



IL RICICLO DELLE BATTERIE AL LITIO

Le batterie al litio (LIB) sono presenti ormai in tutti gli oggetti di uso comune e rappresentano una delle tecnologie abilitanti più promettenti per la transizione energetica. La loro rapida diffusione, unita alla presenza di materiali considerati critici, sta spingendo le aziende a sviluppare processi virtuosi per il loro riciclo ed implementare così una catena chiusa del loro valore.

Introduzione

La batteria al litio è un dispositivo elettrochimico che permette di accumulare energia con un'elevata densità rispetto ad altri sistemi di accumulo e con lunghi cicli vita; per questo motivo si sono rapidamente diffuse soprattutto nei dispositivi portatili ed oggi trovano impiego in tantissime applicazioni, *in primis* le auto elettriche.

Nel confronto con altre tecnologie di accumulo elettrochimico (es. NiMH o Piombo-Acido), le batterie al litio presentano una serie di vantaggi quali una vita più lunga, una densità energetica più elevata, una minore autoscarica, una tensione di lavoro più alta. I vantaggi sopra descritti spiegano il perché le batterie al litio si stanno rapidamente diffondendo nel mercato e stanno modificando gli oggetti di uso comune. La veloce diffusione di questa tecnologia è rappresentata anche dalle stime di crescita del loro mercato: secondo lo studio condotto da McKinsey il fabbisogno mondiale di batterie al litio raggiungerà i 4700 GWh al 2030 [1]. Inoltre, gli obiettivi del Green Deal Europeo [2], che hanno l'ambizioso obiettivo di rendere l'UE la prima zona al mondo a impatto climatico zero entro il 2050, fanno della tecnologia delle batterie al litio una delle tecnologie abilitanti di punta per la transizione energetica.

Gli ambiziosi obiettivi comunitari, uniti all'elevata diffusione di questa tecnologia nel mercato, non sono comunque esenti da rischi e da problemi, soprattutto legati alla sostenibilità del processo di produzione ed alla crescente richiesta di materiali [3]. Di conseguenza, negli ultimi anni, si è osserva-

to un aumento diretto nello sfruttamento richiesto dei depositi minerali per fornire le materie prime necessarie al mercato per la produzione di batterie al litio. Questo fenomeno ha comportato un aumento dell'impatto ambientale associato all'estrazione dei metalli, in diretto conflitto con la ricerca di riduzione del cambiamento climatico che la tecnologia stessa aspira ad avere.

La creazione di una catena chiusa del valore delle batterie al litio rappresenta una strada obbligata verso la sostenibilità del processo di produzione e l'unico percorso possibile verso l'indipendenza nell'approvvigionamento dei materiali critici per la produzione delle batterie, per rendere la tecnologia sostenibile e l'Europa indipendente nella produzione di questa tecnologia.

Il divario tra riciclo e produzione rappresenta attualmente una fonte inutilizzata di materiali preziosi, oltre a rappresentare una perdita economica diretta e un pericolo ambientale; questo divario si traduce in una crescente necessità di materie prime vergini, con il relativo impatto ambientale [4].

Per ovviare a questi problemi e per incentivare il riciclo delle batterie al litio, la Commissione Europea ha emanato un nuovo Regolamento europeo sulle batterie pubblicato il 28 luglio 2023 [5], che definisce l'intero ciclo di prodotto e ne regola il riciclo e l'utilizzo di materiali riciclati per la produzione delle nuove batterie.

Il nuovo regolamento mira a migliorare il riciclo e la sostenibilità obbligando i produttori di batterie al litio ad aumentare i tassi di riciclo e ad utilizzare i metalli recuperati dal processo di riciclo, quali



litio, nichel e cobalto, per la produzione di nuove batterie. Infatti, esso impone dei requisiti minimi di efficienza nel riciclo dei materiali provenienti dalle batterie ed un'efficienza minima per quello che riguarda il recupero dei metalli critici. In aggiunta a questo, il nuovo regolamento impone l'uso, a partire dal 2031, di una quantità minima di metalli riciclati per la produzione di nuove celle.

I processi di riciclo rappresenteranno, quindi, non solo un'opzione praticabile per la reintroduzione dei composti di batterie agli ioni di litio nel ciclo economico, ma saranno obbligatori, a partire dal 2027, per ottemperare ai requisiti di legge richiesti dalla Comunità Europea. Gli obiettivi imposti dalla Commissione Europea in termini di riciclo spingeranno le aziende a sviluppare processi sempre più virtuosi e il riciclo rappresenterà un aspetto fondamentale dell'economia circolare (EC) e della catena del valore delle batterie al litio.

Tecniche per il riciclo delle batterie al litio

In termini generali, una batteria al litio è formata da una o più celle elettrochimiche collegate in serie e/o in parallelo e racchiuse in un involucro metallico o plastico. La cella al suo interno è a sua volta formata da 4 elementi principali: catodo, anodo, separatore ed elettrolita. Questi elementi vengono realizzati in modo differente e la tipologia dei materiali impiegati ne determina le prestazioni. Quindi, quando si parla di batteria al litio, si parla di un'ampia famiglia di prodotti con caratteristiche anche molto diverse tra loro. La classificazione della cella avviene in base al materiale catodico di cui sono composte. La Tab. 1 presenta la composizione di una tipica cella al litio con la differenziazione dei

Componenti della cella al litio	%w/w	Materiali più utilizzati
Contenitore cella	~25%	Alluminio/plastica
Materiale catodico	~27%	LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4
Anodo	~17%	Grafite/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
Collettori di corrente	~13%	Rame/alluminio
Elettrolita	~10%	Soluzione di sali di litio disciolti in solventi carbonati
Separatore	~4%	Polipropilene
Binder	~4%	PVdF

Tab. 1 - Composizione di una cella al litio

materiali impiegati sulla base delle diverse applicazioni.

La quantità dei materiali impiegati e la loro ampia differenziazione rende il processo di riciclo particolarmente complesso soprattutto se il processo mira a trattare tutti i tipi di chimica.

Le varie fasi del processo di riciclo possono essere classificate in 4 macro-gruppi che sono: pretrattamento, processo meccanico, processo idrometallurgico e processo pirometallurgico. Le quattro fasi non sono necessariamente sempre presenti in un unico processo di recupero; l'impiego di una o più fasi determina la caratteristica peculiare del processo di riciclo e ne influenza le prestazioni in termini di efficienza del processo stesso.

Nei paragrafi sottostanti sono descritte più nel dettaglio le fasi salienti del processo di riciclo delle batterie al litio.

Pre-trattamento

Il pre-trattamento rappresenta la fase iniziale del processo di riciclo; questa fase è di fondamentale importanza per la sicurezza dell'impianto e per aumentare l'efficienza dei processi di recupero a valle. Lo stoccaggio delle batterie, anche se non riguarda strettamente il processo in sé, rappresenta una delle fasi più delicate per la sicurezza del processo; l'opportuno stoccaggio e la compartimentazione delle batterie permettono di ridurre i rischi di incendio ed il propagarsi dello stesso nelle fasi precedenti il processo di recupero vero e proprio.

La batteria al litio, oltre che dalle celle, è composta da componenti di varia natura (cablaggi, chassis meccanici, schede elettroniche, bus bar ecc.): questi componenti devono essere separati prima che le batterie vengano trattate all'interno dell'impianto per suddividere i componenti macroscopici ed aumentare la resa del processo di riciclo.

Dopo la separazione dei vari componenti e la loro suddivisione, le batterie agli ioni di litio esauste possono essere scaricate prima di essere trattate, infatti, spesso mantengono una carica residua che, se non rimossa, può rappresentare un potenziale rischio di combustione o esplosione a causa dei solventi infiammabili presenti nell'elettrolita.

La classificazione delle varie tipologie di batteria in funzione della loro chimica rappresenta un altro passaggio della fase del pre-trattamento. Alcuni



Fig. 1 - Macinato di cella dopo separazione elettrolita

processi di recupero dei materiali delle batterie al litio possono ridurre le loro prestazioni se vengono “inquinati” con altri materiali. Ad esempio, l'efficacia della separazione data dal processo idrometallurgico può ridursi in presenza di inquinanti provenienti da altre chimiche di batterie e per questo è opportuno selezionarle a monte prima che queste vengano processate.

Una volta smontate, scaricate e separate per tipologia di chimica, i moduli batteria o le celle possono essere trattati mediante processi meccanici e/o processi pirometallurgici.

Processo meccanico

Il processo meccanico ha come scopo quello di liberare le componenti che costituiscono la cella al litio e separarle oppure prepararle per le fasi successive di processo. Per liberare le singole componenti della cella si possono utilizzare processi manuali oppure automatici. Il primo permette di

suddividere le componenti in modo più accurato ma con una maggiore complessità di processo; viceversa un processo automatico, quale la frantumazione mediante “shredder”, permette l'apertura della cella in modo rapido ed è il metodo più utilizzato nei processi di scala industriale (Fig. 1).

Il componente a più valore aggiunto di una cella al litio è senza dubbio la “black mass”. Questa polvere, che si presenta di colore nero, è un mix di materiale catodico ed anodico. Dei due componenti, il materiale di maggior interesse è quello catodico dove sono presenti i metalli di pregio che dovranno essere successivamente recuperati. Il materiale anodico, quasi prevalentemente grafite, non ha un valore commerciale in sé ma diventa importante recuperarlo per raggiungere le percentuali di efficienza previste del nuovo regolamento batterie.

Tutti gli altri componenti della cella quali: elettrolita, separatore, case metallico, collettore di corrente e *binder* possono essere suddivisi sfruttando le diverse proprietà meccaniche e fisiche dei singoli componenti mediante processi meccanici, quali la frantumazione, setacciatura, separazione magnetica e densimetrica ed altri con il fine di suddividere e separare le varie frazioni.

Una volta ottenuta la “black mass” questa verrà trattata con processi idrometallurgici per la separazione dei singoli metalli.

Processo pirometallurgico

La pirometallurgia è un metodo di riciclo ampiamente utilizzato nei processi industriali attuali per il recupero dei metalli provenienti da batterie al litio esauste, che permette una maggiore duttilità e semplicità di processo, ma con un'efficienza ridotta ed un consumo maggiore di energia.

Durante il processo pirometallurgico, i componenti organici delle batterie al litio vengono prima degradati termicamente, e successivamente, utilizzando agenti riducenti a circa 1500 °C, si producono le leghe metalliche; infine, il gas viene pirolizzato e raffreddato a circa 1000 °C per prevenire la formazione e il rilascio di gas tossici. Il processo pirometallurgico offre diversi vantaggi, come un flusso di processo breve, bassi requisiti di attrezzatura e forte operabilità, oltre ad essere una tecnologia matura.



Fig. 2 - Processo lisciviazione - Scala Laboratorio

Il processo, tuttavia, presenta anche alcuni svantaggi. L'elevato consumo di energia è una delle principali preoccupazioni associate alla pirometallurgia, così come il significativo inquinamento ambientale dovuto al rilascio di inquinanti durante il processo.

Il processo comporta anche una bassa purezza del prodotto e i metalli spesso non possono essere recuperati come singoli metalli o singoli ossidi, ma come leghe metalliche. Uno degli svantaggi della pirometallurgia è la difficoltà nel recuperare litio e alluminio durante il processo di fusione di riduzione a causa della loro vigorosa attività riducente.

Nel complesso, nonostante le sfide, la pirometallurgia rimane un metodo di riciclaggio ampiamente utilizzato grazie alla sua efficienza e alla sua efficacia nel recupero di metalli preziosi da LIB esaurite.

Processo idrometallurgico

Nel processo di riciclo delle batterie al litio, il processo idrometallurgico è utilizzato per recuperare i singoli metalli a partire dalla "black mass" o dalle leghe provenienti dal processo pirometallurgico, permettendo di ottenere prodotti finali con un'elevata purezza e quindi con un maggior valore economico.

Il processo idrometallurgico si basa sulla lisciviazione ("leaching", Fig. 2) che consiste nel disciogliere gli ioni metallici provenienti dai rifiuti delle batterie con acidi o alcalini per permettere successivamente una precipitazione selettiva dei metalli stessi.

La lisciviazione acida è un metodo comunemente utilizzato per recuperare metalli preziosi da batterie agli ioni di litio esaurite, in cui viene utilizzato acido solforico o cloridrico per dissolvere gli ioni metallici. La lisciviazione alcalina, d'altra parte, utilizza una soluzione basica, in genere idrossido di sodio o idrossido di potassio, per estrarre gli ioni metallici.

Dopo la lisciviazione, vengono utilizzate tecniche di separazione e purificazione per rimuovere le impurità e isolare gli ioni metallici per un'ulteriore purificazione dei materiali recuperati (vedi immagine Fig. 2).

Una tecnica promettente per ottenere i sali dei metalli è l'estrazione con solvente, un processo che separa gli ioni metallici dalle impurità in un sistema bifase utilizzando differenze di solubilità tra gli ioni metallici e il solvente. Questa tecnica viene utilizzata dopo la lisciviazione principalmente per rimuovere impurità come alluminio, rame e aumentare la



Fig. 3 - MIDAC SpA, sede centrale

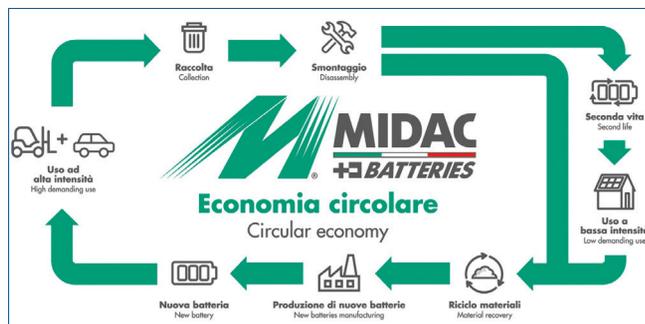


Fig. 4 - Progetto di economia circolare MIDAC

purezza dei metalli di interesse. La precipitazione chimica è un altro metodo utilizzato per la separazione dei metalli e la rimozione delle impurità. Il processo prevede la regolazione del pH della soluzione per precipitare i diversi metalli.

A valle del processo idrometallurgico si ottengono i sali dei metalli che possono essere impiegati come precursori per realizzare il materiale catodico di nuove celle al litio e chiudere così la catena del valore della batteria.

Il processo di riciclo MIDAC

Il processo di riciclo delle batterie al litio che MIDAC sta realizzando (Fig. 3), si innesta in un progetto più ampio di economia circolare delle batterie in cui il riciclo rappresenta uno dei suoi tre pilastri.

Come rappresentato in Fig. 4, MIDAC intende recuperare, mediante il consorzio di afferenza Ecopower, le batterie industriali ed *automotive*. Le batterie recuperate verranno disassemblate in un nuovo stabilimento dedicato al processo di riciclo ed il loro disassemblaggio verrà eseguito in modo manuale o semi-automatico con il fine di suddividere le varie componenti ed ottenere il modulo batteria.

Il modulo batteria potrà così essere testato, con appositi algoritmi sviluppati mediante l'uso dell'intelligenza artificiale, per poter ricavare lo stato di salute del modulo e poterlo classificare sulla base della sua vita residua. Il punto di forza del metodo sviluppato è dato dalla velocità di misura (qualche

secondo) e dall'elevata accuratezza. Se il modulo risulterà idoneo per il *2nd life*, questo verrà utilizzato per nuove batterie realizzate con moduli di seconda vita in applicazioni a bassa intensità, quali l'accumulo dell'energia da fonti rinnovabili.

Nel caso la batteria non risulti idonea per il *2nd life*, questa verrà riciclata e le sue componenti recuperate all'interno dell'impianto di riciclo delle batterie al litio.

Il primo passaggio del processo di riciclo vero e proprio consiste nello scaricare, recuperando l'energia elettrica residua, i moduli batteria e questi suddividerli, per tipologia di chimica in modo da trattare lotti omogenei. I moduli verranno quindi ulteriormente smontati e le componenti suddivise per ottenere le celle che verranno triturate all'interno dello "shredder" (v. Fig. 1) dove avverrà, oltre alla macinazione, anche il recupero dell'elettrolita dal resto dei componenti.

Le singole frazioni verranno trattate, sfruttando le diverse proprietà fisiche dei vari elementi, per separare il catodo e l'anodo dalle restanti frazioni e ottenendo, come prodotto finale, la *black mass*. Sulla base delle chimiche in ingresso, la *black mass* derivante dal processo di riciclo, verrà trattata in maniera differente. Nel caso di trattamento di chimiche a base cobalto (NMC, NCA ecc.) verranno utilizzati processi idrometallurgici dove sarà possibile ottenere i vari metalli separati con un'elevata purezza. Per quello che riguarda le chimiche LFP, mediante un apposito brevetto sviluppato da MI-



Fig. 5 - Processo idrometallurgico scala laboratorio



Fig. 6 - Hub MIDAC per il riciclo delle batterie al litio

DAC, sarà possibile rigenerare la materia attiva per poterla riutilizzare per la produzione di nuove celle. Grazie al processo sopra descritto è possibile ottenere un'efficienza superiore all'80%, come richiesto dal nuovo regolamento batterie, ed ottenere metalli puri che potranno essere impiegati nella produzione di nuovo materiale catodico e permetteranno la chiusura della catena del valore della batteria al litio. L'impianto verrà realizzato inizialmente nella sua scala pilota da 200 t/anno per poi essere affinato ed esteso alla scala industriale da 15.000 t/anno (Fig. 5).

Conclusioni

Le nuove normative europee in termini di mitigazione degli effetti del cambiamento climatico stanno spingendo il settore delle batterie, ed in particolare quello delle batterie al litio, verso una rapida penetrazione del mercato. La necessità di reperire materie prime per la produzione delle celle può essere affrontata solamente sviluppando una catena del valore chiusa della batteria al litio sviluppando il riciclo ed il recupero delle materie prime contenute nelle batterie per la produzione di nuove celle. Attualmente i processi più diffusi a livello industriale sono i processi pirometallurgici che, seppur rappresentano un'elevata flessibilità in ingresso, non permettono tassi di recupero elevati. Processi virtuosi che non coinvolgono processi pirolitici si stanno rapidamente diffondendo; MIDAC propone un processo che coniuga un processo meccanico ad uno idrometallurgico riuscendo a rigenerare la materia attiva derivante da batterie con chimica LFP. Il metodo proposto è allineato agli ambiziosi

standard che la Comunità Europea ha imposto con il nuovo Regolamento Batterie e l'impianto si candida ad essere uno degli Hub principali per il riciclo delle batterie al litio in Italia (Fig. 6).

BIBLIOGRAFIA

- [1] McKinsey, Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular, 16 Gennaio 2023, <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular>
- [2] Commissione Europea, <https://www.consilium.europa.eu/it/policies/green-deal/>
- [3] UNDP (United Nations Development Programme), Human Development Report 2015.
- [4] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2012, **207**, 173.
- [5] Commissione Europea, Regolamento (UE) 2023/1542 del Parlamento Europeo e del Consiglio, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/ALL/?uri=CELEX:32023R1542>
- [6] J. Heelan, E. Gratz *et al.*, *JOM*, 2016, **68**, 2632, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1994-y>

Lithium Battery Recycling

Lithium batteries are widely present in our life and represent one of the most promising enabling technologies for the energy transition. Their fast market growth, combined with the presence of materials considered critical, is pushing companies to develop virtuous processes for their recycling and thus implement a closed value chain.