

Vybíjanie zvyškových napätí lítiových akumulátorov v procese ich materiálovej recyklácie

Tomáš Havlik¹, Andrea Miškufová², Dušan Oráč³

Abstrakt

V súvislosti s rapídnyim nárastom elektromobility vyvstáva aj potreba recyklácie vyradených elektrických vozidiel, najmä ich vyradených trakčných lítiových akumulátorov. Vyradené Li akumulátory obsahujú viaceré zaujímavé zložky ako lítium, titán, mangán, nikel, meď a tiež grafit a organické podiely. Materiálová recyklácia týchto zložiek komplikovaný proces a vyžaduje sofistikovaný a náročný proces skladajúci sa z viacerých realizačných krokov. Na samom začiatku je takmer vždy potreba vybíjania zvyškových napätí akumulátorov, keďže pri dezintegrácii akumulátorov dochádza ku elektrickým skratom a následne ku zahoreniu a/alebo explózii spracovávaného materiálu.

1. Úvod

Rýchly rast trhu elektrických vozidiel je významným príspevkom ku globálnemu cieľu zníženia emisie skleníkových plynov, zvýšeniu kvality ovzdušia v mestských oblastiach a zvýšeniu záujmu spotrebiteľov. Na druhej strane vzrast elektromobility predstavuje vážnu výzvu pre recyklačný priemysel, obzvlášť v oblasti recyklácie vyradených trakčných akumulátorov najmä z dvoch dôvodov – zníženia množstva nebezpečného odpadu a opätovného získania cenných zložiek. Lítiové akumulátory obsahujú viacero strategických kovov, ktorých sa takto stávajú druhotnými surovinami. Okrem základných kovov ako železo, meď, mangán a nikel obsahujú lítiové akumulátory (LiA) aj kobalt, lítium, titán a tiež grafit a organické podiely a niektoré zložky, ako kobalt, grafit, lítium, obsiahnuté v LiA patria medzi kritické suroviny pre Európsku úniu [1]. Niet pochýb, že recyklácia LiA je významnou cestou k získaniu týchto kritických surovín, ale na druhej strane je to komplikovaný a náročný proces, keďže sa jedná o komplexný kompozitný materiál a jeho charakter, ako aj elektrické a chemické vlastnosti sú vážnym rizikom z hľadiska bezpečnosti a ochrany zdravia [2].

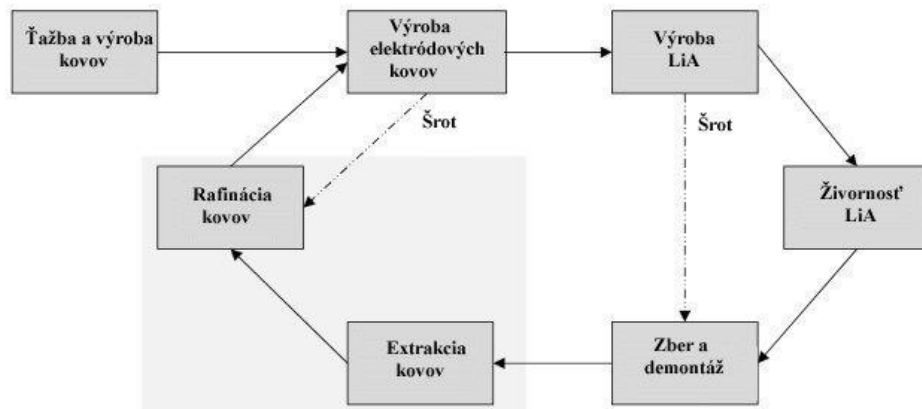
Počiatkové snahy o zabezpečenie uzavretého výrobného cyklu LiA, obr. 1, boli spočiatku zamerané na recykláciu kovových zložiek cestou fyzikálno-mechanickej úpravy, neskôr sa začali aplikovať pyrometalurgické procesy a posledné a súčasné aktivity sú zamerané na hydrometalurgické a/alebo kombinované spôsoby úplnej materiálovej recyklácie zložiek vyradených LiA [3].

Všetky tieto procesy sú charakteristické dlhým a komplexným výrobným postupom a používajú kombináciu fyzikálno-mechanických, tepelných alebo pyrometalurgických a hydrometalurgických operácií [4].

¹ Tomáš Havlik, prof. Ing., DrSc., Ústav recyklačných technológií, FMRR TU Košice, e-mail: tomas.havlik@tuke.sk

² Andrea Miškufová, prof. Ing., PhD., Ústav recyklačných technológií, FMRR TU Košice, e-mail: andrea.miskufova@tuke.sk

³ Dušan Oráč, doc. Ing., PhD., Ústav recyklačných technológií, FMRR TU Košice, e-mail: dusan.orac@tuke.sk



Obr. 1: Uzavretý cyklus materiálov LiA [3]

2. Možnosti spracovania vyradených Li akumulátorov

Lítiové elektrické články sú vo všeobecnosti tvorené jednotlivými, alebo previazanými elektrochemickými celami umiestnenými do kovových alebo plastových obalov. Tab. 1 sumarizuje typické zloženie LiA.

Tab. 1: Typické zloženie LiA

Sučasť akumulátora	obsah [hm. %]	zvyčajne použitý materiál
obal	~ 25	oceľ, plast
katóda	~ 27	LiCoO ₂ , LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiNiO ₂ , LiFePO ₄
anóda	~ 17	grafit/Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
Cu a Al fólie a kolektory	~ 13	Cu, Al
elektrolyt	~ 10	roztok LiPF ₆ , LiBF ₄ , LiClO ₄ a LiSO ₂ rozpustené v propylén uhličitan, etylén uhličitan alebo dimetyl sulfoxide
separátor	~ 4	mikropôrovitý polypropylén
pojivo	~ 4	polyvinyl difluorid (PVDF)

V súčasnosti možno aplikované recyklačné procesy rozdeliť do mechanického predspracovania, pyrometalurgických, hydrometalurgických alebo kombinovaných metód, pričom sa predspracovanie chápe ako proces, ktorý nemení štruktúru článkov, t.j. triedenie zložiek zo zmiešaného odpadu.

Po mechanických procesoch sa získané prekurzory podrobia niektorému z pyrometalurgických, hydrometalurgických, alebo kombinovaných procesov. Pyrometalurgické procesy využívajú procesy pri zvýšených teplotách za účelom uvoľnenia a získania materiálov, zvyčajne kovov v akceptovateľnej čistote. Hydrometalurgické procesy zahŕňajú vylúhovanie užitočných zložiek z tuhej predpripravanej suroviny a následné kolektívne alebo selektívne získanie jednotlivých zložiek z roztoku. K tomu slúžia viaceré metódy ako elektrolyza, zrážanie ťažkorozpustných zlúčenín, kvapalinová extrakcia, iónová výmena, cementácia a podobne. Aplikácia jednotlivých spôsobov závisí od špecifik jednotlivých získavaných zložiek a ekonomickej náročnosti. Z toho aj vyplývajú jednotlivé návrhy možných procesov materiálovej recyklácie vyradených LiA a aj ich špecifiká, či rozdielnosti.

Jednotlivé procesy, navrhnuté a prevádzkované pre spracovanie vyradených LiA majú rôznu úroveň, od koncepčných návrhov cez poloprevádzkovú úroveň až do plnej prevádzky. Niektoré procesy sa špecializujú len na mechanické spracovanie LiA/B. V novších procesoch sa aplikuje jemnejšie mletie a zmena zrnitosti má za následok flotačné získavanie anódových a katódových materiálov. Na druhej strane, aplikácia mokrých metód zvyšuje environmentálne riziko vzhľadom na rozpustnosť niektorých zložiek elektrických článkov, pričom sa zvyšuje nevýhoda v oddelení uhlíka a pojiva.

Voľba pyrometalurgického, hydrometalurgického, alebo kombinovaného procesu v zásade závisí od ekonomických benefitov zvoleného procesu a je ťažké rozhodnúť, ktorý z nich je optimálny. Isté je, že pyrometalurgické procesy sú robustné a zameriavajú sa na získavanie kovov alebo ich zliatin. Hydrometalurgické procesy sú jemnejšie a umožňujú získavania viacerých komodít s vysokou hodnotou. Na druhej strane vyžadujú viacero individuálnych krokov s využitím chemických procesov, čo máva za následok aj zvýšenú pozornosť manažmentu vznikajúcich odpadov, osobitne odpadových vôd.

3. Vybíjanie zvyškových napätí vyradených Li akumulátorov

Na základe experimentálnych výsledkov sa stanovili postupy praktického spracovania vyradených lítiových elektrických článkov, zahrňujúce nasledovné okruhy:

- materiálová a konštrukčná analýza jednotlivých LiA vzhľadom na to, že sa vyskytujú v širokej škále prevedenia,
- vybíjanie zvyškových elektrických napätí vzhľadom na nebezpečenstvo ich zahorenia alebo explózie pri mechanickom spracovaní,
- fyzikálno – mechanické spracovanie vzhľadom na to, že sa jedná o komplexný kompozitný materiál kovových, anorganických, plastových a organických súčastí,
- možnosti oddelenia a získania kovov v elementárnej podobe takých ako Cu, Al, Fe
- možnosti oddelenia a získania anódovej hmoty
- možnosti oddelenia a získania katódovej hmoty,
- možnosti oddelenia a získania plastov
- možnosti oddelenia a získania kovov z roztoku, najmä Li, Co, Ni, Mn a pod.
- manažment vzniknutých odpadov.

Vyradené lítiové akumulátory (LiA) vykazujú vždy nejakú hodnotu zvyškových napätí. Tieto pri nesprávnom nakladaní alebo mechanickom spracovaní môžu spôsobiť krátke spojenie a následné zahorenie alebo explóziu článku. Preto sa automaticky predpokladá, že do procesu materiálovej recyklácie vstupujú vyradené elektrické články s minimálnymi alebo žiadnymi zvyškovými napätiami.

Doteraz bolo skúmaných viacero možností vybíjania vyradených LiA, a to:

- elektrické vybíjanie

- vybíjanie v soľných roztokoch
- kryogénne spracovanie
- tepelné spracovanie
- mletie v inertnej atmosfére
- mokré mletie

Stabilizačné procesy spracovania vyradených LiA obecné smerujú k tomu, aby zvyškové napätia (v závislosti od typu elektrického článku) klesli na 2.5 V a nižšie. Zvyškové napätia v článku by mali ostať na úrovni pod 2 %. Takto sa eliminuje riziko zahorenia alebo explózie pri mechanickom poškodení pri spracovaní. Samozrejme, všetko závisí od chemického zloženia a konštrukcie jednotlivých článkov.

Ekonomické náklady sa rôznia v závislosti od použitých techník a významne závisia od množstva spracovaného materiálu a regulačných opatrení a trhu pre získané druhotné suroviny. Medzi najnákladnejšie patrí kryogénne mletie vzhľadom na viacmenej unikátne zariadenie a jeho kapacitu a tiež prevádzkové náklady. Mletie v inertnej atmosfére je v podstate rovnako nákladné, hoci inertná atmosféra sa dá dosiahnuť lacnejším spôsobom ako kryogénne podmienky.

Priame vybíjanie sa zvyčajne realizuje buď pripojením na štandardné odporové jednotky, kde sa elektrická energia mení na tepelnú alebo sa článok vybíja v soľnom roztoku, kde sa elektrická energia stráca cestou príslušných elektrolytických reakcií.

Metódy elektrického vybíjania ponúkajú možnosť využitia elektrickej energie, ako ohrev vody, alebo iného média, svietenie, nabíjanie iných elektrických článkov a podobne, ak je to ekonomicky výhodné. Problémom zrejme bude dlhá doba vybíjania.

Vybíjanie v soľných roztokoch je podstatne lacnejšie, avšak záleží od veľkosti a tvaru LiA, keďže podľa toho treba nastaviť hustotu soľného roztoku. Nie zanedbateľným faktorom je aj ďalší krok spracovania vzhľadom na potenciálnu nutnosť sušenia medziproduktu, čo je energeticky náročná operácia. Tento proces je pomerne časovo náročný a pretrváva niekoľko dní.

Vybíjanie v soľných roztokoch môže mať za následok koróziu jednak zariadení, ale tiež jednotlivých častí LiA, čo môže mať za následok spomaľovanie celého procesu. Voda môže prenikať dovnútra LiA a môže chemicky reagovať s niektorými jeho zložkami. Na druhej strane, nehalidové soli taktiež vybíjajú LiA efektívne s malou mierou korózie.

Kryogénne a tepelné spracovanie a tiež spracovanie v inertnej atmosfére sú spojené so zdrobňovaním. Tieto procesy využívajú vyradené články len v celku tak, ako sa získavajú a riziká závisia od inžinierskeho riadenia a kontroly procesu celého procesu zdrobňovania a minimalizácie potenciálnych rizikových reakcií. Kryogénne spracovanie je založené na ponáraní vyradených LiA do tekutého dusíka a ich zamrznutí a tiež skrehnutí s následným zdrobňovaním. Toto sa typicky nerealizuje vo veľkom meradle, vzhľadom na konštrukciu kryogénneho zariadenia. Cena je veľmi vysoká aj z hľadiska investičných a z hľadiska prevádzkových nákladov.

V každom prípade tento spôsob neumožňuje získavanie energie a jej využitie pre ďalšie účely. Získavanie energie z vyradených LiA vyžaduje vysoké kapitálové náklady. Toto vyžaduje buď vysoký podiel ľudskej práce alebo vysoký podiel automatizácie, čo súvisí s typmi LiA, ich rozmermi, orientáciou pri vložení do zariadenia, typom elektrického pripojenia a uskladnením energie. Navyše, je pravdepodobné, že v procese sa budú vyvíjať potenciálne nebezpečné plynné exhaláty.

Tepelné spracovanie je založené na ohriatí vyradených LiA na teplotu okolo 300 °C, čo však závisí od typu a konštrukcie LiA. Bolo by vhodné, aby ohrev prebiehal v kontinuálnom režime a chladnutí. Proces samotný je pomerne citlivý, pretože ohrev samotný musí byť relatívne pomalý, aby nedošlo k explózií. Preto je nutné proces otestovať vzhľadom na úplne konkrétne podmienky.

Z hľadiska úpravníckych procesov by mali byť materiálové toky smerované k budúcemu získavaniu želaných kovov, grafitu, čiernej hmoty, organických zložiek a plastov. Vzhľadom na potenciálne riziká a komplexnosť materiálového zloženia a zároveň rozdiely v konštrukcii a tiež zložení individuálnych LiA je demontáž veľmi nákladná a neefektívna, preto sa aplikuje zdobňovanie celých článkov s cieľom následného triedenia a získavania jednotlivých zložiek LiA.

V reálnej praxi možno očakávať spracovanie zmesi rôznych LiA. Je samozrejme vhodné ich predtriedenie podľa druhov a následné spracovanie otestované pre jednotlivé konkrétne druhy, avšak v praxi sa to nie vždy dá uskutočniť. Jednou z možností, ako potlačiť riziko elektrického skratu a následných efektov, je stabilizácia počas spracovania pomocou sprchovania vodou, prípadne roztokom LiOH, alebo ofukovania inertným plynom. Vodná sprcha znižuje teplotu a zároveň hydrolyzuje uvoľnené lítium. Oxid uhličitý tvorí vrstvu uhličitanu lítneho, čo v podstate eliminuje riziko zahorenia a zároveň zabraňuje stratám materiálu. Tieto úvahy môžu byť kľúčové najmä z hľadiska nastavenia ďalších krokov v celkovej schéme spracovania. Pokiaľ sa to bude diať suchou alebo tepelnou cestou, potom proces sušenia bude vyžadovať ďalšie relatívne vysoké ekonomické náklady. Pokiaľ však bude nasledovať spracovanie mokrou cestou, potom je mokré predspracovanie bezvýznamné z hľadiska zvyšovania ekonomických nákladov.

Tab. 2 porovnáva diskutované techniky predspracovania s poukázaním na ich najvýznamnejšie výhody a nevýhody.

Tab. 2: Porovnanie rôznych techník predspracovania vyradených LiA s cieľom ich vybíjania

proces	výhody	nevýhody
elektrické vybíjanie	potenciálne získanie energie	obtížne nastavenie získavania energie
vybíjanie v soľných roztokoch	nízka cena	nedá sa získať energia, nutnosť spracovať odpadné roztoky
kryogénne procesy	bezpečný proces, možnosť získania kovového Li	vysoké energetické, investičné a prevádzkové náklady
tepelné procesy	úplné vybitie článkov, ľahká manipulácia	možná degradácia materiálov, nemožnosť získať elektrolyt, vznik prchavých zložiek
mletie v inertnej atmosfére	nutnosť použitia suchých materiálov	neodstráni možnosť zahorenia, nutnosť spracovať prchavé zložky
mokrú mletie	veľmi jednoduché a lacné, práca v uzavretom cykle	teoretická nutnosť čistenia odpadových vôd

4. Zhrnutie a záver

Materiálová recyklácia vyradených automobilových trakčných lítiových akumulátorov sleduje dva hlavné dôvody: minimalizáciu nebezpečného odpadu a získanie hodnotných druhotných surovín. Materiálové zloženie LiA je komplexné a obsahuje kovy v elementárnej podobe najmä hliník, meď a železo, ako aj kovy v podobe zlúčenín ako nikel, kobalt, mangán, titán a samozrejme lítium. Okrem toho je prítomný grafit, plasty a organické látky. Oxidické zlúčeniny anódy a katódy sami o sebe tvoria hodnotné zložky vyradených LiA. Navyše, lítium kobalt a grafit sú zaradené do zoznamu kritických surovín pre Európsku úniu.

Sofistikované spracovanie vyradených LiA je komplikovaný proces vzhľadom na ich komplexné a kompozitné materiálové zloženie. Pre úspešný proces je potrebné dodržať istú postupnosť krokov v poradí vybijanie zvyškových napätí, zdrobňovanie, fyzikálne predúprava, triediace procesy, získavanie a rafinácia jednotlivých zložiek. Samotné vybijanie je dôležitým krokom, keďže pri demontáži nevybitých článkov dochádza ku krátkemu spojeniu a následnému zahoreniu a/alebo explózii článku.

Je potrebné experimentálne overiť, ktorý z možných spôsobov vybijania zvyškových napätí je optimálnym. Nie zanedbateľným ukazovateľom je, že jednotlivé vyradené LiA vykazujú rôzne hodnoty zvyškového napätia v rozmedzí 2 – 20 V. Ďalším problémom je, že vyradené LiA, dokonca aj od jedného výrobcu, vykazujú vysokú variabilitu v tvare a forme, čo samozrejme spôsobuje veľké obtiaže pri ich spracovaní. V súčasnosti sa ukazuje ako optimálne vybijanie v soľných roztokoch o koncentrácii 5 až 10 g NaCl na jeden liter vodného roztoku, čo je postačujúcim pre prípravu LiA na ďalší krok spracovania – ich demontáže.

PodĎakovanie

Táto práca vznikla v rámci projektu združenia univerzít, UNIVNET č. zmluvy 0201/0082/19 a jeho finančnej podpory ako aj v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0556/20 a za jeho finančnej podpory.

Literatúra

- [1] *The 2020 EU Critical Raw Materials List*, <https://www.esmfoundation.org/new-list-of-critical-raw-materials-is-out/>
- [2] *Lisbona D., Snee T.: A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries. Process. Saf. Environ. Prot.* 2011, 89, 434–442
- [3] *Bruckner L., Frank J., Elwert T.: Industrial Recycling of Lithium-Ion Batteries—A Critical Review of Metallurgical Process Routes, Metals* 2020, 10, 8, 1107
- [4] *Harper G. a kol.: Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, Nature* 2019, 575, 75–86