione. È importante sottolineare l'importanza della presenza di cristalli, condizione necessaria perché il fenomeno della crescita possa avvenire. A differenza della nucleazione, infatti, quest'ultima dipende totalmente dalla presenza di cristalli all'interno del sistema, se questi non sono presenti allora la crescita è sempre nulla. È necessario definire una variabile "L" che corrisponde ad una grandezza generica di una particella per poter arrivare alla definizione di crescita:

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (3.15)$$

G, la crescita, è in realtà definita come velocità di crescita e rappresenta la variazione della dimensione di una particella nell'unità di tempo. Quando si vuole ottenere il fenomeno della crescita, è necessario che il sistema si trovi all'interno della zona metastabile. Tornando dunque al discorso precedente della sovrasaturazione, anche in questo caso quest'ultima gioca un ruolo chiave e influenza questo fenomeno. Quando la sovrasaturazione assume valori compresi tra 0 e 1, siamo nella zona stabile del grafico e la crescita è negativa; quando invece la sovrasaturazione è uguale a 1 allora siamo esattamente sulla curva di solubilità e la crescita è nulla; infine, quando la sovrasaturazione è maggiore di 1, significa che la crescita è positiva e tenderà ad aumentare di pari passo insieme alla sovrasaturazione. Determinate le condizioni in cui questo fenomeno può svilupparsi, è importante considerare ciò che accade quando una particella cresce. Il meccanismo riferito ad un sistema approssimabile alla casistica del recupero dei metalli, ovvero un sistema liquido-solido, può essere riassunto in tre step: rilascio di calore, trasporto molecolare dal bulk alla particella ("*mass transfer*") e l'incorporazione delle molecole nella struttura del solido ("*surface integration*").

- Rilascio di calore, processo che avviene dalla superficie della particella alla soluzione nel caso di crescita positiva. Questo calore è generato dal passaggio di stato della molecola che da una fase liquida passa allo stato solido (ovviamente per i casi di crescita negativa il calore viene assorbito dalla superficie per permettere la dissoluzione delle molecole, ricordando che quest'ultime si trasferiscono dalla particella alla soluzione). Questo processo avviene in parallelo agli altri due step;

- Trasporto molecolare, si tratta dello step che comprende il movimento delle molecole presenti all'interno della soluzione e che, nelle giuste condizioni operative, possono alimentare la crescita di un nucleo. Questo meccanismo dipende fortemente dalla diffusività delle molecole che si trovano in soluzione;
- Incorporazione, si tratta del meccanismo ipotizzato per dimostrare fisicamente questo step della crescita. Il meccanismo viene definito "*surface integration*" e descrive passo dopo passo come una molecola si incorpora sulla superficie del nucleo. Una volta che la molecola si trova nei pressi del cristallo, c'è un primo adsorbimento sulla superficie. In questa specifica situazione, la molecola può ancora diffondere sulla superficie anche se vincolata. Durante questa diffusione 2D avviene un secondo adsorbimento alla superficie del cristallo. La molecola ora è adsorbita su un "gradino", il che significa che può ancora diffondere lungo il gradino con una diffusione 1D. L'ultimo step di adsorbimento avviene tra la molecola e uno spigolo. Dopo questo, la molecola è completamente incorporata alla struttura cristallina.

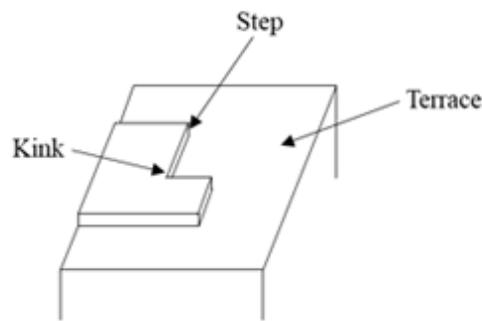


Figura 3.6: Schematizzazione del meccanismo di incorporazione

Quando si è in presenza di sistemi diluiti, il rilascio di calore diventa uno step trascurabile rispetto agli altri due. Ipotizzando temporaneamente di ritrovarci in questa casistica, è chiaro come il meccanismo di crescita dipenda solo dagli ultimi due step descritti. Si tratta, però, di un fenomeno molto complicato da modellare e da prevedere, questo per diverse ragioni, tra cui la natura e forma delle particelle, caratterizzate da imperfezioni e dimensioni diverse. Su come avviene l'inclusione di nuove molecole, dunque, non è facilmente prevedibile nonostante ci sia un meccanismo esplicativo. Nonostante ciò, sono stati fatti numerosi studi dai quali sono state estratte alcune considerazioni generali. Quando una particella possiede una superficie molto ruvida, la crescita dei cristalli più piccoli è maggiore rispetto a quella dei cristalli di dimensioni maggiori. Questo è dovuto principalmente al fatto che il processo di incorporazione è molto favorito e il trasferimento di massa diventa lo step limitante. Al contrario, per i cristalli con superfici lisce, la crescita

dei cristalli più grandi è tipicamente maggiore rispetto a quella dei cristalli di dimensione minore. In questo caso, infatti, è lo step della “*surface integration*” quello che limita il processo.

3.7 Maturazione di Ostwald

Si tratta di un processo che avviene quando la soluzione si trova nella zona sovrassaturata ma vicina alla curva di solubilità. Questo limite è dovuto al fatto che se la sovrassaturazione raggiunge valori troppo alti, la nucleazione prevarrà su questo meccanismo di crescita dei cristalli. Al contrario, se la sovrassaturazione diventa minore o uguale a 1, allora il processo non si trova nelle condizioni di poter avvenire. La maturazione di Ostwald è un processo che avviene perché il sistema, in modo autonomo, tende a diminuire la propria energia libera di Gibbs. A una determinata temperatura, una certa concentrazione (C_{eq}) sarà la solubilità della soluzione. Nota l'ipotesi iniziale in cui il sistema deve essere sovrassaturo e che la concentrazione attuale del sistema è C , la condizione di sovrassaturazione può essere definita come tale:

$$S = \frac{C}{C_{eq}} > 1 \text{ (a temperatura costante)} \quad (3.16)$$

Il processo consiste in una globale crescita dei cristalli in cui quelli con dimensioni minori tendono a dissolversi mentre quelli più grandi incrementano ulteriormente le loro dimensioni contribuendo, in entrambi i modi, alla diminuzione dell'energia libera di Gibbs. In aggiunta, durante la maturazione di Ostwald, le molecole che accrescono i cristalli di dimensione maggiore sono le stesse che prima costituivano le particelle più piccole. In altre parole, si può dire che durante il processo si ha un trasferimento di materia dalle particelle più piccole a quelle maggiori. La spiegazione a questo fenomeno può essere trovata in due considerazioni: la prima sulla variazione dell'energia libera di Gibbs mentre la seconda risiede nell'equazione di Kelvin. Formula della variazione di Energia libera di Gibbs:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V_{mol}} K_b T \ln S + 4\pi \gamma r^2 \quad (3.17)$$

Da questa equazione si nota come la variazione dell'energia libera di Gibbs dipenda da due contributi, uno positivo e uno negativo, che dipendono dalla natura del sistema. È importante sottolineare come sia il primo che il secondo termine siano funzione del raggio della dimensione delle particelle. Ricordando che un sistema tende alla stabilità e dunque a valori di energia libera di Gibbs bassi, è chiaro come siano favorite le particelle più grandi perché portano il sistema ad una condizione di stabilità maggiore. Formula equazione di Kelvin:

$$C_s = C_{s,eq} \cdot \exp\left[\frac{2\gamma V_{mol}}{RT_r}\right] \quad (3.18)$$

Dalla formula di Kelvin si può notare come all'aumentare della dimensione delle particelle, la concentrazione tende a quella di saturazione (ovvero a C_{eq}) mentre, più le particelle sono piccole e più la concentrazione del sistema si allontana dalla condizione di equilibrio, il che significa che avranno una maggiore tendenza a dissolversi. Il processo, però, può dipendere anche da altri fattori che possono influenzarne l'efficienza. La diffusività del soluto e la concentrazione di equilibrio sono i due parametri che controllano la velocità del processo, maggiori saranno e maggiore sarà la velocità del processo. Anche un aumento della temperatura comporta una maggiore velocità del processo, in quanto un aumento della temperatura comporta un incremento della solubilità e della diffusione del soluto. Il tempo, infine, è un parametro chiave della maturazione di Ostwald. Essendo questo un processo molto lento, più tempo si lascia al sistema e più questo si evolverà seguendo questo processo. In conclusione, la maturazione di Ostwald è una conseguenza delle condizioni in cui viene lasciato il sistema. In alcuni casi questo processo naturale si vuole evitare, come ad esempio in molte applicazioni alimentari. Al contrario, invece, in alcuni settori come il recupero di metalli da soluzioni idrometallurgiche o in ambito farmaceutico queste trasformazioni vengono sfruttate per migliorare le proprietà del materiale o per ottenere determinate caratteristiche.

3.8 Altri fattori influenzanti il processo

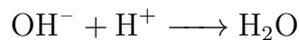
3.8.1 pH

Si tratta del parametro più importante per il processo di precipitazione dei metalli. Il pH è il parametro che rappresenta la quantità di ioni idrogeno (H^+) presenti all'interno della soluzione. Il valore di questo parametro è compreso tra 1 e 14 e più è piccolo e maggiore sarà la quantità di protoni liberi all'interno della soluzione, la quale verrà definita 'soluzione acida'. Quando questo valore si trova nell'intorno di 7 significa che lo ione idrogeno è bilanciato dal suo contro ione, lo ione idrossido (OH^-) e la soluzione è definita 'neutra'. Se invece il pH si trova nell'intervallo 7-14, allora quest'ultimo anione sarà in quantità superiore e dunque la soluzione è definita 'basica'. La precipitazione è una reazione che avviene in una soluzione ambiente basica e gli ioni ossidrili sono fondamentali per la riuscita dell'operazione. Il meccanismo di reazione prevede la produzione di idrossidi metallici tramite la seguente reazione:

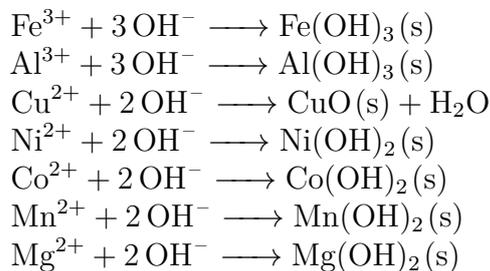


Come si può intuire, è la presenza degli ioni idrossidi che permette la produzione di un solido a partire da un catione metallico. Questa è una reazione spontanea che deriva dallo stato in cui si trovano gli ioni metallici. Questi, infatti, hanno

una carica positiva che li rende dal punto di vista elettrico instabili e, per questa ragione, hanno la tendenza a reagire con specie chimiche che possano neutralizzare loro la carica. La reazione di precipitazione poggia, dunque, le basi su questo concetto. Sfruttando la presenza di questi anioni che possono reagire, e quindi legarsi, agli ioni metallici per portare alla produzione di idrossidi metallici, i quali poi precipitano. Questa reazione, però, per poter essere utilizzata nel processo di recupero dei metalli, deve essere preceduta da un passaggio intermedio che permetta di ottenere i metalli in soluzione sotto forma di cationi. Questa operazione è la lisciviazione, descritta precedentemente, che, come risultato finale, permette di ottenere una soluzione (tipicamente acida, con pH compreso tra 1 e 7) nella quale sono presenti anche i cationi metallici di interesse. La reazione di precipitazione prevede l'utilizzo di una soluzione come NaOH o NH₃ che sono definite basi, ovvero delle specie chimiche che rilasciano ioni idrossidi quando si trovano in soluzione. La reazione consiste nell'aggiunta di soluzioni basiche alla soluzione proveniente dal "leaching". Si tratta, però, di un meccanismo di reazione che prevede più step in serie. Il primo è la neutralizzazione degli ioni idrogeno[16]:



Successivamente, se la quantità di ioni idrossilici è sufficiente, possono avvenire le reazioni di precipitazione dei metalli [17].



Queste reazioni sono fortemente condizionate dal pH della soluzione, che condiziona il risultato finale. Alcuni metalli, infatti, possono precipitare a pH minori di altri e questo è un effetto che dipende dalla solubilità dell'idrossido. Quest'ultima è notevolmente influenzata dalle condizioni operative e dal valore di pH della soluzione[17].

Stato ossidazione del metallo nell'idrossido	formula molecolare nell'idrossido	pH	K_s^* (costante di solubilità a temperatura ambiente)
Fe ³⁺	Fe(OH) ₃	7,00	10 ^{-38,6}
Al ³⁺	Al(OH) ₃	7,15	10 ^{-33,0}
Cu ²⁺	CuO	7,35	10 ^{-20,4}
Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	8,37	10 ^{-17,2}
Co ²⁺	Co(OH) ₂	8,88	10 ^{-15,7}
Mn ²⁺	Mn(OH) ₂	9,85	10 ^{-12,7}
Mg ²⁺	Mg(OH) ₂	10,50	10 ^{-10,9}

Tabella 3.1: Classificazione dello stato di ossidazione del metallo all'interno dell'idrossido, formula molecolare dell'idrossido, pH a cui precipita l'idrossido metallico e costante di solubilità a temperatura ambiente

Questa importante caratteristica è molto utilizzata quando si trattano soluzioni contenenti più metalli di interesse, come ad esempio le batterie a ioni Litio NMC. All'interno della soluzione proveniente dallo step di “*leaching*” saranno presenti i metalli nichel, manganese e cobalto. Solitamente in questi casi si sfruttano le diverse solubilità dei metalli per poterli recuperare e separare attraverso una sola lavorazione [16] [10]. Infine, per soluzioni provenienti dalla lisciviazione di batterie LCO che contengono principalmente litio e cobalto, è stato osservato che il range ottimale di pH per ottenere la precipitazione di quest'ultimo è nell'intorno di 9-10 [18].

3.8.2 Ruolo ammoniacca come reagente precipitante

All'interno di questo capitolo è già stato descritto il ruolo dell'ammoniaca come “*leaching agent*” per la dissoluzione della “*black mass*” e il largo impiego che attualmente sta trovando. Tuttavia, quando viene utilizzata una tecnica di “*leaching*” acida, l'ammoniaca può essere impiegata come reagente precipitante nel processo di cristallizzazione. Le ragioni per cui viene utilizzato questo elemento sono molteplici, ad esempio l'aspetto economico, oppure la riciclabilità del materiale e, ovviamente, per le notevoli proprietà chimiche che conferisce al sistema. Il procedimento del processo di precipitazione che è stato utilizzato per la parte sperimentale di questa tesi, prevede la miscelazione delle tre soluzioni: quella proveniente dal “*leaching*”, l'idrossido di sodio e l'ammoniaca. Tutti i dettagli del processo verranno specificati nel capitolo successivo. La reazione è istantanea, consiste in una prima neutralizzazione della soluzione acida e successivamente si osserva una rapida crescita del pH che permette la precipitazione degli idrossidi metallici in ambiente basico. Il ruolo che gioca l'ammoniaca all'interno del processo, oltre che contribuire al

cambiamento del pH del sistema, può assumere un ruolo cruciale nella forma, morfologia e caratteristiche finali dei cristalli e del precipitato. Dopo la miscelazione e la neutralizzazione della soluzione “*leachate*”, i cationi metallici possono reagire e formare l'idrossido metallico come descritto dalle reazioni precedenti. Nelle condizioni in cui si trova il sistema, però, anche l'ammoniaca può reagire con i cationi metallici presenti nella soluzione “*leachate*” e portare alla formazione di complessi attraverso la seguente reazione[19]:

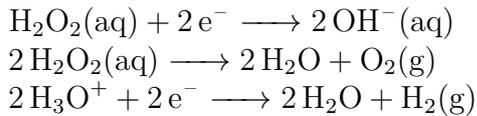


Questa è una reazione generica ma è importante specificare come, a seconda del tipo di metallo, il complesso può essere di natura diversa. Infatti, prendendo come esempio il cobalto, il complesso con maggior numero di molecole di NH_3 e lo stato di ossidazione maggiore del cobalto è $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ [19]. Queste reazioni di complessazione (o coordinazione) sono di grande importanza per diversi aspetti:

- La formazione dei complessi metallici sono delle reazioni in competizione con la reazione di precipitazione degli idrossidi metallici. Quindi, parte dei cationi metallici che potrebbero reagire con lo ione ossidrilico (OH^-), si legano con una o più molecole di ammoniaca, le quali intrappolano questi cationi e li rendono indisponibili per la reazione di precipitazione. Questo meccanismo assume ancora più importanza se si considera un sistema contenente diversi metalli da recuperare, come ad esempio una soluzione di “*leachate*” proveniente da una batteria a ioni litio NMC (Nichel-Manganese-Cobalto). In questa casistica, i complessi metallici che si formano con le molecole di ammoniaca sono fondamentali per ottimizzare il processo di recupero selettivo, nel quale grazie a questo meccanismo di complessazione, solo alcune specie di cationi precipitano mentre gli altri rimangono in soluzione. In sintesi, uno dei ruoli dell'ammoniaca è quello di rallentare la reazione di precipitazione e permettere di recuperare separatamente diversi metalli all'interno della stessa soluzione;
- La presenza dell'ammoniaca quando si trova in basse quantità rispetto alla soluzione contenente i metalli e l'idrossido di sodio, influenza solamente il pH del sistema. La funzione è quindi quella di tamponare il pH per agevolare la formazione degli idrossidi.

3.8.3 Effetto dei perossidi nella lisciviazione

Come detto precedentemente, i perossidi sono utilizzati come “*leaching agents*” per migliorare l'effetto del “*leaching*” [13]. Il ruolo chiave svolto da questa specie chimica è di facilitare la rottura dei legami dei sali che si trovano nelle polveri della “*black mass*” e aumentare le specie in grado di ossidazione i metalli [20]:



Come riportato nello studio di Gencten et al., le efficienze del "*leaching*" e il recupero dei metalli aumentano notevolmente quando si utilizzano piccole quantità di H_2O_2 [18].

3.8.4 Ruolo della temperatura e del tempo di reazione

Anche temperatura e tempo di reazione sono parametri che influenzano il "*leaching*" e la reazione di precipitazione. Per quanto riguarda il "*leaching*", come riportato nello studio di Gencten et al. [18], aumentando questi fattori si migliorano le efficienze dell'operazione. Per quanto riguarda la precipitazione, è noto si tratti di una reazione endotermica e quasi istantanea. Il tempo di reazione può essere leggermente manipolato utilizzando alcuni reagenti come NH_3 che portano alla formazione di complessi metallici, i quali rallentano la reazione globale. All'aumentare della temperatura, invece, si ottiene un incremento della resa della reazione [16] [13]. Nel lavoro di Louhi-Kultanen et al.[16], è stato osservato che per alcuni specifici processi di recupero dei metalli, la temperatura gioca un ruolo importante anche nella composizione del precipitato, la quale risulta più cristallina.

3.8.5 Velocità di miscelazione

Questo fattore influenza la dimensione delle particelle di precipitato che si trovano all'interno della soluzione. Nello studio di Louhi-Kultanen et al.[16] sono state confrontate tre diverse velocità di miscelazione. Ciò che è stato osservato è che esiste una correlazione tra alte velocità di miscelamento e minori dimensioni delle particelle.

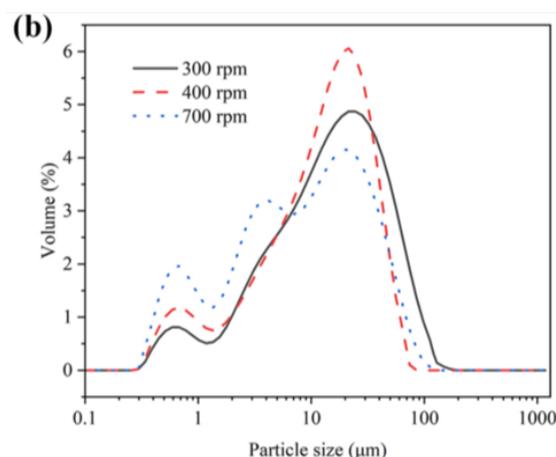


Figura 3.7: Andamento della *Particle Size Distribution* al variare della velocità di miscelazione

3.8.6 Tempo di invecchiamento

Nel lavoro di Louhi-Kultanen et al. [16], è stato osservato come l'aumento del tempo di invecchiamento della soluzione dopo la reazione di precipitazione comporti un miglioramento della cristallinità del precipitato e quindi una maggior qualità del prodotto finale. È importante sottolineare una conseguenza di questo fattore, ovvero la diminuzione del grado di aggregazione. Ciò comporta un aumento delle particelle con dimensioni più piccole e una conseguente diminuzione delle particelle maggiori. Le ragioni di questo andamento sono attribuite, principalmente, ai fenomeni di aggregazione e rottura che si instaurano all'interno della soluzione.

Capitolo 4

Metodo Sperimentale

All'interno di questo capitolo sarà presentata la procedura sperimentale adottata per gli esperimenti che sono stati eseguiti, una descrizione ed illustrazione degli strumenti utilizzati e del loro funzionamento e, infine, una tabella riassuntiva con tutte le prove effettuate e un esempio di raccolta dati di una delle esperienze. L'obiettivo finale di questo progetto di tesi è di osservare l'andamento del processo di precipitazione e valutare l'influenza che diversi parametri del processo, come portata volumetrica o concentrazione iniziale di cobalto, hanno sul prodotto finale. Per le diverse esperienze sono stati utilizzati due campioni contenenti cobalto di diversa natura: una soluzione di solfato di cobalto CoSO_4 pura e una soluzione proveniente da un reale processo di riciclo delle batterie. La disponibilità di quest'ultima soluzione è resa possibile dalla collaborazione tra il Politecnico di Torino e "King Abdullah University of Science and Technology". La soluzione proveniente dal processo di recupero dei metalli è il risultato della dissoluzione di una "black mass" proveniente da batterie al litio ossido di cobalto (LCO). Il trattamento di "leaching" a cui è stata sottoposta questa "black mass" è di tipo acido. Infatti, è stata utilizzata una combinazione di acido acetico CH_3COOH e, per aumentare l'efficienza dell'operazione, acqua ossigenata H_2O_2 . Nella tabella 2 viene mostrata la composizione della soluzione proveniente dal riciclo delle batterie LCO:

	CH_3COOH	Li	Co
Unità di misura	mol/L	g/L	g/L
Concentrazione	4,3	0,997	8,66

Tabella 4.1: composizione soluzione proveniente da processo di recupero delle batterie

Le soluzioni di diversa natura offrono la possibilità di confrontare il processo di

cristallizzazione e di come questo sia influenzato da altri componenti e impurezze. Le esperienze in laboratorio prevedono la miscelazione di tre soluzioni all'interno di un reattore "vortex", il quale assicura una perfetta miscelazione delle soluzioni, e la raccolta della soluzione all'interno di un recipiente, nel quale è possibile osservare la reazione di precipitazione vera e propria e la formazione di un precipitato. Successivamente, vengono effettuate delle misurazioni della "*Particle Size Distribution*" (PSD) a diversi intervalli orari per osservare l'evoluzione dei cristalli che si sono formati. Per ogni prova, sono state cambiate diverse condizioni operative, per poter avere il maggior numero di confronti possibili.

4.1 Procedimento operativo

Per tutte le prove sperimentali che sono state eseguite è stato utilizzato lo stesso protocollo, in questo modo è assicurata la riproducibilità di ogni esperimento. Come primo passo, è prevista la preparazione delle tre soluzioni utilizzate nel processo. Sono state preparate soluzioni con un volume pari a 25 ml per l'ammoniaca e quella contenente cobalto mentre per la soluzione di NaOH con un volume di 50 ml. In questo modo è stato possibile rispettare la proporzione volumica 1:1:2 tra le tre soluzioni. Per tutte le soluzioni è stata utilizzata acqua ultra-pura, detta "milliQ". Successivamente, viene effettuata un'influsione dalla durata di un'ora di N₂ all'interno delle soluzioni. Questo passaggio, definito "*bubbling*", viene effettuato per eliminare la maggior quantità possibile di Ossigeno presente all'interno delle soluzioni. Le ragioni dietro questa scelta risiedono nella forte tendenza dell'ossigeno a ossidare il precipitato durante il procedimento e, dunque, compromettere il processo totale. La terza fase del processo prevede l'utilizzo e il riempimento di quattro siringhe con circa 20 ml di soluzione (due con NaOH, una con NH₃ e una con la soluzione di cobalto). Questi strumenti, impiegati come delle pompe centrifughe, permettevano di regolare il flusso d'ingresso delle soluzioni all'interno del reattore "vortex". Azionate quest'ultime, la soluzione uscente dal miscelamento delle altre è stata raccolta all'interno di alcuni contenitori (come becher o pallone a tre vie) ed è stato trattato per quattro ore facendo particolare attenzione ad evitare il contatto aria-soluzione. In questo lasso di tempo, sono state effettuate cinque misure di PSD: la prima immediatamente dopo la reazione e le altre quattro a distanza di un'ora l'una dalle altre. Infine, il contenitore è stato sigillato per evitare il contatto con l'aria durante la notte e un'ultima misurazione di PSD è stata effettuata il giorno seguente. Per queste analisi è stato utilizzato un analizzatore di dimensione di particelle "*Coulter LS 32*". È necessario dover specificare un importante aspetto sulla concentrazione di idrossido di sodio utilizzata nelle prove sperimentali con la soluzione di solfato di cobalto e con la soluzione contenente cobalto proveniente da un reale processo di "*leaching*". Nel caso della

prima soluzione, la concentrazione di idrossido di sodio utilizzata è sempre stata in rapporto stechiometrico con la concentrazione di cobalto, in quanto l'unico ruolo che ricopre questo agente è di reagente limitante. La seconda soluzione, invece, è di natura acida (concentrazione molare dell'acido acetico pari a 4,3 mol/L). L'idrossido di sodio, dunque, svolge una duplice funzione: deve neutralizzare l'acido acetico presente all'interno della soluzione e deve svolgere il ruolo di agente precipitante. Successivamente all'interno di questo capitolo, verranno mostrate le concentrazioni di idrossido di sodio utilizzate nelle diverse esperienze sperimentali.

4.2 Descrizione apparecchiature utilizzate

4.2.1 Reattore "vortex"

Si tratta di un reattore che permette di raggiungere elevate efficienze di miscelamento grazie alla particolare geometria. Possiede quattro ingressi che conducono tutti quanti all'interno di una camera di miscelazione. Qui, i quattro flussi si incontrano e si miscelano tra di loro. Per rendere la soluzione finale più omogenea possibile, i flussi in ingresso di ammoniaca e della soluzione di cobalto sono stati posizionati in posizione opposte e la stessa cosa è stata fatta con i due ingressi dedicati all'idrossido di sodio. Dopo la rapida miscelazione all'interno della carica, è presente un'uscita, di lunghezza 41 mm, nella quale avviene la reazione di precipitazione. Di seguito, viene mostrata una figura rappresentativa del reattore "vortex":

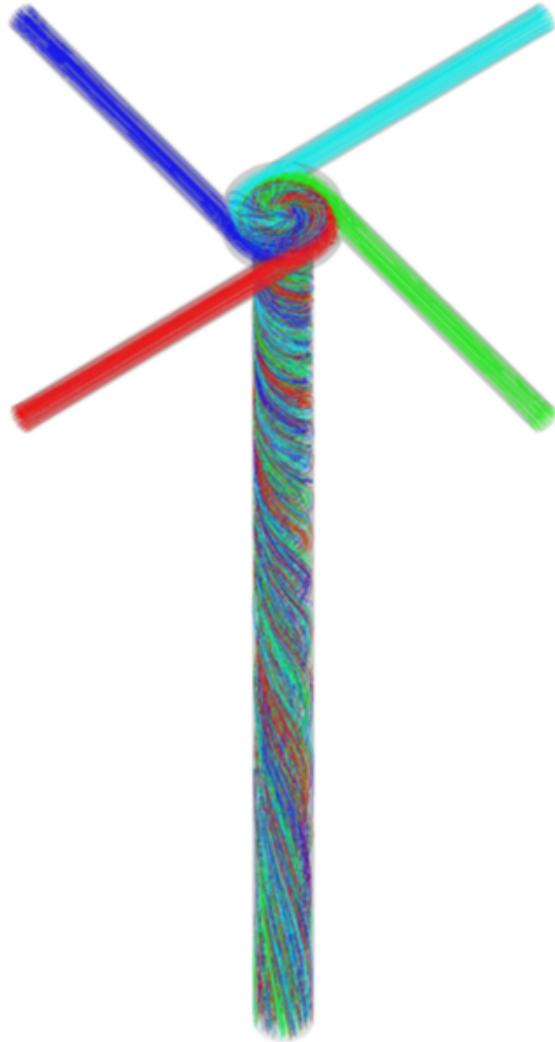


Figura 4.1: Rappresentazione del miscelatore vortex.

4.2.2 Misurazione di distribuzione granulometrica con *light-scattering* statico: Coulter LS32

Si tratta di un analizzatore di dimensioni particellari basato sulla diffrazione laser, utilizzato per misurare la distribuzione granulometrica di particelle sia in sospensione liquida che in forma di polvere secca. Questo strumento sfrutta un fascio di luce laser che attraversa il campione. Quando questo incontra le particelle viene diffusa in tutte le direzioni. In base a come diffonde la luce, e quindi all'angolo di diffusione, si può stabilire la dimensione delle particelle: le particelle più grandi deviano la luce con angoli piccoli, viceversa per le particelle piccole. L'intensità e la distribuzione angolare della luce diffratta vengono raccolte da un rivelatore e analizzate per ricostruire la distribuzione granulometrica del campione.

4.3 Variabili studiate e influenza all'interno del processo

4.3.1 Natura della soluzione di cobalto

Come detto precedentemente, all'interno del progetto di questa tesi sono state confrontate due soluzioni: una di cobalto puro e una proveniente da una reale operazione di "*leaching*". Le diverse composizioni hanno permesso di evidenziare quali fattori possono influenzare il processo di recupero e osservare quali sono le differenze tra le precipitazioni delle due soluzioni, come ad esempio il ruolo di altri metalli all'interno della soluzione o l'influenza delle impurezze. Per quanto riguarda la soluzione pura, è stata utilizzata una soluzione di solfato di cobalto eptaidrato (puro al 99%) con una concentrazione pari a 1 mol/L. L'utilizzo di questa soluzione permette di studiare la precipitazione del cobalto in assenza di fattori esterni che potrebbero influenzare il processo. Nonostante si tratti di una condizione che difficilmente si può presentare nei casi reali di processi di recupero delle batterie, i risultati ottenuti dalle esperienze sono di notevole importanza per un duplice motivo: il primo è il confronto diretto con la soluzione proveniente dall'operazione di "*leaching*", mentre il secondo è la possibilità di utilizzarli come riferimento per le simulazioni numeriche del processo di precipitazione dell'idrossido di cobalto. Le esperienze sperimentali del processo di precipitazione utilizzando la soluzione proveniente da "*leaching*", invece, permette di poter simulare il processo reale e analizzare l'influenza delle diverse condizioni operative e alcuni fattori esterni che comunemente si possono presentare nei processi di recupero. Dunque, la possibilità di poter confrontare i risultati di queste due soluzioni è di grande importanza per poter avere alcuni punti di riferimento da cui partire per approfondire ulteriormente questo processo.

4.3.2 Presenza del miscelamento

Nonostante le basse quantità di volumi utilizzati nelle esperienze sperimentali, si è voluto verificare l'effetto del miscelamento e le conseguenze sul prodotto finale. Quando il sistema si trova in condizioni di sovrasaturazione, oltre che i già citati fenomeni di nucleazione omogenea, eterogenea e crescita, possono presentarsi due fenomeni in antitesi tra loro: l'aggregazione e la rottura. L'aggregazione è il processo per cui due nuclei di piccole dimensioni si uniscono portando alla formazione di un solo nucleo. La rottura, invece, è il processo opposto. Un nucleo di grandi dimensioni può frammentarsi e generare due o più nuclei di dimensione minore. Questi due fenomeni dipendono da diversi fattori che possono favorire uno dei due a discapito dell'altro. A seconda della condizione in cui si trova il sistema, si instaura un equilibrio tra aggregazione e rottura. Ad esempio, nei sistemi in cui è presente un'alta concentrazione di nuclei il fenomeno dell'aggregazione sarà favorito. Viceversa, quando la concentrazione di particelle è molto bassa sarà favorita la rottura. Tuttavia, uno dei fattori che influenza maggiormente l'equilibrio tra questi due fenomeni è l'agitazione. Per questo motivo, sono state condotte esperienze sperimentali con e senza agitazione. Nelle prove senza miscelazione, le collisioni tra le particelle sono poco frequenti e il sistema è libero di evolversi tramite il fenomeno della diffusione. Ciò comporta una maggiore tendenza all'aggregazione spontanea delle particelle, portando alla formazione di nuclei con dimensioni medie maggiori. Al contrario, nelle prove in cui è stato utilizzato il miscelatore, l'agitazione aumenta la frequenza delle collisioni tra le particelle e provoca delle forze di taglio, le quali contribuiscono a incrementare il fenomeno della rottura. Come conseguenza, è favorita la produzione di nuclei di piccole dimensioni. Per le numerose prove in cui è stato utilizzato il miscelatore, è stata impostata una velocità di agitazione pari a 600 rpm (scelta definita dalle esperienze sperimentali effettuate in precedenti progetti).

4.3.3 Portata di alimentazione e quindi velocità di miscelazione

L'utilizzo di diverse portate in ingresso al vortex permette di poter confrontare come il tempo di permanenza all'interno del reattore influisce sulla cristallizzazione. Infatti, tramite l'utilizzo della seguente formula, è possibile ricavare il valore del tempo di residenza all'interno del reattore:

$$\frac{A \cdot L}{\dot{V}}$$

dove A è la sezione d'ingresso del reattore, L è lunghezza del reattore dopo la camera di miscelamento e \dot{V} è la portata volumetrica totale delle quattro correnti.

Nella tabella 3 vengono riportare le condizioni operative utilizzate nelle prove sperimentali effettuate:

Portata mL/min	Sezione reattore (mm^2)	Lunghezza reattore (mm)	Tempo di residenza (s)
50	3,14	41	0,1545
100	3,14	41	0,0772
150	3,14	41	0,0515

Tabella 4.2: tempi di residenza relativi alle diverse portate utilizzate nelle prove sperimentali.

La portata, dunque, è il parametro che permette di regolare il tempo di residenza all'interno del reattore. Tutte le portate utilizzate hanno permesso la reazione di precipitazione del cobalto. Infatti, quest'ultima è una reazione istantanea in ambiente basico ($Ks_0 = 10^{-14,2}$) [21] e dunque, anche tempi di permanenza molto bassi, si sono rivelati sufficienti. È importante sottolineare che la portata delle alimentazioni è correlata anche alla turbolenza del sistema. Quest'ultima, infatti, risulta essere molto diversa nelle tre casistiche studiate, influenzando la cristallizzazione dell'idrossido finale.

4.3.4 Concentrazione del cobalto all'interno della soluzione campione

L'interesse nel variare la concentrazione di cobalto risiede nel voler osservare come cambia la cristallizzazione modificando un fattore che agisce sul parametro chiave del processo: la sovrasaturazione. All'interno del capitolo 3 è presente una descrizione dettagliata della sovrasaturazione e della sua importanza all'interno del processo di cristallizzazione. Dunque, la ragione per cui sono state eseguite queste prove sperimentali è quella di poter confrontare prove sperimentali con diversi livelli di sovrasaturazione, in modo da poter analizzare come variano i fenomeni di nucleazione, omogenea ed eterogenea, e crescita nelle diverse casistiche. Per poter osservare questi risultati, sono state effettuate prove in due diverse condizioni operative: nella prima si è utilizzata una soluzione con una concentrazione di cobalto pari a 0,15 mol/L, mentre nella seconda è stato scelto di utilizzare una soluzione con una concentrazione di cobalto pari a 0,05 mol/L.

4.3.5 Concentrazione dell'ammoniaca

L'ammoniaca, come descritto nel capitolo 3, ha il ruolo di agente chelante all'interno del processo. I cationi metallici presenti all'interno della soluzione reagiscono con

l'ammoniaca per generare complessi metallici, i quali rendono indisponibili parte dei cationi per la reazione di precipitazione. In questo modo vengono modificati alcuni parametri del processo, come il livello di sovrasaturazione e la velocità di reazione della precipitazione degli idrossidi metallici. Per poter studiare gli effetti e le conseguenze di questo agente chelante sul prodotto finale, sono state effettuate prove con diverse concentrazioni di ammoniaca:

- Concentrazione di ammoniaca stechiometrica alla concentrazione di cobalto;
 - Concentrazione di ammoniaca pari alla metà della concentrazione del cobalto;
 - Concentrazione di ammoniaca pari al doppio della concentrazione del cobalto.
- Attraverso questa strategia è stato possibile confrontare i risultati nelle diverse condizioni operative.

4.4 Riassunto prove effettuate

Nella seguente tabella 4.3, vengono riassunte tutte le prove effettuate, evidenziando le diverse condizioni operative.

Numero prova	Soluzione $CoSO_4$	Soluzione proveniente da lisciviazione	Presenza mixing 600 rpm	Portata totale mL/min	Concentrazione molare Co mol/L	Concentrazione molare NH_3 mol/L	Concentrazione molare NaOH mol/L
1	x		no	50	0,15	0,15	0,15
2	x		no	100	0,15	0,15	0,15
3	x		no	150	0,15	0,15	0,15
4	x		no	150	0,05	0,05	0,05
5	x		no	150	0,15	0,30	0,15
6	x		no	150	0,15	0,075	0,15
7		x	no	50	0,15	0,15	2
8		x	no	100	0,15	0,15	2
9		x	no	150	0,15	0,15	2
10		x	no	150	0,05	0,05	1,36
11		x	no	150	0,15	0,30	2
12		x	no	150	0,15	0,075	2
13	x		si	50	0,15	0,15	0,15
14	x		si	100	0,15	0,15	0,15
15	x		si	150	0,15	0,15	0,15
16	x		si	150	0,05	0,05	0,05
17	x		si	150	0,15	0,30	0,15
18	x		si	150	0,15	0,075	0,15
19		x	si	50	0,15	0,15	2
20		x	si	100	0,15	0,15	2
21		x	si	150	0,15	0,15	2
22		x	si	150	0,05	0,05	1,36
23		x	si	150	0,15	0,30	2
24		x	si	150	0,15	0,075	2

Tabella 4.3: riassunto delle prove effettuate.

4.5 Esempio di raccolta dati di una delle prove effettuate

Di seguito, viene mostrata una delle raccolte dati di una prova sperimentale che è stata eseguita. Il seguente caso riguarda il trattamento della soluzione proveniente da “*leaching*” non diluita, dunque con una concentrazione di cobalto 0,15 M, che è stata fatta reagire con una soluzione di 50 ml di NaOH ad una concentrazione pari a 2 M e una soluzione di volume 25 ml di NH₃ con una concentrazione pari a 0,30 M. Dopo la precipitazione, la soluzione è stata trattata con una miscelazione con velocità pari a 600 rpm con influssione continua di N₂ per quattro ore totali. Nella figura (4.2) viene riportato l’andamento della PSD nel tempo:

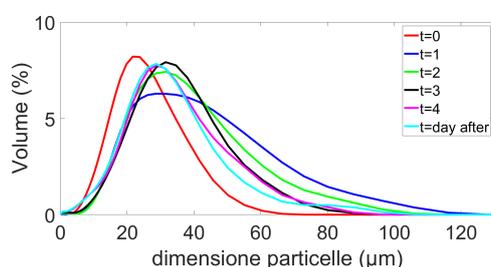


Figura 4.2: Andamento PSD al variare del tempo.

L’evoluzione della PSD nel tempo dimostra come varia la dispersione dei cristalli precipitati durante l’intero processo. La curva ottenuta è monomodale e tende a spostarsi verso dimensioni maggiori (quindi verso destra) e, come si può notare, il picco tende ad abbassarsi ed allargarsi. Inoltre, dalle misurazioni di PSD, possono essere estrapolati alcuni parametri caratteristici che vengono spesso utilizzati per semplificare la comprensione dei risultati ottenuti, nel capitolo successivo verranno analizzati più nel dettaglio. Questi risultati vengono rappresentati nella tabella (4.4) e l’andamento viene rappresentato nella figura (4.3):

	t = 0 h	t = 1 h	t = 2 h	t = 3 h	t = 4 h	t = <i>day after</i>
mean (µm)	15,00	12,50	12,42	13,32	16,48	16,77
mode (µm)	16,93	12,43	12,06	14,50	16,40	16,40
d10 (µm)	6,48	5,53	5,53	6,03	7,48	7,91
d50 (µm)	14,02	11,40	11,52	12,39	15,03	15,50
d90 (µm)	24,26	20,70	20,60	21,75	27,59	27,48
D(3,2) (µm)	14,80	13,86	10,32	8,90	6,29	6,02

Tabella 4.4: andamento dei parametri caratteristici nel tempo.

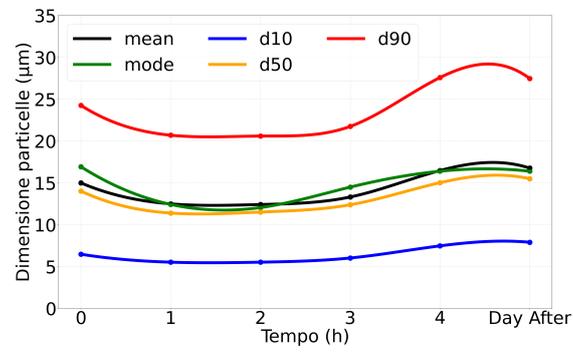


Figura 4.3: Rappresentazione grafica dell'andamento dei parametri caratteristici nel tempo.

Capitolo 5

Analisi dei risultati

In questo capitolo saranno presentati e analizzati i risultati ottenuti nelle esperienze sperimentali eseguite per il progetto. L'obiettivo è quello di studiare la precipitazione dell'idrossido di cobalto e analizzare come alcuni fattori influenzano il processo. Come illustrato nella tabella 4 del capitolo precedente, sono state eseguite un totale di 24 prove che si differenziano in base al tipo di variabili studiate. Per ognuna di esse sono state effettuate prove di "*Particle Size Distribution*" dalle quali sono stati estrapolati alcuni parametri caratteristici della distribuzione granulometrica del precipitato. Quest'ultimi sono stati scelti in modo che potessero descrivere in modo più intuitivo e mirato l'andamento delle distribuzioni e delle dimensioni dei cristalli nel tempo.

Il "mean" è la media aritmetica dei diametri delle particelle nella distribuzione, calcolata come la somma di tutti i diametri divisa per il numero totale di particelle:

$$d_{mean} = \frac{\sum(n_i d_i)}{\sum(n_i)} \quad (5.1)$$

Questo parametro viene utilizzato per avere una visione generale dell'intera distribuzione. In alcuni casi, però, può essere influenzata dagli "outlier", ovvero dei valori estremi e anomali di particelle che si discostano molto dagli altri. Questi possono essere dovuti ad errori di misura, condizioni sperimentali particolari o errori manuali.

La "mode", moda in italiano, rappresenta il valore di diametro più frequente nella distribuzione, ossia il valore che corrisponde al picco massimo della curva di distribuzione.

Il "d₁₀", "d₅₀", "d₉₀", invece, sono parametri che rappresentano percentili della distribuzione cumulativa della dimensione delle particelle:

- Il “ d_{10} ” (diametro decimale), permette di identificare il valore di diametro al di sotto del quale si trova il 10% delle particelle, fornendo un’indicazione sulla frazione di particelle più fini della distribuzione granulometrica. Per questo progetto è stato utilizzato uno strumento (Coulter) a diffrazione laser, che per ricavare i valori percentuali utilizza il seguente meccanismo: misurazione, raccolta dati e calcolo della distribuzione cumulativa F_d . Successivamente calcola il valore corrispondente al percentile oppure, se necessario, effettua un’interpolazione lineare.

Con la formula (5.2) viene mostrata la rappresentazione matematica:

$$F_d(d_{10}) = \frac{\sum(n_i(d_i < d_{10}))}{\sum(n_i)} \quad (5.2)$$

- Il “ d_{50} ” (diametro cinquantiesimale o mediana granulometrica), indica il valore di diametro al di sotto del quale si trova il 50% delle particelle. Questo parametro è di grande importanza perché è utile per confrontare diverse distribuzioni indipendentemente dalle forme delle curve granulometriche, fornisce un valore rappresentativo della popolazione di particelle e, soprattutto, è indipendente dagli outlier, in quanto si tratta di un parametro che dipende dalla posizione dei valori all’interno della distribuzione e non dal dato numerico.

$$F_d(d_{50}) = \frac{\sum(n_i(d_i < d_{50}))}{\sum(n_i)} \quad (5.3)$$

- Il “ d_{90} ” (diametro novantesimale), in conclusione, è il valore di diametro al di sotto del quale sono presenti il 90% delle particelle del sistema. Il ruolo di questo parametro è di fornire informazioni sulla frazione di particelle più grossolana della distribuzione.

$$F_d(d_{90}) = \frac{\sum(n_i(d_i < d_{90}))}{\sum(n_i)} \quad (5.4)$$

L’analisi dei risultati vedrà in primis la rappresentazione degli andamenti del “ d_{10} ”, “ d_{50} ”, “ d_{90} ” al variare del tempo di quattro prove che si differenziano tra loro per la soluzione di cobalto impiegata e l’utilizzo dello “*stirrer mixer*”. Successivamente saranno approfondite il ruolo della natura della soluzione del cobalto e della miscelazione e come questi fattori influenzano la produzione dell’idrossido di cobalto. Infine, alcuni confronti verranno effettuati per provare a stabilire quale ruolo ricoprono l’ammoniaca, la portata totale utilizzata e la diluizione del sistema.

5.1 Rappresentazione andamenti del "d₁₀", "d₅₀", "d₉₀"

L'andamento dei parametri percentili permette di comprendere cosa succede alla popolazione di particelle all'interno della soluzione in modo intuitivo. Il parametro "d₉₀" sarà rappresentato dalla curva superiore mentre, il "d₅₀" da quella intermedia e il "d₁₀" dalla curva inferiore. Inoltre, è stata riempita l'area tra le due curve estreme. Questa scelta deriva dalla volontà di voler evidenziare un'altra caratteristica della popolazione di particelle. Infatti, più l'area è sottile tra le curve del "d₁₀" e del "d₉₀" e più stretta sarà la distribuzione dimensionale. Al contrario, ovviamente, una maggiore differenza tra le due curve significherà che la distribuzione sarà più dispersa.

Di seguito, vengono presentati gli andamenti di quattro prove:

Numero prova	Soluzione $CoSO_4$	Soluzione proveniente da lisciviazione	Presenza mixing	Portata totale	Concentrazione molare Co	Concentrazione molare NH_3	Concentrazione molare NaOH
			600 rpm	mL/min	mol/L	mol/L	mol/L
1		x	no	150	0,15	0,15	2
2		x	si	150	0,15	0,15	2
3	x		no	150	0,15	0,15	0,15
4	x		si	150	0,15	0,15	0,15

Tabella 5.1: rappresentazione condizioni delle prove eseguite.

In questa prima prova la distribuzione e la granulometria delle particelle si modificano poco nel tempo. Nonostante ciò, è interessante notare come nella prima ora ci sia un notevole ridimensionamento delle particelle nel sistema e, successivamente, una graduale crescita che porta ad ottenere una dimensione finale simile a quella iniziale.

L'iniziale diminuzione delle dimensioni può essere attribuita al fenomeno della nucleazione, il quale porta alla formazione di nuove particelle di piccole dimensioni, diminuendo i parametri caratteristici della distribuzione. Successivamente, invece, al diminuire della concentrazione del soluto all'interno della soluzione, il fenomeno della crescita viene favorito e porta all'aumentare delle dimensioni delle particelle. Questo andamento è possibile grazie all'assenza dell'agitazione nei processi di trattamento dopo la precipitazione. Infatti, in queste condizioni operative, l'assenza di agitazione limita la nucleazione e favorisce la crescita.

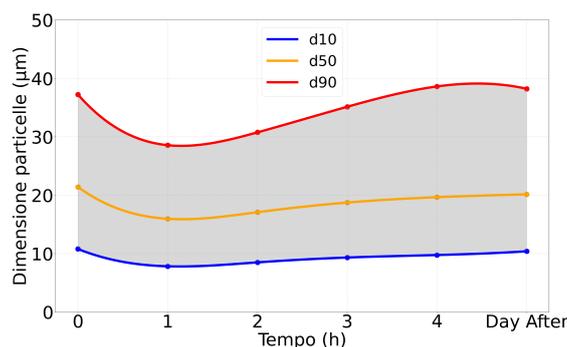


Figura 5.1: Andamento dei parametri "d₁₀", "d₅₀", "d₉₀" nel tempo per una soluzione proveniente da un processo di lisciviazione, senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M.

La stessa prova è stata effettuata includendo un'agitazione moderata tramite l'utilizzo di un miscelatore. In questa casistica, le dimensioni medie delle particelle tende ad aumentare nella prima ora dopo la precipitazione per poi rimanere costante nel tempo. Questo compartimento può essere associato alla presenza di più fenomeni all'interno del sistema: la nucleazione, la crescita, favorita da un'agitazione moderata perchè favorisce il trasporto delle molecole di soluto verso i nuclei esistenti, e i fenomeni di aggregazione e rottura. Quest'ultimi aumentano in un sistema in cui è presente l'agitazione.

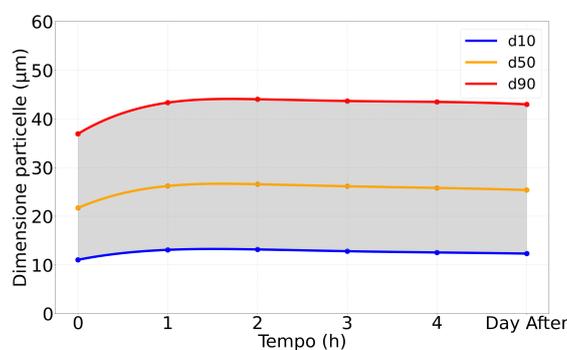


Figura 5.2: Andamento dei parametri "d₁₀", "d₅₀", "d₉₀" nel tempo per una soluzione proveniente da un processo di lisciviazione, con l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M.

Successivamente è stata analizzata una prova con una soluzione di solfato di cobalto. La distribuzione di questa prova sperimentale presenta una lieve diminuzione della dimensione delle particelle nel tempo. Questo comportamento è attribuibile ad una

limitata nucleazione e crescita, dovuta all'assenza di agitazione e alla diffusione come processo dominante.

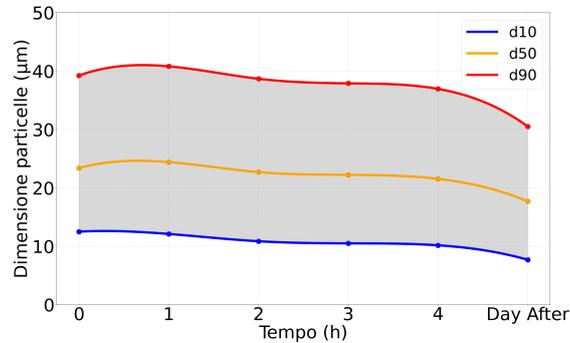


Figura 5.3: Andamento dei parametri "d₁₀", "d₅₀", "d₉₀" nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto, senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M.

Infine, è stata analizzata la distribuzione di una prova sperimentale di una soluzione di solfato di cobalto con agitazione. In questa casistica, è molto marcata la diminuzione delle dimensioni delle particelle nel tempo. Nonostante il fenomeno della crescita sia favorito dall'agitazione, in queste condizioni operative il fenomeno della rottura prevale nel periodo in cui è presente la miscelazione, mentre è possibile notare che dopo la quarta ora, quando il sistema è stato lasciato a riposo una notte senza trattamenti, la distribuzione cresce.

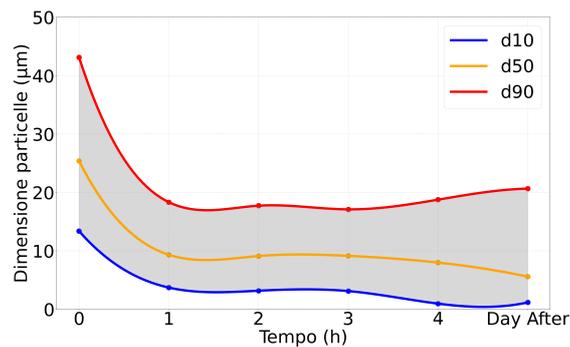


Figura 5.4: Andamento dei parametri "d₁₀", "d₅₀", "d₉₀" nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto, con l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M.

5.2 Effetto della natura della soluzione di cobalto

Sono stati effettuati dei confronti tra soluzioni di cobalto di natura diversa a parità di condizioni operative, per osservare gli effetti di questa variabile all'interno del processo. Ciò che interessa maggiormente è capire come la presenza di altri metalli (litio) e come la presenza di impurità possano condizionare la precipitazione e le dimensioni finali delle particelle.

Di seguito, vengono confrontati gli andamenti di quattro prove:

Numero prova	Soluzione $CoSO_4$	Soluzione proveniente da lisciviazione	Presenza mixing 600 rpm	Portata totale mL/min	Concentrazione molare Co mol/L	Concentrazione molare NH_3 mol/L	Concentrazione molare NaOH mol/L
1		x	no	150	0,15	0,30	2
2	x		no	150	0,15	0,30	0.15
3		x	si	150	0,15	0,30	2
4	x		si	150	0,15	0,30	0.15

Tabella 5.2: rappresentazione condizioni delle prove eseguite.

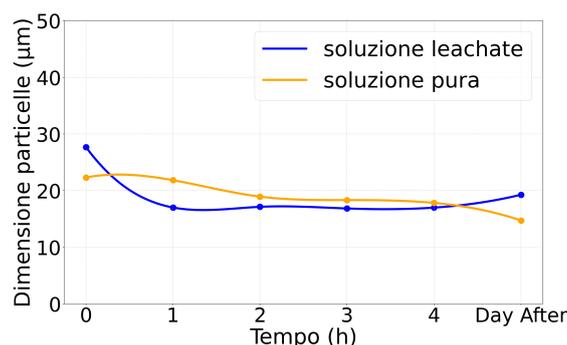


Figura 5.5: Andamento del parametro " d_{50} " nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto e per una soluzione proveniente da un processo di lisciviazione, senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, $[Co]=0,15$ M, $[NH_3]=0,30$ M.

La rappresentazione grafica delle due prove mostra che l'andamento del parametro " d_{50} " è molto simile in entrambe. Questo dimostra come la natura della soluzione non influisca in modo significativo sul precipitato a parità di condizione.

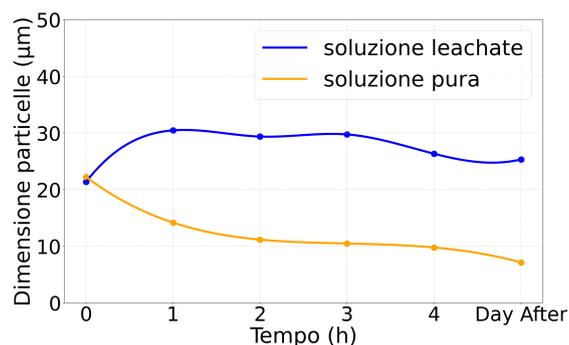


Figura 5.6: Andamento del parametro " d_{50} " nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto e per una soluzione proveniente da un processo di lisciviazione, con l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, $[\text{Co}]=0,15$ M, $[\text{NH}_3]=0,30$ M.

In questa casistica, invece, è netta la differenza tra le due soluzioni. L'andamento del parametro " d_{50} " dimostra che, a parità di condizioni operative, la natura della soluzione influisce in modo significativo sulle dimensioni del precipitato ottenuto. Infatti, per la soluzione pura di solfato di cobalto la dimensione delle particelle diminuisce nel tempo, dovuto alla forte presenza del fenomeno di rottura e ad un livello di sovrasaturazione maggiore. Al contrario, per la soluzione proveniente da un processo di lisciviazione la dimensione delle particelle aumenta nel tempo. Questo comportamento molto differente è, probabilmente, dovuto ad un livello di sovrasaturazione minore che favorisce il fenomeno della crescita molecolare rispetto che alla nucleazione.

5.3 Effetto dell'agitazione

Il confronto successivo è stato effettuato tra soluzioni di solfato di cobalto con e senza agitazione e soluzioni provenienti da un processo di lisciviazione con e senza agitazione, a parità di condizioni operative.

Di seguito, vengono confrontati gli andamenti di quattro prove:

Numero prova	Soluzione $CoSO_4$	Soluzione proveniente da lisciviazione	Presenza mixing	Portata totale	Concentrazione molare Co	Concentrazione molare NH_3	Concentrazione molare NaOH
			600 rpm	mL/min	mol/L	mol/L	mol/L
1		x	no	50	0,15	0,15	2
2		x	si	50	0,15	0,15	2
3	x	x	no	50	0,15	0,15	0,15
4	x		si	50	0,15	0,15	0,15

Tabella 5.3: rappresentazione condizioni delle prove eseguite.

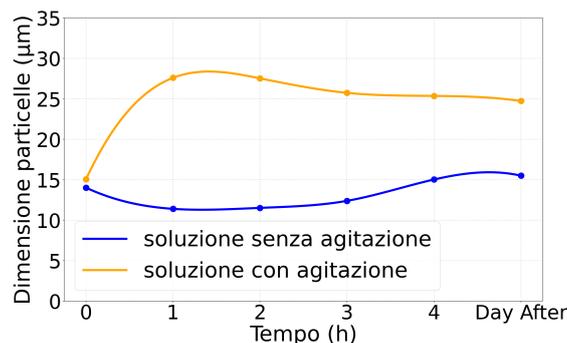


Figura 5.7: Andamento del parametro "d₅₀" nel tempo per una soluzione proveniente da un processo di lisciviazione, con e senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M.

Per le prove sperimentali effettuate con una soluzione proveniente da un processo di lisciviazione, la presenza dell'agitazione influisce direttamente sul risultato finale. Questi andamenti dimostrano che l'utilizzo di un miscelatore permette di ottenere una distribuzione di maggiori dimensioni rispetto ad una prova sperimentale in cui non viene utilizzata.

La miscelazione, infatti, favorisce la crescita molecolare e l'aggregazione di particelle rispetto della nucleazione. Questo comporta un aumento delle dimensioni delle particelle nel tempo. In assenza della miscelazione, invece, le dimensioni rimangono costanti nel tempo perché la diffusione molecolare è il processo dominante, che limita nucleazione e crescita.

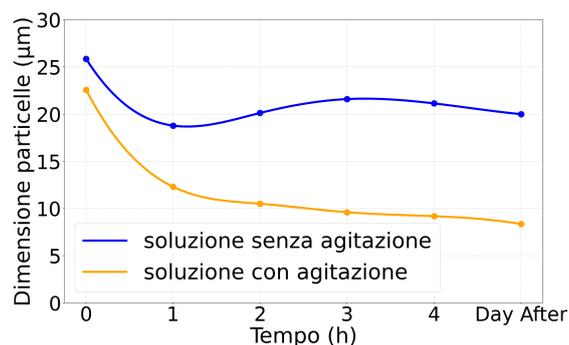


Figura 5.8: Andamento del parametro " d_{50} " nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto puro, con e senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 50 mL/min, $[\text{Co}] = 0,15 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0,15 \text{ M}$.

Nel confronto effettuato tra due soluzioni di solfato di cobalto, la presenza dell'agitazione influisce in modo totalmente differente rispetto al caso precedente. Infatti, la presenza del miscelatore porta ad ottenere una dimensione media delle particelle inferiore.

La nucleazione omogenea e il fenomeno della rottura vengono favoriti dall'agitazione rispetto alla crescita e all'aggregazione. Invece quando la miscelazione è assente, la diffusione risulta essere il meccanismo dominante all'interno del sistema, limitando i fenomeni di crescita e nucleazione.

Questi comportamenti sono stati confermati in tutte le prove effettuate esclusa un'eccezione. Infatti, è stato osservato che per una soluzione di solfato di cobalto trattata con miscelatore con una concentrazione di cobalto pari a 0,05 M, l'andamento del " d_{50} " si discosta da quanto affermato precedentemente. Lo stesso comportamento non è stato riscontrato per la prova sperimentale con la soluzione di cobalto proveniente dal processo di lisciviazione perchè, è bene ricordare, che in questo secondo caso all'interno della soluzione non si trova solo il cobalto ma anche litio e impurezze, che modificano l'equilibrio e il livello di sovrasaturazione del sistema.

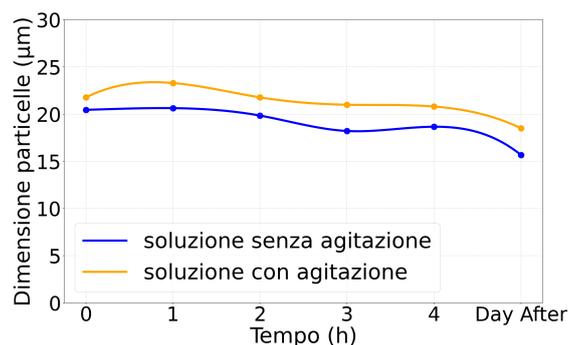


Figura 5.9: Andamento del parametro " d_{50} " nel tempo per una soluzione di solfato di cobalto puro, con e senza l'utilizzo di un miscelatore, con una portata di 150 mL/min, $[\text{Co}] = 0,05 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 0,05 \text{ M}$.

Come si può notare dalla **Figura 5.9** l'andamento dei valori del " d_{50} " risultano essere maggiori rispetto alla stessa soluzione in cui non è stata applicata la miscelazione. Questo risultato può essere giustificato dalla condizione di diluizione del sistema. Infatti, per la soluzione di solfato di cobalto, è solo la concentrazione di cobalto all'interno della soluzione che determina il livello di sovrasaturazione. Dunque, ciò che si può ipotizzare è che per questa prova sperimentale il livello di sovrasaturazione non fosse sufficiente da favorire la nucleazione a discapito della crescita. Come conseguenza, la dimensione delle particelle risulta essere maggiore rispetto alle prove con una concentrazione di cobalto superiore.

5.4 Effetto della portata in ingresso

La portata in ingresso è un parametro che determina il tempo di residenza delle soluzioni all'interno del reattore e, per questa ragione, si è voluto investigare l'effetto di questa variabile. Per questo confronto sono stati confrontati gli andamenti delle seguenti prove:

Numero prova	Soluzione $CoSO_4$	Soluzione proveniente da lisciviazione	Presenza mixing	Portata totale	Concentrazione molare Co	Concentrazione molare NH_3	Concentrazione molare NaOH
			600 rpm	mL/min	mol/L	mol/L	mol/L
1		x	no	50	0,15	0,15	2
2		x	si	50	0,15	0,15	2
3	x	x	no	50	0,15	0,15	0,15
4	x		si	50	0,15	0,15	0,15
5		x	no	100	0,15	0,15	2
6		x	si	100	0,15	0,15	2
7	x	x	no	100	0,15	0,15	0,15
8	x		si	100	0,15	0,15	0,15
9		x	no	150	0,15	0,15	2
10		x	si	150	0,15	0,15	2
11	x	x	no	150	0,15	0,15	0,15
12	x		si	150	0,15	0,15	0,15

Tabella 5.4: rappresentazione condizioni delle prove eseguite.

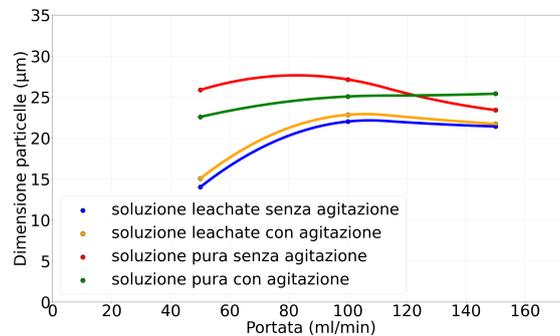


Figura 5.10: Andamento del " d_{50} " sotto diverse condizioni al tempo iniziale (subito dopo la precipitazione) al variare della portata in ingresso.

Osservando la figura si può notare come, al tempo iniziale, le soluzioni di solfato di cobalto e le soluzioni derivanti da un processo di lisciviazione presentino caratteristiche e andamenti profondamente diversi.

Le dimensioni delle soluzioni di solfato di cobalto rimangono circa costanti all'aumentare della portata in ingresso. Si osservano delle lievi differenze che però sono imputabili alle fluttuazioni di lettura dello strumento.

Per quanto riguardano le soluzioni di "leachate", invece, si può osservare un andamento variabile. Per un valore di portata entrante pari a 50 mL/min, la dimensione delle particelle risulta essere inferiore rispetto alle portate maggiori, alle quali le dimensioni delle particelle risultano quasi identiche. Questo risultato può essere interpretato nel seguente modo: una portata minore comporta un maggiore tempo di residenza all'interno del reattore e una minore turbolenza. Questi due fattori portano a favorire la nucleazione piuttosto che la crescita e dunque alla formazione di un numero elevato di nuclei di piccole dimensioni. Al contrario, per alti valori di portata, il tempo di permanenza diminuisce e dunque anche il tempo di contatto

tra i reagenti. Queste condizioni sfavoriscono la nucleazione, che quindi sarà bassa, mentre aumentano il trasporto molecolare, e dunque la crescita. Il sistema, quindi, conterrà meno nuclei ma di dimensioni maggiori.

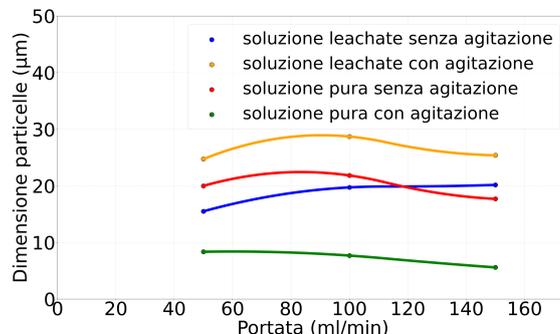


Figura 5.11: Andamento del " d_{50} " sotto diverse condizioni al tempo finale (il giorno successivo) al variare della portata in ingresso.

Osservando la figura si può notare come, al tempo finale, le soluzioni si presentino con le stesse caratteristiche e andamenti descritti in precedenza per ogni valore di portata. Infatti, le dimensioni della soluzioni di "*leachate*" con agitazione sono maggiori rispetto a quelli in cui è assente la miscelazione e le dimensioni della soluzione pura con miscelazione siano minori della soluzione senza agitazione. Mentre per le soluzioni di "*leachate*" le dimensioni rimangono circa costanti all'aumentare della portata in ingresso, si può notare come per le soluzioni di solfato di cobalto, invece, all'aumentare della portata le dimensioni aumentino per la prova senza agitazione e diminuiscano per la prova con agitazione. Si tratta, però, di lievi differenze che risultano poco influenti sul risultato finale.

5.5 Effetto della concentrazione di cobalto

Il confronto successivo è stato effettuato tra soluzioni di solfato di cobalto con e senza agitazione e soluzioni provenienti da un processo di lisciviazione con e senza agitazione, con diverse concentrazioni iniziali di cobalto.

Di seguito, vengono presentate le prove effettuate:

Numero prova	Soluzione $CoSO_4$	Soluzione proveniente da lisciviazione	Presenza mixing 600 rpm	Portata totale mL/min	Concentrazione molare Co mol/L	Concentrazione molare NH_3 mol/L	Concentrazione molare NaOH mol/L
1		x	no	150	0,05	0,05	1.36
2		x	si	150	0,05	0,05	1.36
3	x		no	150	0,05	0,05	0,05
4	x		si	150	0,05	0,05	0,05
1		x	no	150	0,15	0,15	2
2		x	si	150	0,15	0,15	2
3	x		no	150	0,15	0,15	0,15
4	x		si	150	0,15	0,15	0,15

Tabella 5.5: rappresentazione condizioni delle prove eseguite.

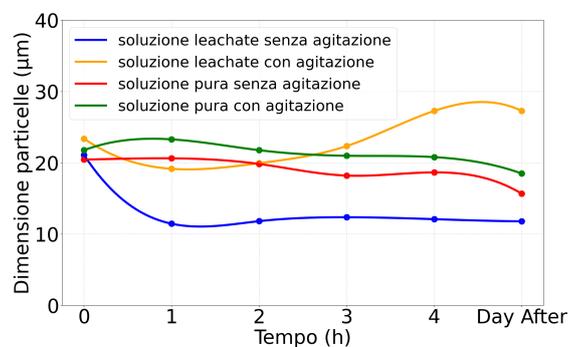


Figura 5.12: Andamento del " d_{50} " sotto diverse condizioni nel tempo con una concentrazione di cobalto pari a 0,05 M

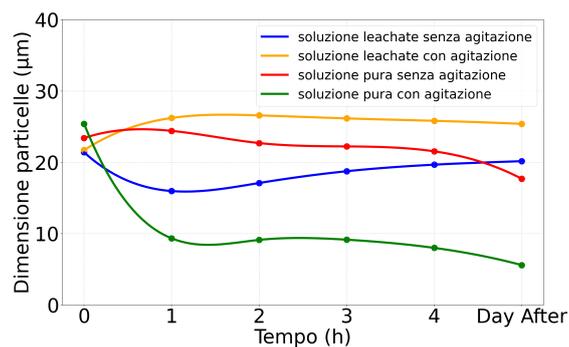


Figura 5.13: Andamento del " d_{50} " sotto diverse condizioni nel tempo con una concentrazione di cobalto pari a Co 0,15 M

Confrontando le due figure si possono notare le differenze tra sistemi a diversa concentrazione iniziale di cobalto. Come citato precedentemente nel **sottocapitolo 5.1.2**, la differenza maggiore risiede nella prova che vede coinvolta la soluzione pura sottoposta a miscelazione.

Oltre a questa, però, bisogna considerare due aspetti molto importanti: il primo è che in un sistema più diluito il livello di sovrasaturazione diminuisce, il secondo è che in assenza di miscelazione nuovamente la diffusione è il meccanismo che governa il trasferimento di massa all'interno del processo.

La combinazione di questi due fattori comporta, come conseguenza, che i valori del "d₅₀" nelle prove senza agitazione siano inferiori per il sistema più diluito.

5.6 Effetto della concentrazione di ammoniaca

Infine, è stato effettuato un confronto per osservare l'effetto della concentrazione dell'ammoniaca e come questa influisse sul processo di precipitazione dell'idrossido di cobalto.

Di seguito, vengono presentate le prove effettuate:

Numero prova	Soluzione $CoSO_4$	Soluzione proveniente da lisciviazione	Presenza mixing 600 rpm	Portata totale mL/min	Concentrazione molare Co mol/L	Concentrazione molare NH_3 mol/L	Concentrazione molare NaOH mol/L
1		x	no	150	0,15	0,075	2
2		x	si	150	0,15	0,075	2
3	x		no	150	0,15	0,075	0.15
4	x		si	150	0,15	0,075	0.15
1		x	no	150	0,15	0,30	2
2		x	si	150	0,15	0,30	2
3	x		no	150	0,15	0,30	0.15
4	x		si	150	0,15	0,30	0.15

Tabella 5.6: rappresentazione condizioni delle prove eseguite.

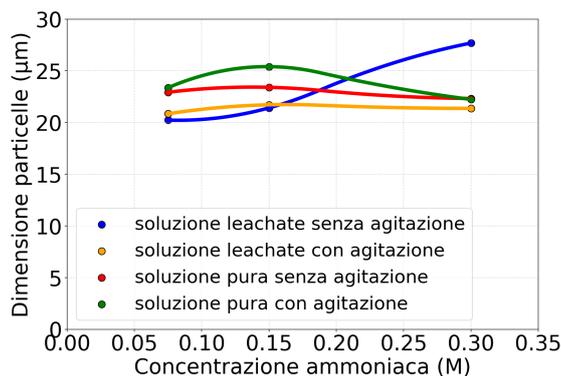


Figura 5.14: Andamento del " d_{50} " sotto diverse condizioni al tempo iniziale (subito dopo la precipitazione) al variare della concentrazione di ammoniaca.

L'andamento delle dimensioni delle particelle al tempo iniziale risulta essere costante al variare della concentrazione di ammoniaca per tutte le prove tranne che per la soluzione "leachate" senza agitazione. Quest'ultima, infatti, presenta un aumento delle dimensioni all'aumentare della concentrazione di ammoniaca. Ricordando che il ruolo dell'ammoniaca è di agente chelante, ovvero reagire con i cationi metallici in soluzione e renderli indisponibili per la reazione di precipitazione, osservando la figura si può notare come l'effetto di questo reagente in condizioni di assenza di miscelazione e con la soluzione "leachate" sia molto marcato. Questo comportamento è supportato dal fatto che questo reagente, riducendo i cationi in soluzione, limita la formazione di nuclei, portando ad ottenere una distribuzione mediamente di dimensione maggiore.

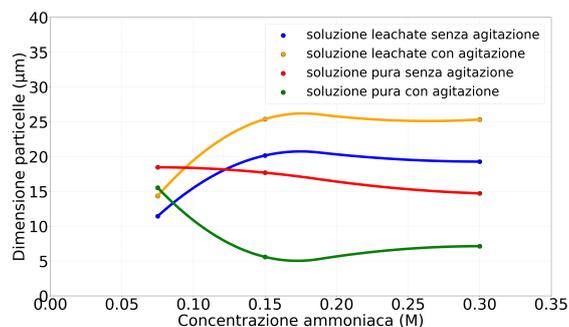


Figura 5.15: Andamento del " d_{50} " sotto diverse condizioni al tempo finale (il giorno successivo) al variare della concentrazione di ammoniaca.

Al tempo finale, invece, l'andamento delle dimensioni delle particelle cambia notevolmente al variare della concentrazione di ammoniaca. Per le soluzioni provenienti dal processo di lisciviazione, una bassa concentrazione

di ammoniaca tende ad aumentare la disponibilità di cationi metallici all'interno del sistema, favorendo la nucleazione e portando ad ottenere una distribuzione di dimensioni minori rispetto ai processi in cui sono state utilizzate concentrazioni di ammoniaca maggiori.

Per le soluzioni di cobalto puro, invece, l'andamento è profondamente diverso. All'aumentare della concentrazione di ammoniaca, infatti, le dimensioni delle particelle diminuiscono. Per questa tipologia di prova, però, è necessario fare un approfondimento.

La soluzione proveniente dal processo di lisciviazione contiene acido acetico in concentrazione 4,3 M. L'ammoniaca, dunque, viene inizialmente consumata insieme all'idrossido di sodio per neutralizzare l'acido acetico e successivamente come agente chelante. Nel caso della soluzione pura, invece, l'ammoniaca svolge il solo ruolo di agente chelante, oltre che ad aumentare ulteriormente il pH del sistema. In queste particolari condizioni, la sovrasaturazione aumenta e il fenomeno più favorito è la nucleazione. Per questa ragione le dimensioni delle soluzioni pure tendono a diminuire all'aumentare dell'ammoniaca.

5.7 Analisi XRD

Per concludere il progetto di questa tesi, sono state effettuate delle analisi XRD (diffrazione a raggi X) su sei campioni diversi per ottenere informazioni aggiuntive riguardo la composizione del precipitato. La preparazione dei campioni per l'analisi XRD ha seguito il protocollo descritto nei capitoli precedenti, seguito successivamente da una fase di lavaggio e filtrazione del materiale precipitato. In seguito, i campioni sono stati lasciati ad asciugare affinché si ottenesse una polvere secca, la quale è stata macinata grazie all'impiego di un mortaio. In seguito a quest'ultimo passaggio, il campione è pronto per essere sottoposto all'analisi.

La diffrazione a raggi x si basa sulla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (5.5)$$

dove n è il numero di ordine della diffrazione (un numero intero), λ è la lunghezza d'onda dei raggi X, d è la distanza interplanare e θ è l'angolo di diffrazione.

Il funzionamento dello strumento è il seguente: un fascio di raggi X viene generato e colpisce un anodo metallico. Quando i raggi X colpiscono il campione, vengono diffusi dagli atomi che sono disposti in piani cristallini, producendo dei massimi di intensità (definiti picchi di intensità) che dipendono dalla distanza dei piani d dei piani cristallini. L'angolo di diffrazione e l'intensità dei picchi rivelano la struttura cristallina, la fase e l'orientazione del materiale.

Le analisi sono state effettuate sui seguenti campioni:

Numero prova	Soluzione $CoSO_4$	Soluzione proveniente da lisciviazione	Presenza mixing	Portata totale	Concentrazione molare Co	Concentrazione molare NH_3	Concentrazione molare NaOH
			600 rpm	mL/min	mol/L	mol/L	mol/L
1		x	si	100	0,15	0,15	2
2		x	si	50	0,15	0,15	2
3		x	no	100	0,15	0,15	2
4	x		si	100	0,15	0,15	0,15
5	x		si	50	0,15	0,15	0,15
6	x		no	100	0,15	0,15	0,15

Tabella 5.7: rappresentazione condizioni delle prove eseguite.

Di seguito, viene illustrato il diffrattogramma delle sei analisi. Dall'analisi XRD si

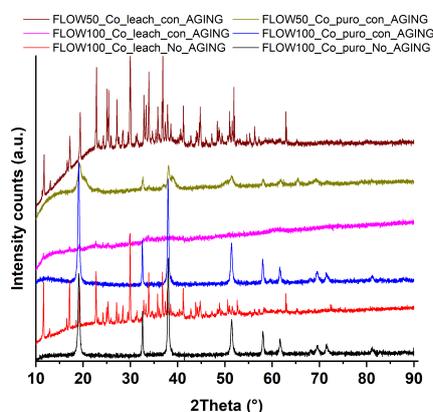


Figura 5.16: Analisi XRD dei campioni analizzati.

possono trarre le seguenti considerazioni:

- il precipitato derivante dalla soluzione "leachate" con agitazione e portata 100 mL/min (curva rosa) risulta avere una struttura amorfa;
- il precipitato derivante dalla soluzione "leachate" con agitazione e portata 50 mL/min (curva marrone) e il precipitato derivante dalla soluzione "leachate" senza agitazione e portata 100 mL/min (curva rossa) presentano numerosi picchi associabili all'acetato di sodio. Si tratta di un risultato parziale e, sfortunatamente, i picchi caratteristici dell'idrossido di cobalto si trovano a valori di θ prossimi ad alcuni dei picchi peculiari dell'acetato di sodio, di conseguenza da questa analisi non si può stabilire con sicurezza la presenza dell'idrossido di cobalto (nonostante l'indexing prenda solamente l'80% dei picchi);

- il precipitato derivante dalla soluzione pura con agitazione e portata 100 mL/min (curva blu) e il precipitato derivante dalla soluzione pura senza agitazione e portata 100 mL/min (curva nera) presentano i tipici picchi dell'idrossido di cobalto.
- infine, il precipitato derivante dalla soluzione pura con agitazione e portata 50 mL/min (curva verde) presenta i picchi dell'idrossido di cobalto e dell'ossido di cobalto.

Capitolo 6

Conclusioni

Nel presente progetto di tesi è stata analizzata la precipitazione dell'idrossido di cobalto in diverse condizioni operative, considerando l'effetto di vari parametri, tra cui la natura della soluzione (pura o proveniente da un processo di lisciviazione), il regime di agitazione, la portata in ingresso, la concentrazione iniziale di cobalto e la concentrazione di ammoniaca. I risultati ottenuti hanno evidenziato come ciascuno di questi fattori influenzi in modo significativo la crescita cristallina, la nucleazione e la distribuzione granulometrica delle particelle precipitate.

Dall'analisi della distribuzione granulometrica, tramite PSD e parametri caratteristici come il "*mean*", la "*mode*", " d_{10} ", " d_{50} " e il " d_{90} ", è emerso che le soluzioni pure e provenienti da lisciviazione si comportano in maniera differente, con le seconde che sembrano portare a una maggiore crescita cristallina in condizioni di agitazione, probabilmente per la presenza di altri elementi e impurità che influenzano la cinetica di precipitazione, mentre per le soluzioni pure, l'agitazione favorisce la nucleazione portando alla formazione di particelle più piccole; le condizioni di portata influenzano la dimensione finale delle particelle soprattutto per le soluzioni provenienti da lisciviazione, con basse portate che favoriscono la nucleazione rispetto alla crescita, mentre alte portate permettono uno sviluppo maggiore dei cristalli; la concentrazione di ammoniaca ha un ruolo chiave nel determinare il livello di sovrasaturazione: valori più elevati inducono una nucleazione più intensa nelle soluzioni pure, portando ad ottenere particelle di dimensioni minori. Nel caso di soluzione derivanti dal processo di lisciviazione, invece, alte portate di ammoniaca portano a una maggiore crescita cristallina; infine, la diluizione del sistema influenza notevolmente l'andamento delle dimensioni delle particelle, nel caso di soluzione pura le dimensioni tendono ad aumentare, sintomo di un livello di sovrasaturazione non sufficiente per la nucleazione, mentre per le soluzioni provenienti da lisciviazione, si osserva una lieve diminuzione delle dimensioni delle particelle soprattutto nella prova senza agitazione, sintomo che la nucleazione viene favorita.

Sebbene lo studio abbia fornito risultati significativi, ci sono diversi aspetti che

potrebbero essere approfonditi per ampliare la ricerca, come ad esempio l'effetto delle impurità nel leachate, analisi della morfologia dei cristalli tramite tecniche di microscopia (SEM, TEM) per poter avere informazioni sulla morfologia dei cristalli, la modellazione del fenomeno di nucleazione e crescita in funzione dei parametri operativi tramite simulazioni numeriche e infine valutare l'efficienza del processo considerando aspetti economici e la sostenibilità del processo.

I risultati di questo studio rappresentano un primo passo nella comprensione della precipitazione dell'idrossido di cobalto e forniscono una base solida per futuri sviluppi nel campo della sintesi controllata di materiali per applicazioni industriali e nel recupero di metalli critici da soluzioni provenienti da processo di lisciviazione.

Appendice A

Prove di PSD e parametri caratteristici

A.1 Portata 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M

A.1.1 "*Leachate*", "no agitazione", portata 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M

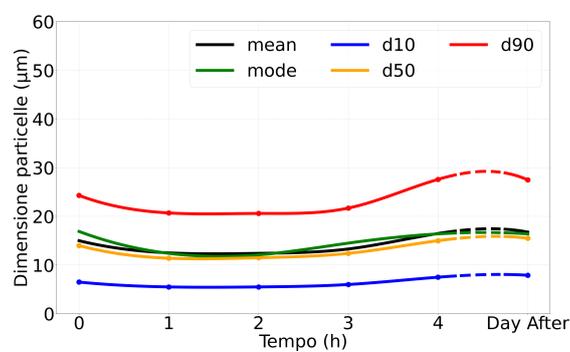


Figura A.1: Andamento parametri caratteristici.

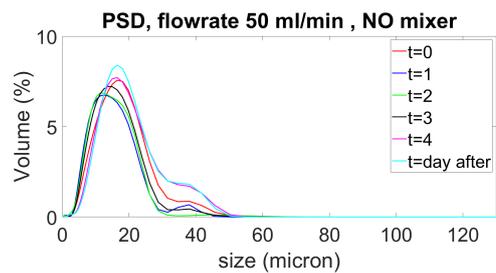


Figura A.2: PSD.

A.1.2 "Leachate", "con agitazione", portata 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M

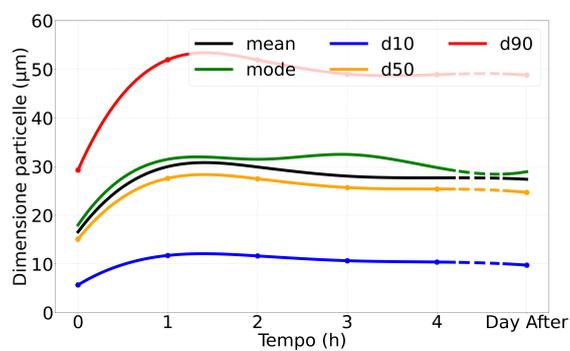


Figura A.3: Andamento parametri caratteristici.

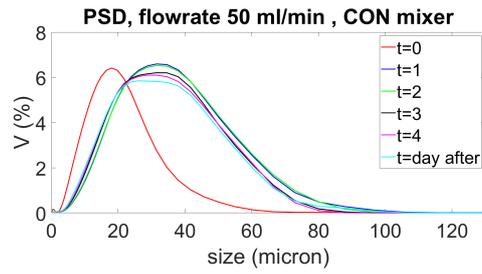


Figura A.4: PSD

A.1.3 "Pure", "no agitazione", portata 50 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M

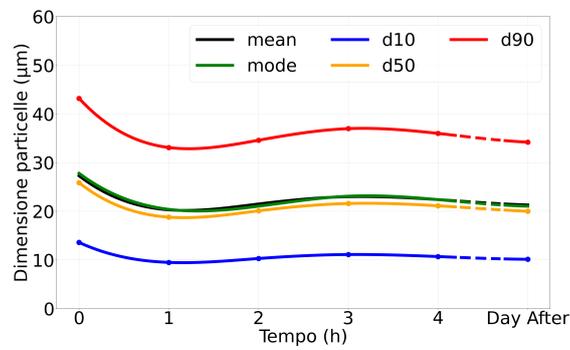


Figura A.5: Andamento parametri caratteristici.

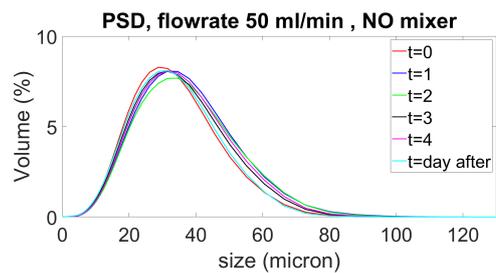


Figura A.6: PSD

A.1.4 "Pure", "con agitazione", portata 50 mL/min, $[Co]=0,15$ M, $[NH_3]=0,15$ M

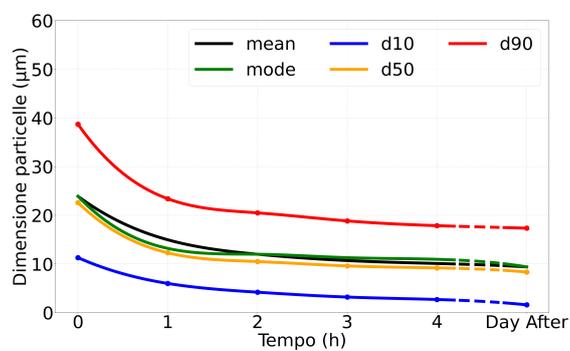


Figura A.7: Andamento parametri caratteristici.

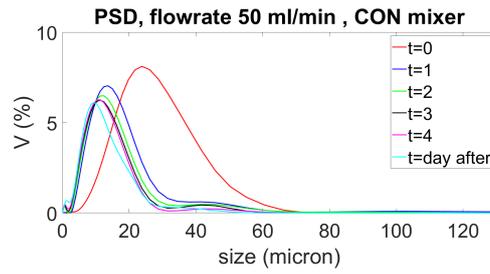


Figura A.8: PSD

A.2 Portata 100 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M

A.2.1 "Leachate", "no agitazione", portata 100 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M

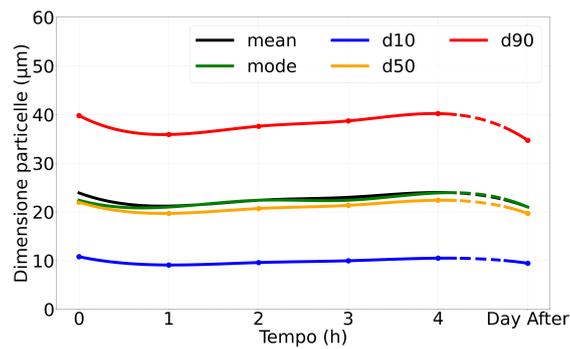


Figura A.9: Andamento parametri caratteristici.

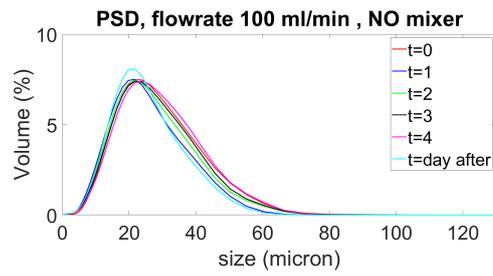


Figura A.10: PSD

A.2.2 "Leachate", "con agitazione", portata 100 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M

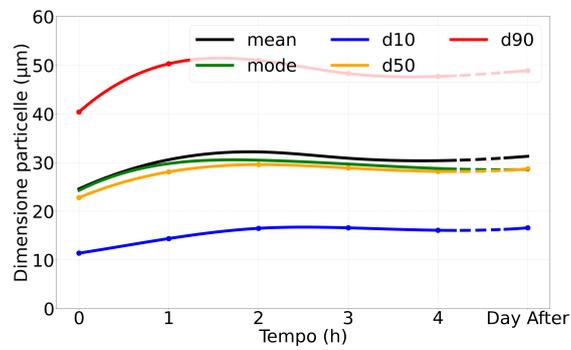


Figura A.11: Andamento parametri caratteristici.

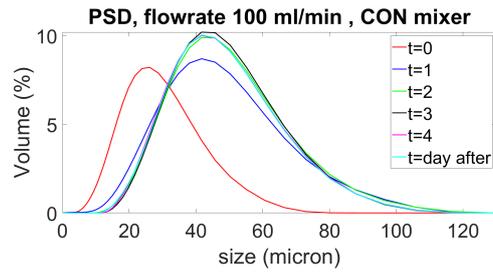


Figura A.12: PSD

A.2.3 "Pure", "no agitazione", portata 100 mL/min, $[Co]=0,15\text{ M}$, $[NH_3]=0,15\text{ M}$

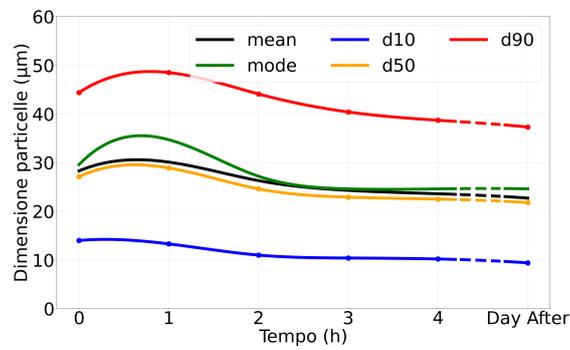


Figura A.13: Andamento parametri caratteristici.

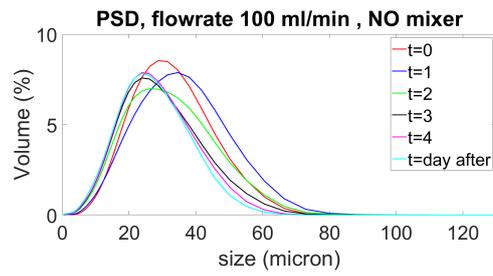


Figura A.14: PSD

A.2.4 "Pure", "con agitazione", portata 100 mL/min, $[Co]=0,15$ M, $[NH_3]=0,15$ M

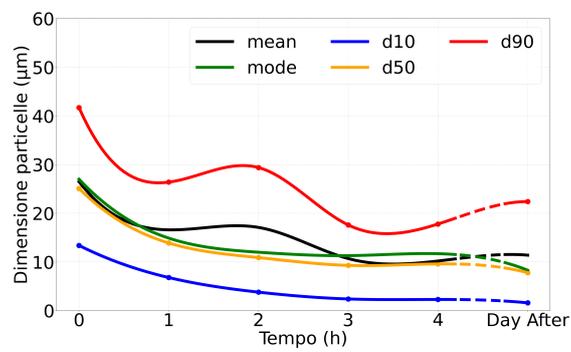


Figura A.15: Andamento parametri caratteristici.

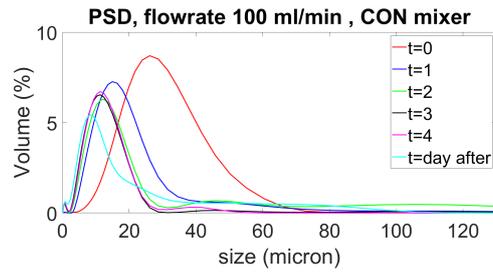


Figura A.16: PSD

A.3 Portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M

A.3.1 "Leachate", "no agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M

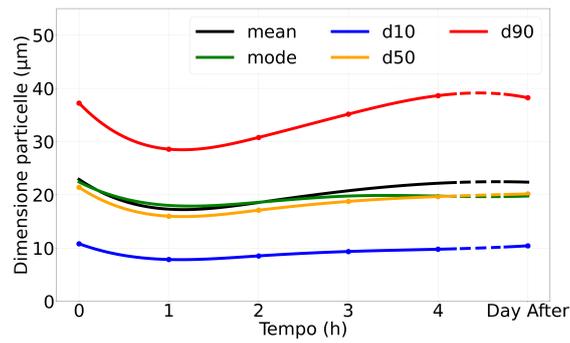


Figura A.17: Andamento parametri caratteristici.

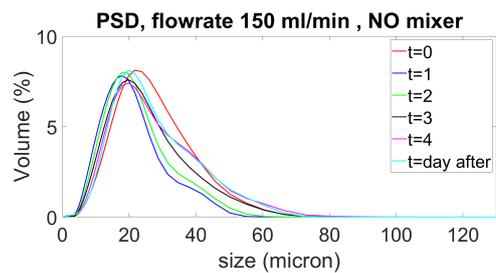


Figura A.18: PSD

A.3.2 "Leachate", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,15 M

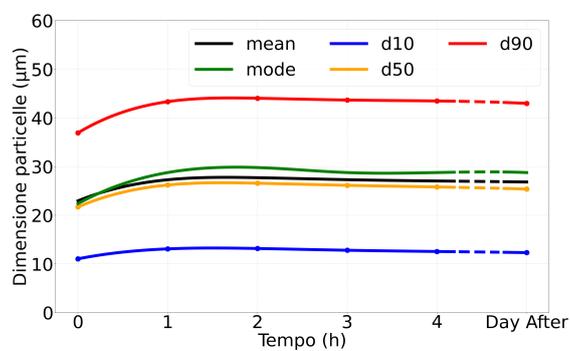


Figura A.19: Andamento parametri caratteristici.

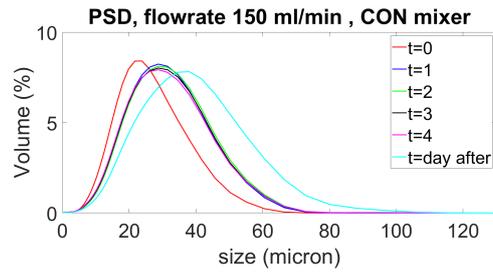


Figura A.20: PSD

A.3.3 "Pure", "no agitazione", portata 150 mL/min, $[Co]=0,15\text{ M}$, $[NH_3]=0,15\text{ M}$

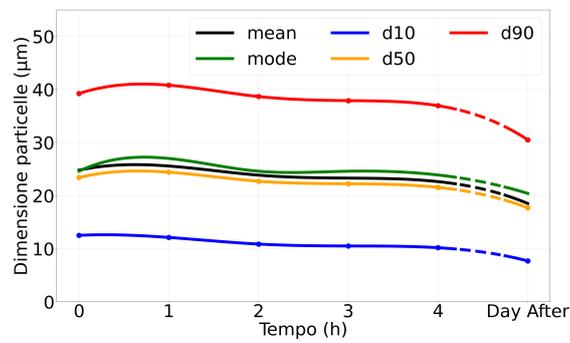


Figura A.21: Andamento parametri caratteristici.

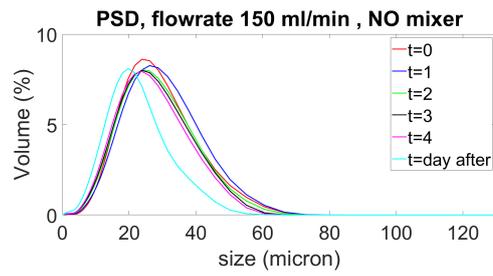


Figura A.22: PSD

A.3.4 "Pure", "con agitazione", portata 150 mL/min, $[Co]=0,15$ M, $[NH_3]=0,15$ M

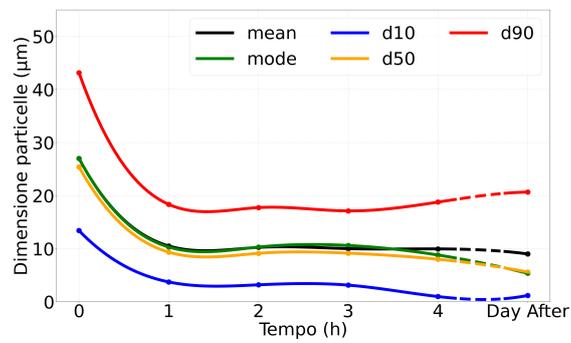


Figura A.23: Andamento parametri caratteristici.

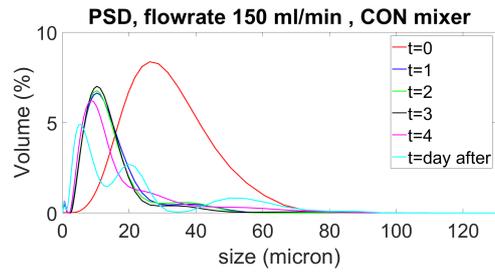


Figura A.24: PSD

A.4 Portata 150 mL/min, [Co]=0,05 M, [NH₃]=0,05 M

"Leachate", "no agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,05 M, [NH₃]=0,05 M

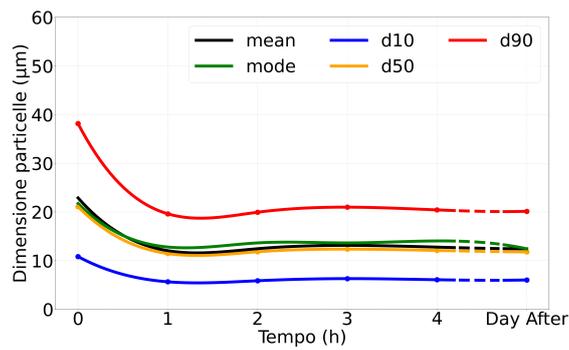


Figura A.25: Andamento parametri caratteristici.

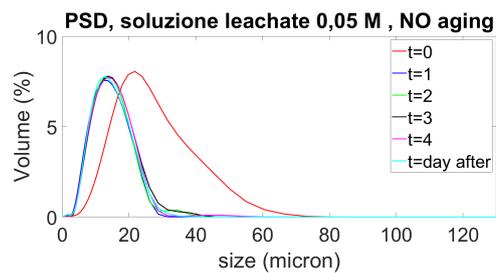


Figura A.26: PSD

A.4.1 "Leachate", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,05 M, [NH₃]=0,05 M

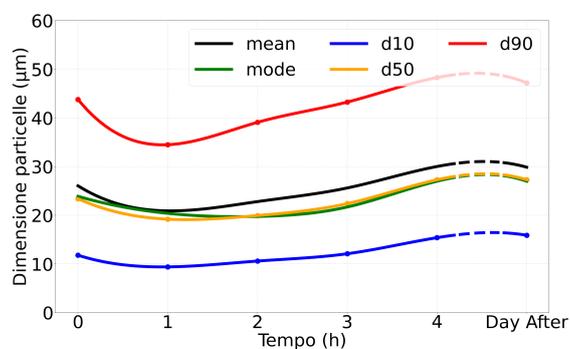


Figura A.27: Andamento parametri caratteristici.

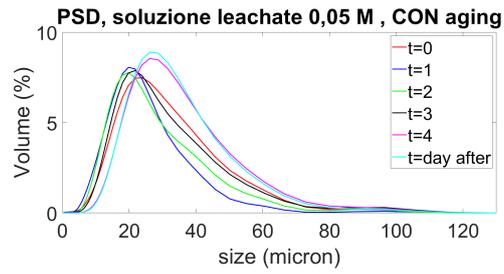


Figura A.28: PSD

A.4.2 "Pure", "no agitazione", portata 150 mL/min, $[Co]=0,05$ M, $[NH_3]=0,05$ M

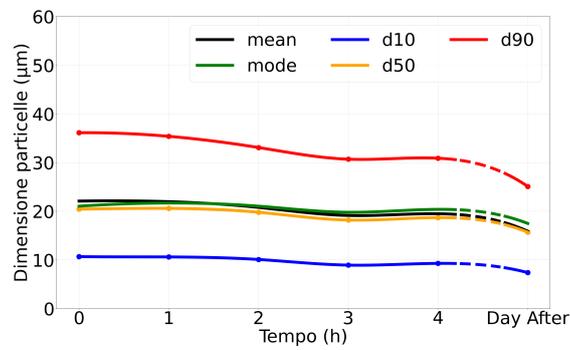


Figura A.29: Andamento parametri caratteristici.

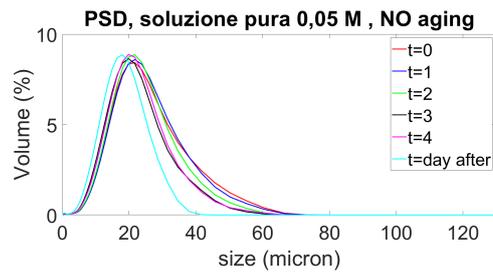


Figura A.30: PSD

A.4.3 "Pure", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,05 M, [NH₃]=0,05 M

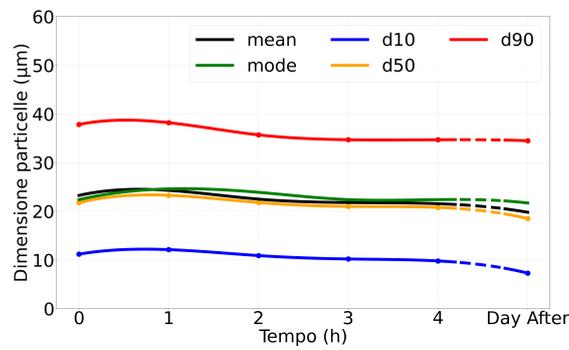


Figura A.31: Andamento parametri caratteristici.

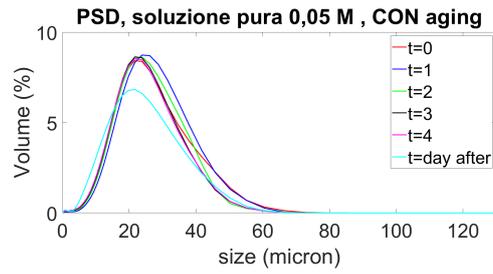


Figura A.32: PSD

A.5 Portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,075 M

A.5.1 "Leachate", "no agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,075 M

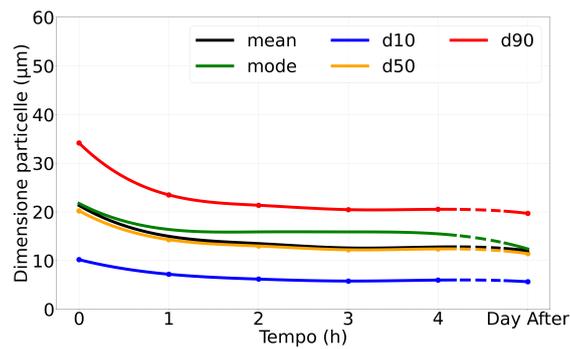


Figura A.33: Andamento parametri caratteristici.

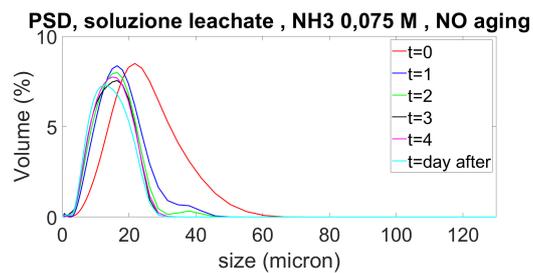


Figura A.34: PSD

A.5.2 "Leachate", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,075 M

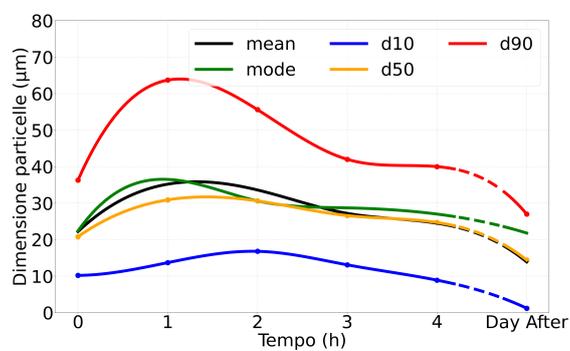


Figura A.35: Andamento parametri caratteristici.

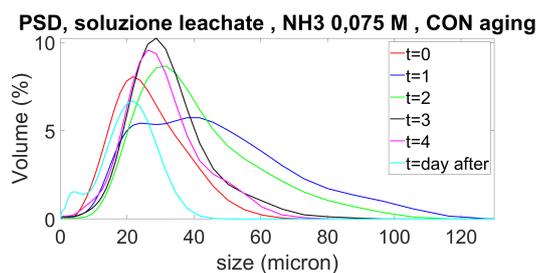


Figura A.36: PSD

A.5.3 "Pure", "no agitazione", portata 150 mL/min, $[Co]=0,15$ M, $[NH_3]=0,075$ M

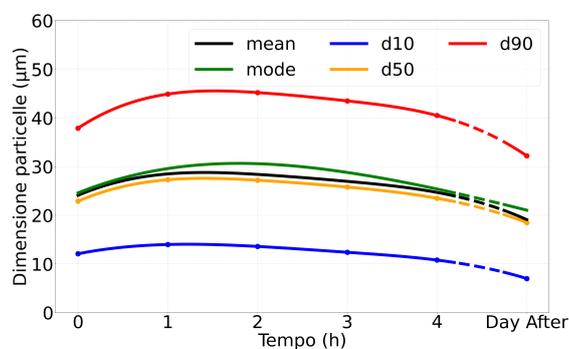


Figura A.37: Andamento parametri caratteristici.

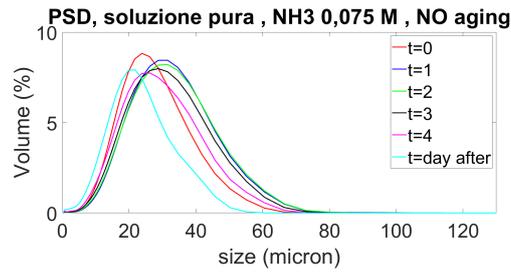


Figura A.38: PSD

A.5.4 "Pure", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,075 M

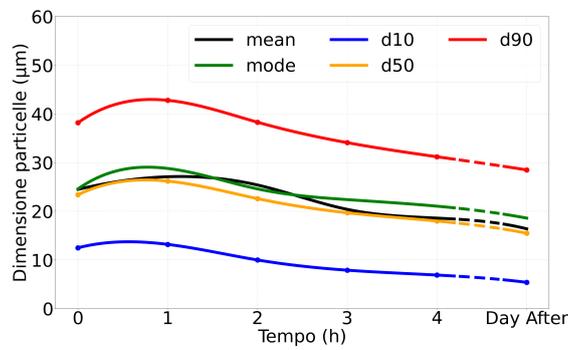


Figura A.39: Andamento parametri caratteristici.

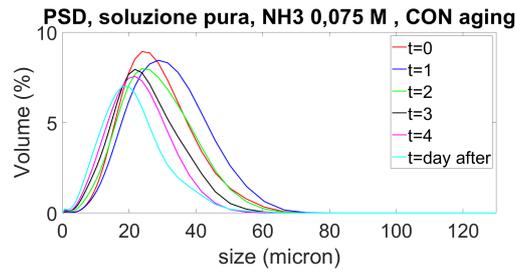


Figura A.40: PSD

A.6 Portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,30 M

A.6.1 "Leachate", "no agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,30 M

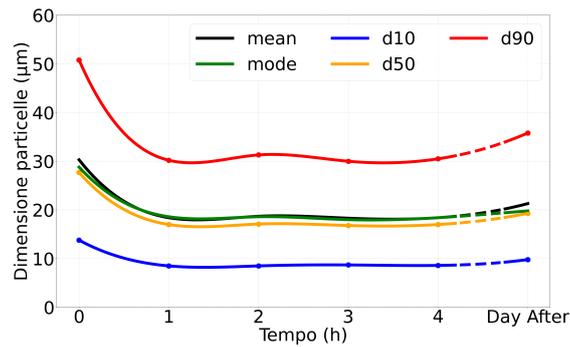


Figura A.41: Andamento parametri caratteristici.

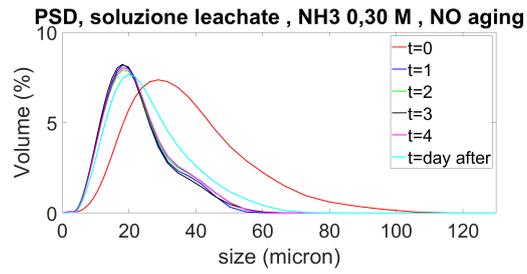


Figura A.42: PSD

A.6.2 "Leachate", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,30 M

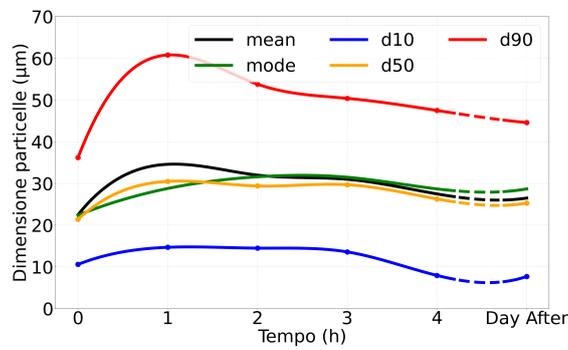


Figura A.43: Andamento parametri caratteristici.

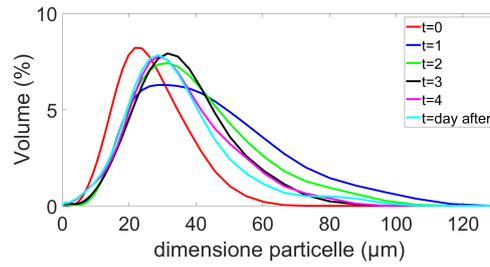


Figura A.44: PSD

A.6.3 "Pure", "no agitazione", portata 150 mL/min, $[Co]=0,15\text{ M}$, $[NH_3]=0,30\text{ M}$

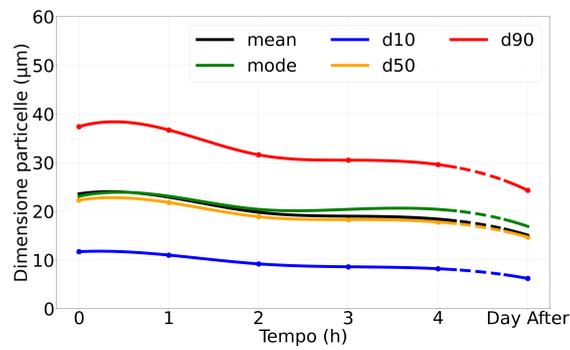


Figura A.45: Andamento parametri caratteristici.

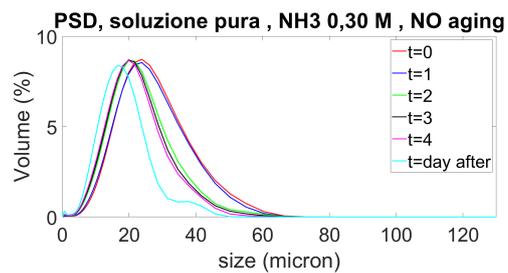


Figura A.46: PSD

A.6.4 "Pure", "con agitazione", portata 150 mL/min, [Co]=0,15 M, [NH₃]=0,30 M

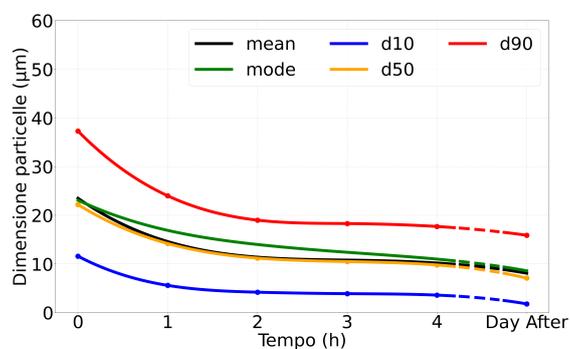


Figura A.47: Andamento parametri caratteristici.

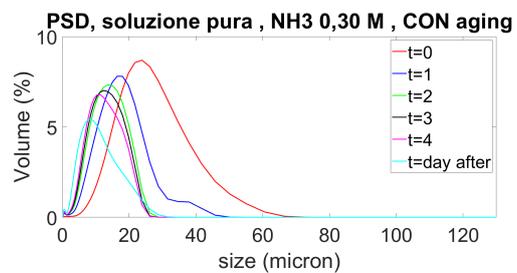


Figura A.48: PSD

Bibliografia

- [1] Daniel Miranda, Carlos Costa e Senentxu Lanceros-Méndez. «Lithium ion rechargeable batteries: State of the art and future needs of microscopic theoretical models and simulations». In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 739 (dic. 2014), pp. 98–100. DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.12.010 (cit. a p. 2).
- [2] R. Borah, F.R. Hughson, J. Johnston e T. Nann. «On battery materials and methods». In: *Materials Today Advances* 6 (2020), p. 100046. ISSN: 2590-0498. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100046>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590049819301201> (cit. a p. 3).
- [3] G. Marin-Garcia, G. Vazquez-Guzman, J.M. Sosa, Adolfo R. Lopez, P.R. Martinez-Rodriguez e D. Langarica. «Battery Types and Electrical Models: A Review». In: *2020 IEEE International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC)*. Vol. 4. 2020, pp. 1–6. DOI: 10.1109/ROPEC50909.2020.9258711 (cit. a p. 4).
- [4] Jeswin Anto L e Balasubramanian Kandasubramanian. «Sustainable approaches and advancements in the recycling and recovery of metals in batteries: A review». In: *Hybrid Advances* 7 (2024), pp. 2–8. ISSN: 2773-207X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100271>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2773207X24001325> (cit. alle pp. 7, 13).
- [5] Zachary J. Baum, Robert E. Bird, Xiang Yu e Jia Ma. «Lithium-Ion Battery Recycling Overview of Techniques and Trends». In: *ACS Energy Letters* 7.2 (2022), pp. 3–5. DOI: 10.1021/acsenergylett.1c02602. URL: <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02602> (cit. alle pp. 7, 8).
- [6] Jonas Neumann, Martina Petranikova, Marcel Meeus, Jorge Gamarra, Reza Younesi, Martin Winter e Sascha Nowak. «Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling». In: *Advanced Energy Materials* 12 (gen. 2022), pp. 7–13. DOI: 10.1002/aenm.202102917 (cit. alle pp. 8–10, 14).

- [7] Joey Chung-Yen Jung, Pang-Chieh Sui e Jiujun Zhang. «A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments». In: *Journal of Energy Storage* 35 (2021), pp. 2–10. ISSN: 2352-152X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102217>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X20320405> (cit. a p. 10).
- [8] Antonella Cornelio, Alessandra Zanoletti e Elza Bontempi. «Recent progress in pyrometallurgy for the recovery of spent lithium-ion batteries: A review of state-of-the-art developments». In: *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 46 (2024), pp. 2–5. ISSN: 2452-2236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2024.100881>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452223624000026> (cit. alle pp. 11, 12).
- [9] Yusuke Abe, Ryohei Watanabe, Tatsuya Yodose e Seiji Kumagai. «Cathode active materials using rare metals recovered from waste lithium-ion batteries: A review». In: *Heliyon* 10.7 (2024), pp. 6–8. ISSN: 2405-8440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e28145>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844024041768> (cit. alle pp. 13, 14).
- [10] Jiaxuan Zuo, Kun Zhang, Jing Wang e Xifei Li. «Nucleation regulation and mechanism of precursors for nickel cobalt manganese-based cathode materials in lithium-ion batteries». In: *Acta Physico-Chimica Sinica* 41.1 (2025), p. 100009. ISSN: 1000-6818. DOI: <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202404042>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1000681824000092> (cit. alle pp. 16, 21, 24–28, 34).
- [11] Yi Ji, Edwin E. Kpodzro, Chad T. Jafvert e Fu Zhao. «Direct recycling technologies of cathode in spent lithium-ion batteries». In: *Clean Technologies and Recycling* 1.2 (2021), pp. 124–151. ISSN: 2770-4580. DOI: 10.3934/ctr.2021007. URL: <https://www.aimspress.com/article/doi/10.3934/ctr.2021007> (cit. a p. 17).
- [12] Rabeeh Golmohammadzadeh, Fariborz Faraji e Fereshteh Rashchi. «Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review». In: *Resources, Conservation and Recycling* 136 (2018), pp. 418–435. ISSN: 0921-3449. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344918301629> (cit. alle pp. 17–20).
- [13] Shu-guang ZHU, Wen-zhi HE, Guang-ming LI, Xu ZHOU, Xiao-jun ZHANG e Ju-wen HUANG. «Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation». In:

- Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22.9 (2012), pp. 2274–2281. ISSN: 1003-6326. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61460-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61460-X). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100363261161460X> (cit. alle pp. 19, 35, 36).
- [14] Xiujuan Hu, Baozhong Ma, Fei He, Yongqiang Chen e Chengyan Wang. «Ammonia leaching process for selective extraction of nickel and cobalt from polymetallic mixed hydroxide precipitate». In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10.6 (2022), p. 108936. ISSN: 2213-3437. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108936>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343722018097> (cit. a p. 20).
- [15] Mohsen Shiea, Andrea Querio, Antonio Buffo, Gianluca Boccardo e Daniele Marchisio. «CFD-PBE modelling of continuous Ni-Mn-Co hydroxide coprecipitation for Li-ion batteries». In: *Chemical Engineering Research and Design* 177 (2022), pp. 461–472. ISSN: 0263-8762. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.008>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026387622100469X> (cit. a p. 22).
- [16] Jianxin Zhang, Rajaboopathi Mani e Marjatta Louhi-Kultanen. «Process monitoring of cobalt carbonate precipitation by reactions between cobalt sulfate and sodium carbonate solutions to control product morphology and purity». In: *Hydrometallurgy* 224 (2024), p. 106232. ISSN: 0304-386X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106232>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X23002153> (cit. alle pp. 33, 34, 36, 37).
- [17] YU. F. Orlov E. I. Belkina E. I. Maslov. «Solubilities of metal hydroxides». In: *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 58 (2013). DOI: 10.1134/S0036023613110168. URL: <https://doi.org/10.1134/S0036023613110168> (cit. a p. 33).
- [18] Sezgin Yasa, Burak Birol, Koray Bahadır Donmez e Metin Gencten. «Recovery of cobalt based materials from spent Li-ion batteries and their use as electrode material for supercapacitor». In: *Journal of Energy Storage* 81 (2024), p. 110291. ISSN: 2352-152X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110291>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X23036903> (cit. alle pp. 34, 36).
- [19] Xiaobo Ji, Marisa C Buzzeo, Craig Banks e Richard G Compton. «Electrochemical Response of Cobalt(II) in the Presence of Ammonia». In: *ELECTROANALYSIS* 18 (gen. 2006), pp. 44–52. DOI: 10.1002/elan.200503361 (cit. a p. 35).

- [20] Emmanuel A. Oke, Herman Potgieter, Fortune Mondlane, Noluthando P. Skosana, Samaneh Teimouri e Joseph K. Nyembwe. «Concurrent leaching of copper and cobalt from a copper–cobalt ore using sulfuric and organic acids». In: *Minerals Engineering* 216 (2024), p. 108853. ISSN: 0892-6875. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108853>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687524002826> (cit. a p. 35).
- [21] W. Feitknecht e P. Schindler. «Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution». In: *Pure and Applied Chemistry* 6.2 (1963), pp. 125–206. DOI: [doi:10.1351/pac196306020125](https://doi.org/10.1351/pac196306020125). URL: <https://doi.org/10.1351/pac196306020125> (cit. a p. 45).