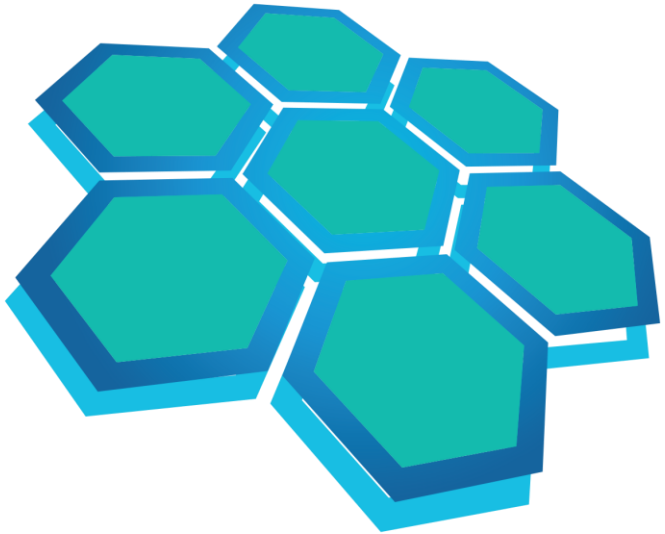


univnet

univnet

Univerzitná a priemyselná výskumno-edukačná platforma recyklujúcej spoločnosti

Konferencia UNIVNET november 2021

www.univnet.sk

STU
SLOVAK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IN BRATISLAVA

MINISTERSTVO ŠKOLSTVA, VEDY, VÝSKUMU A ŠPORTU SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZAP
ZVÄZ AUTOMOBILOVÉHO PRIEMYSLU SLOVENSKEJ REPUBLIKY

EKONOMICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH

Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie

Strojnícka fakulta

TECHNICKÁ UNIVERZITA VO ZVOLENE

ŽILINSKÁ UNIVERZITA V ŽILINE

Získavanie cenných zložiek z vyradených lítiových akumulátorov elektrických vozidiel

Tomáš Havlik, Jakub Klimko,
Andrea Miškufová, Dušan Oráč

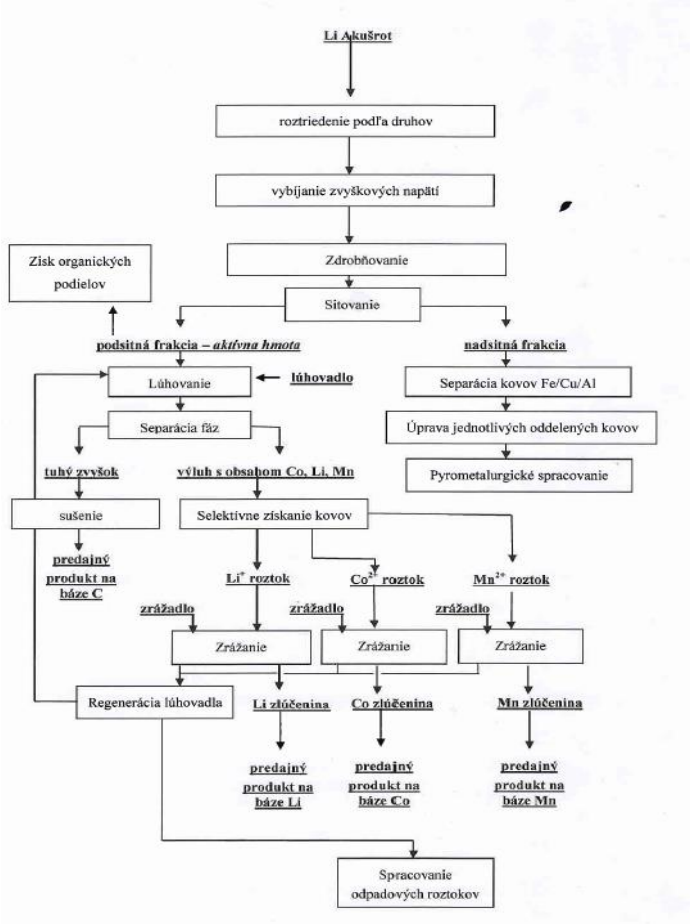
Ústav recyklačných technológií
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Technická univerzita v Košiciach

Aktivity ÚRT FMMR v projekte UNIVNET

Materiálová recyklácia vyradených automobilových Li akumulátorov

- Súčasný stav problematiky
- Materiálová analýza LiA
- Návrh riešení
- Experimentálne overenia
    - Laboratórne experimentovanie
    - Poloprevádzkové testovanie
    - Prevádzkové testovanie

Návrh postupu spracovania automobilových LiA
- URT verzia

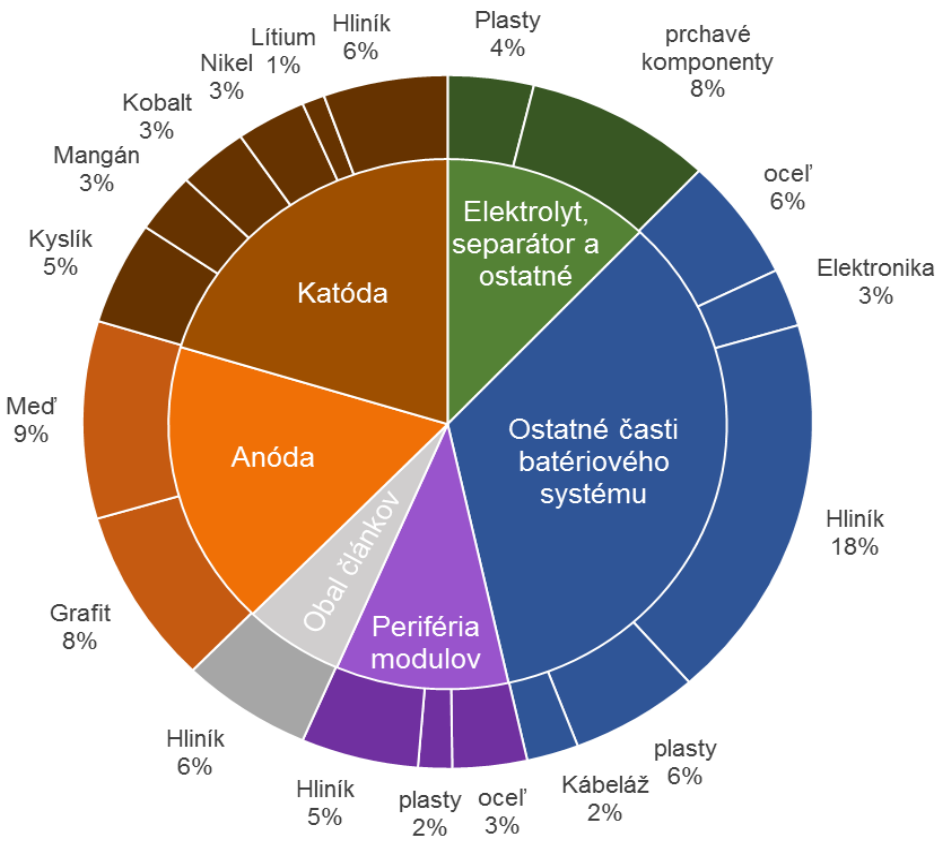


Plán práce na celé obdobie

	2020	2021	2021+
Štúdium relevantnej literatúry	x	x	x
Analýza publikovaných výsledkov	x	x	x
Prehľad jestvujúcich postupov, ich analýza a možná aplikácia na slovenské pomery	x		
Teoretická ekonomická analýza materiálovej recyklácie	x		
Materiálová a konštrukčná analýza jednotlivých automobilových LiA	x	x	
Vybíjanie zvyškových elektrických napätí	x	x	
Možnosti fyzikálno – mechanického spracovania		x	
Rozvaha a experimentálne určenie principiálneho spôsobu spracovania vyradených LiA		x	
Možnosti oddelenia a získania kovov v elementárnej podobe takých ako Cu, Al, Fe		x	x
Možnosti oddelenia a získania anódovej hmoty		x	x
Možnosti oddelenia a získania katódovej hmoty,		x	x
Možnosti oddelenia a získania plastov			x
Možnosti oddelenia a získania kovov z roztoku, najmä Li, Co, Ni, Mn a pod.			x
Menežment vzniknutých odpadov			x
Poloprevádzkové experimentovanie			x
Vyjednávanie o praktickej aplikácii, full plant experiment		x	x

Postup prác a výsledky za 2021

Lítiový automobilový akumulátor



Aktuálne LME ceny kovov

Official LME base metal prices

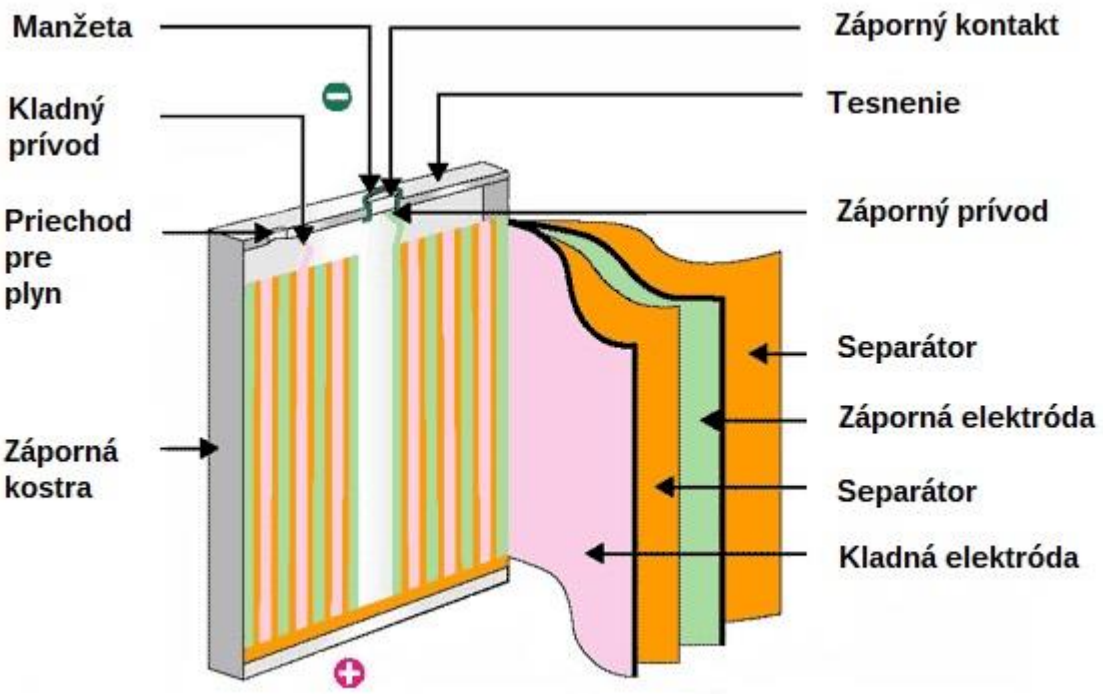
	CASH ASK
Copper	9860
Aluminium	2721
Nickel	19825
Zinc	3415
Lead	2438
Tin	37650
Al.Alloy	2518

Ceny základných zložiek v automobilovom LiA

ZLOŽKA	Zastúpenie zložky [%]	Cena zložky /t [US$] 2020	Cena zložky /t [US$] 2021	Cena zložky v LiA [US$/t]
lítium (Li_2CO_3)	1(5.32)	8000	24800	1319
kobalt	3	33965	55755	1672
meď	9	6810	9860	887
hliník	35	1744	3076	1076
nikel	3	14554	19825	594
mangán	3	1667	7520	225
grafit	8	500	970	78
oceľ	9	295	445	40
plasty	11			
prchavé zložky	8			
elektronika	3			
kabeláž	2			

 # US$ 5891 /t LiA

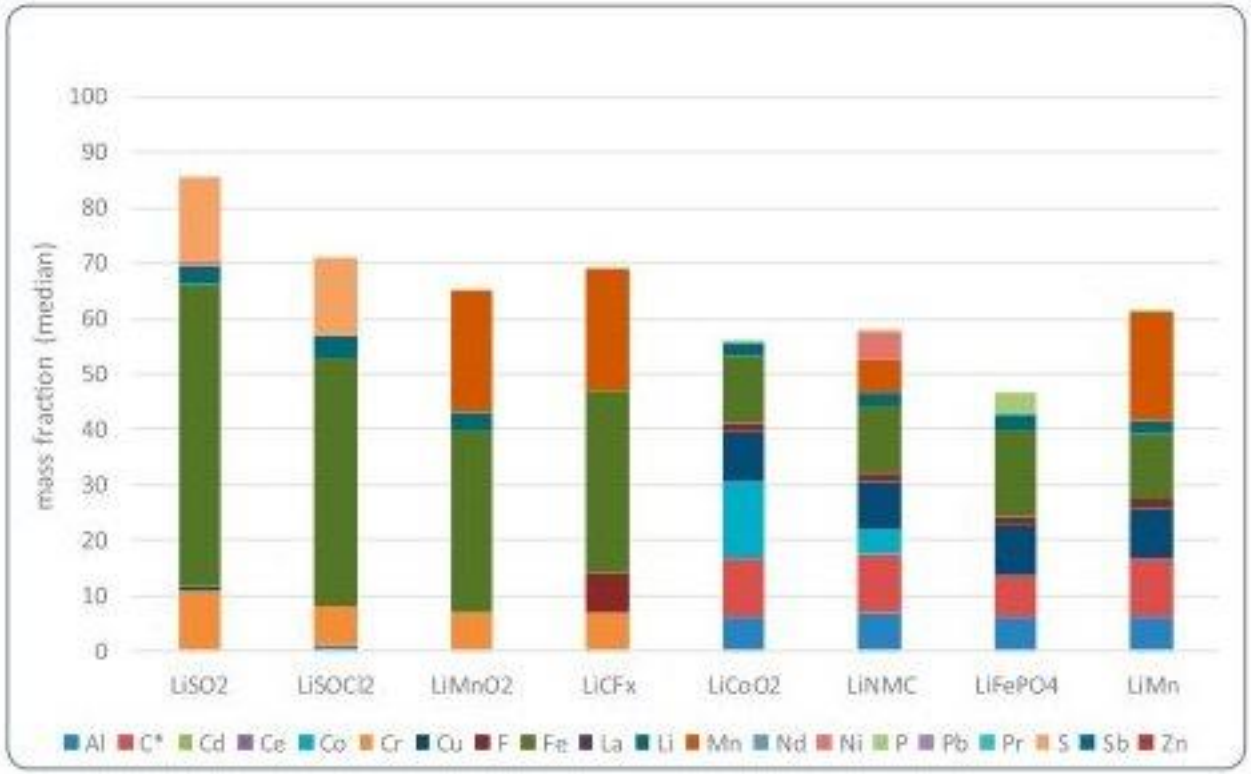
Konštrukcia LiA článku



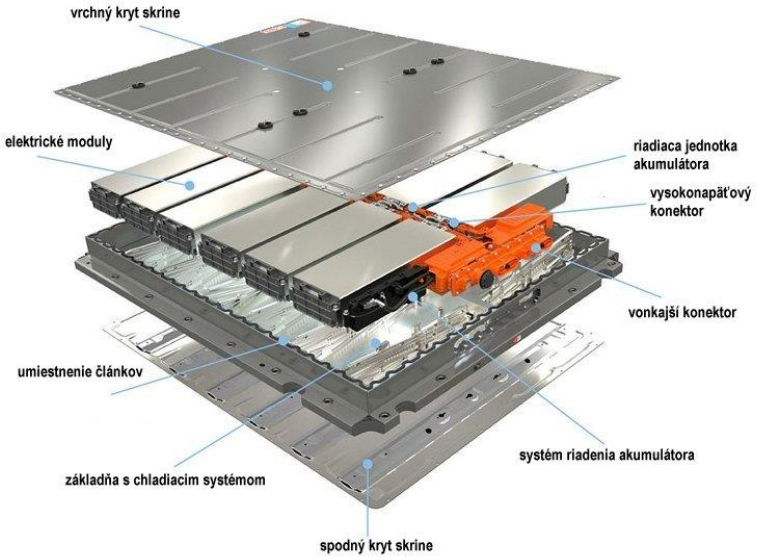
Organické zložky v LiA

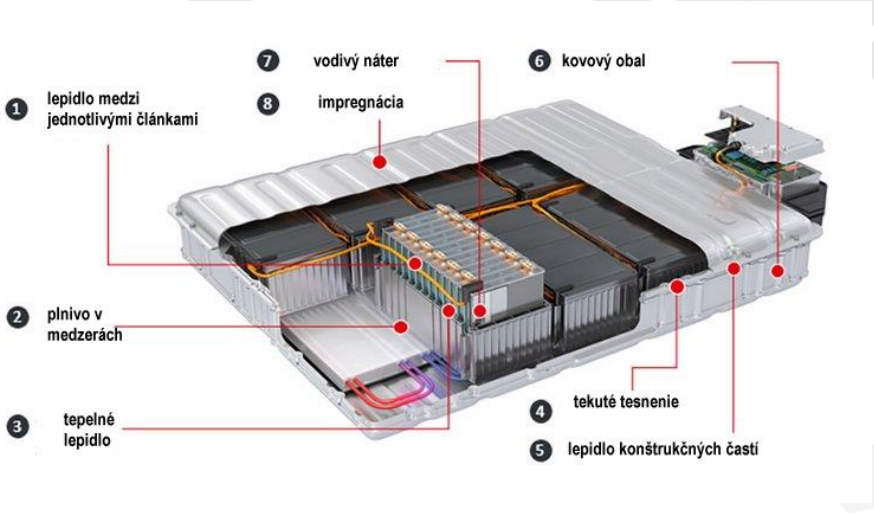
iónová kvapalina	skratka názvu	viskozita (mPa s)	vodivosť (mS/cm)	Elektrochem. potenciál (V)
Ethyl-3-methylimidazolium bis-trifluoromethylsulfonylimide	(EMIM)(TFSI)	34	10.8	4.0
1-ethyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate	(EMIM)(BF4)	32	16.01	4.0
1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide	(EMIM)(FSI)	19	17.74	3.5
1-ethyl-3-methylimidazolium triflu oromethanesulfonate	(EMIM)(TfO)	45.7	8.5	4.1
1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	PYR14 TFSI	85	2.2	>4.8
N-propyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	PYR13 TFSI	58.7	4.92	5.0
1-ethyl-3-methylimidazolium chloride	(EMIM)(Cl)	-	1.85	2.8
N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	Pip13 TFSI	-	10	4.35
N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium tetrafluoroborate	DEME-BF4	-	4.8	6.0
1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	(EMIM)(PF6)	-	1.93	3.2
1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	(BMIM)(PF6)	-	2.1	3.0

Obsah kovov v rôznych LiA



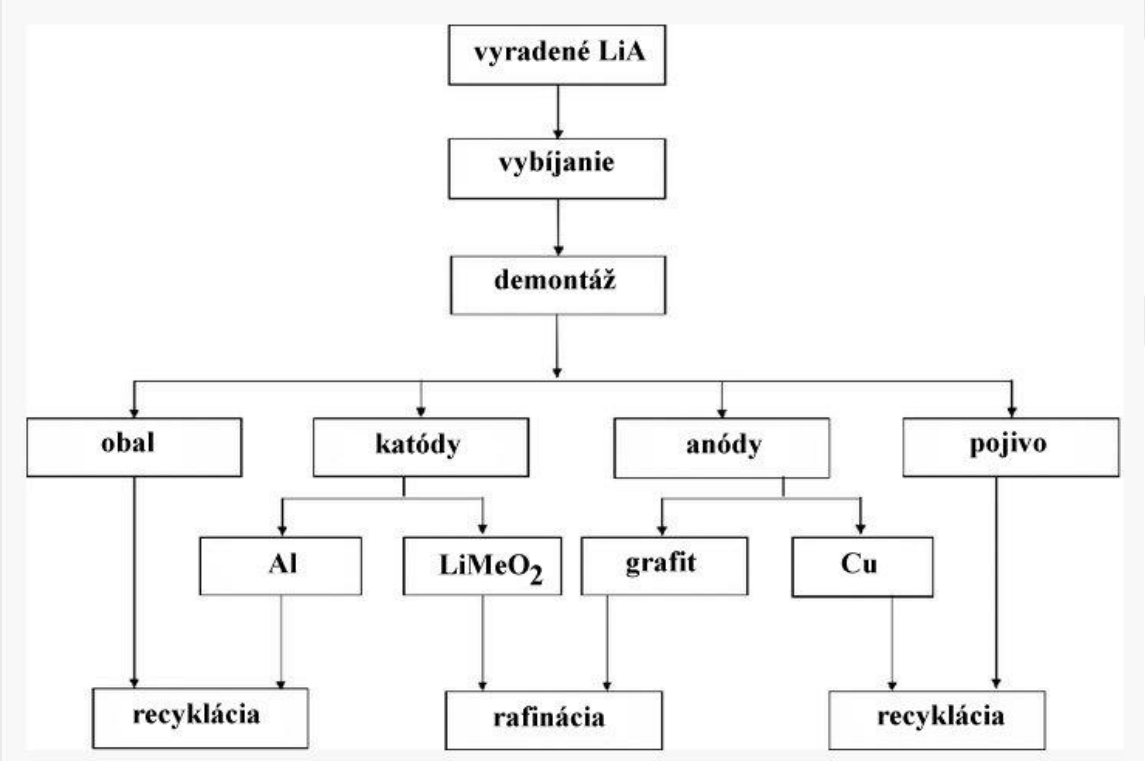
Konštrukcia automobilových LiA





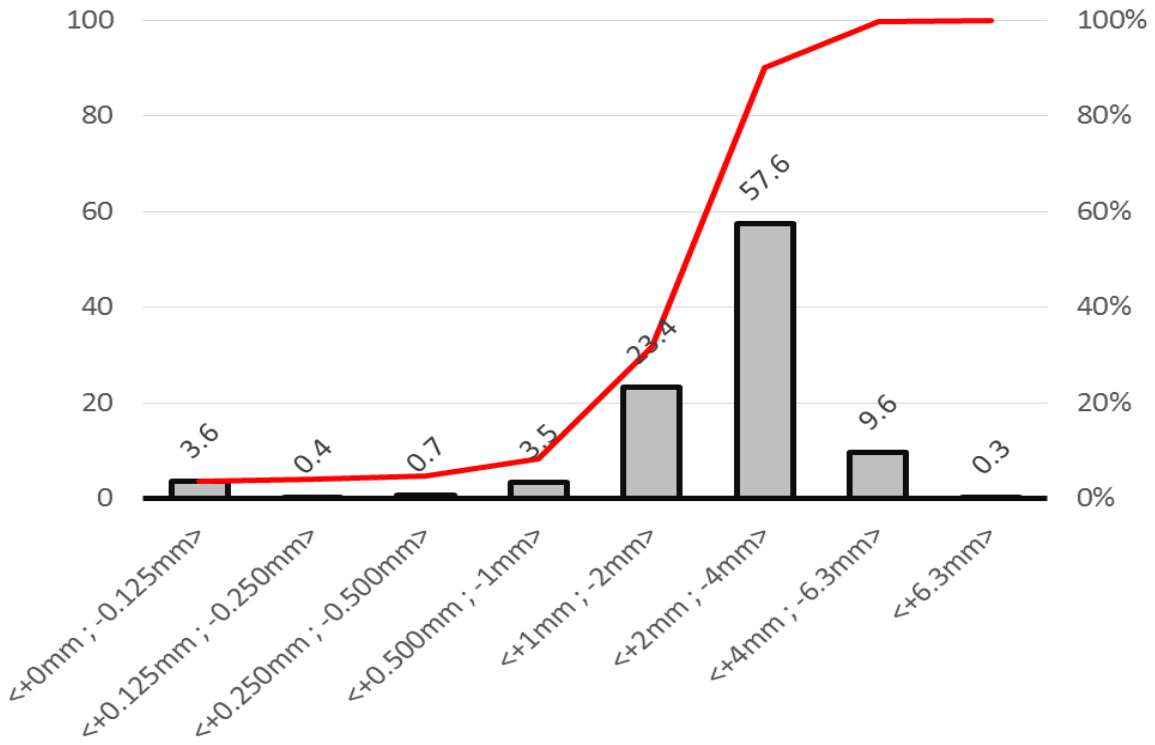
Experimentálna časť

Obecná schéma materiálovej recyklácie LiA

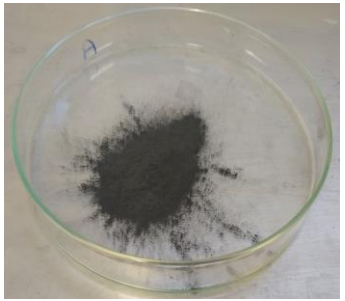


Podrvené LiA

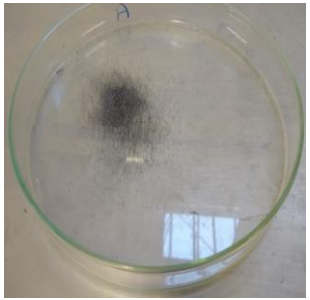
Rozloženie zrnitosti



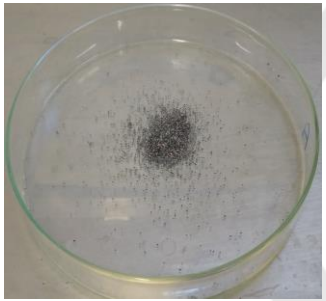
Zrnitostné triedy



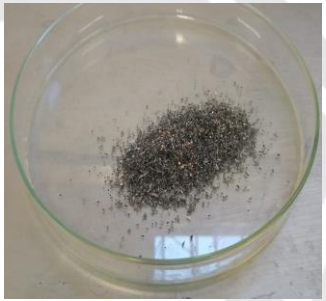
+0 -0.125 mm



+0.125 -0.25mm



+0.25 -0.5 mm



+0.5 -1mm

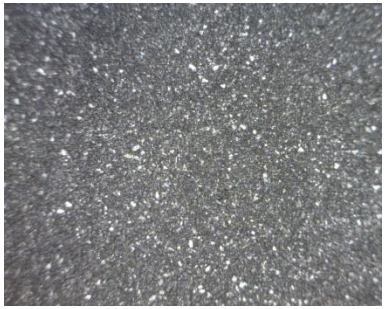
+1 -2 mm

+02 -4mm

+4 -6.3 mm

+6.3mm

Zrnitostné triedy



+0 -0.125 mm

+0.125 -0.25mm

+0.25 -0.5 mm

+0.5 -1mm

+1 -2 mm

+02 -4mm

+4 -6.3 mm

+6.3mm

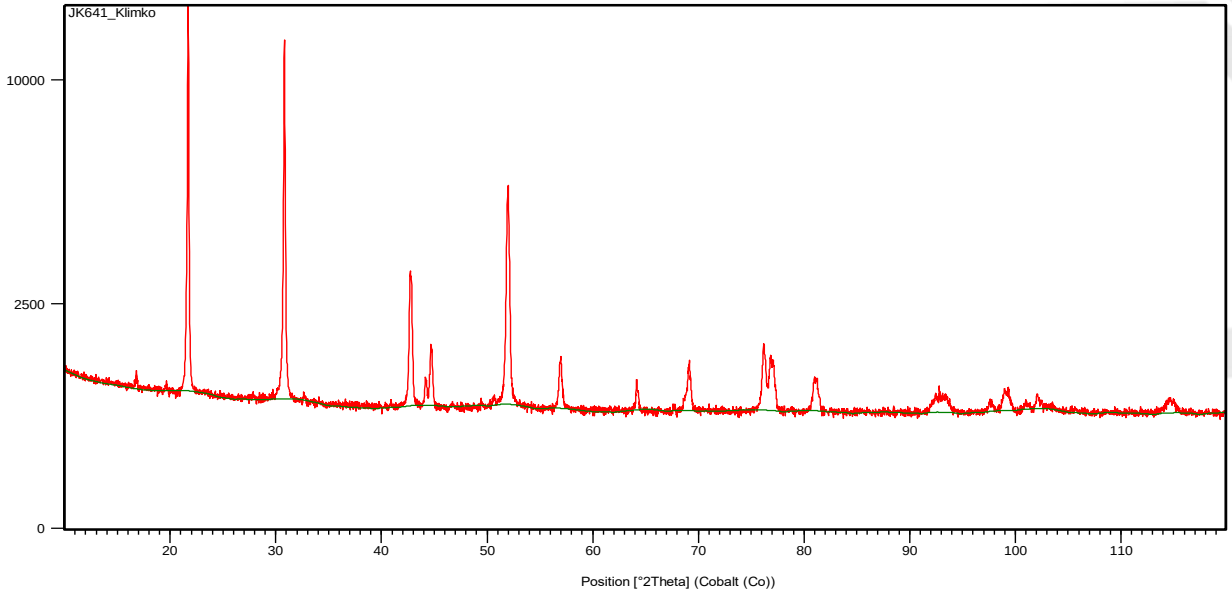
Produkty triedenia

- Kovová meď
- Zmes Cu +Al + aktívna čierna hmota
- Separátory – plast

- Aktívna čierna hmota: anódová + katódová.
  - Anódová hmota (grafit) – ľahké oddelenie od kolektora
  - Katódová hmota (komplexné oxidy lítia) – ťažké oddelenie od kolektora (PVDF)

- Výsledok: vytriedená zmes Cu+Al+aktívna hmota

Analýza čiernej aktívnej hmoty



Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
01-088-1604	Lithium Nickel Oxide	Li.92 Ni1.08 O2
00-041-1487	Carbon	C

Vytriedená zmes Cu+Al+aktívna hmota

Možnosti vzájomného oddelenia katódových hmôt

Utrazvuk

- **Ultrazvuk vo vodnom prostredí**
  - rozpustenie polyvinyliden fluoridového pojiva (PVDF) pomocou N-methyl pyrrolidon (NMP)
    - Teplota: 70 °C
    - Doba: 90 min
    - Výkon: 240 W
- **Ultrazvuk v organických kyselinách** (citrónová, octová,...)
  - Účinnejšie vylúhovanie Co, Li
- **Priemyselná aplikácia ultrazvuku**: Hielscher Ultrasound Technology, Nemecko

Možnosti vzájomného oddelenia katódových hmôt

Alkalické lúhovanie

- Roztok: NaOH
- K:P = 10:1
- Doba: 5 hod
- Teplota: okolia

Účinnosť: 98 % Al do roztoku

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$$

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$

Možnosti vzájomného oddelenia katódových hmôt

Alkalické lúhovanie

Výhody:

- Vysoká účinnosť

Nevýhody:

- komplikovaný zisk Al z roztoku
- Recyklácia NaOH je komplikovaná
- Environmentálne nebezpečné

Možnosti vzájomného oddelenia katódových hmôt

Tepelné prepracovanie - Tepelná degradácia pojiva

Vákuová pyrolýza

Teplota: 350 °C – degradácia PVDF

Výhody:

- Zmenšenie priľnavosti ku kolektoru katódy – odsitovanie
- Zmena kryštálovej štruktúry katódy – uľahčenie lúhovania

Nevýhody:

- Krehnutie Al fólie – problém pri oddeľovaní
- Tvorba jedovatých exhalátov
- Tvorba výbušných exhalátov

Oddelenie katódových hmôt – tento prípad

Alkalické lúhovanie v roztoku NaOH

Klady:

- potvrdila sa schodnosť procesu
- zisk aktívnej hmoty vysokej hodnoty

Zápory:

- Možné straty hliníku

Oddelenie katódových hmôt – tento prípad

Alkalické lúhovanie v roztoku NaOH

Výzvy do budúcnosti:

- Získavnie hliníku (Al_2O_3, kamence, látky s vysokou pridanou hodnotou,....)
- Recyklácia NaOH
- Zneškodnenie vyčerpaného NaOH

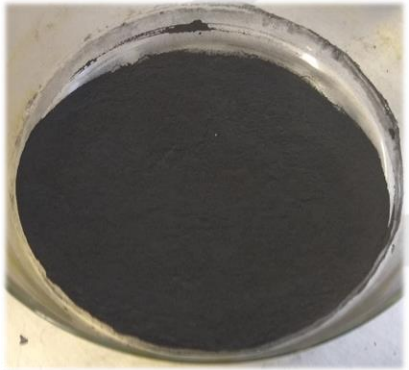
Oddelenie katódových hmôt – tento prípad

Získaný hliníkový koncentrát

Získané produkty

Cu koncentrát

Al koncentrát



čierna hmota

separátory

Materiálová bilancia

Zložka	Meď	Hliník	Aktívna hmota	Separátor	Vratný materiál
množstvo [%]	36.47	10.12	14.87	19.05	19.8

Poznámka: *Vratný materiál je zmesou elektródových kolektorov, aktívnej hmoty a plastov. Tento sa vracia do procesu k opätovnému triedeniu.*

Závery
a
návrh ďalšieho postupu

Závery

Zloženie LiA:

- Cu, Al, plasty (separátory), aktívna hmota (Li, Ni, Mn, Co, organické elektrolyty,...)

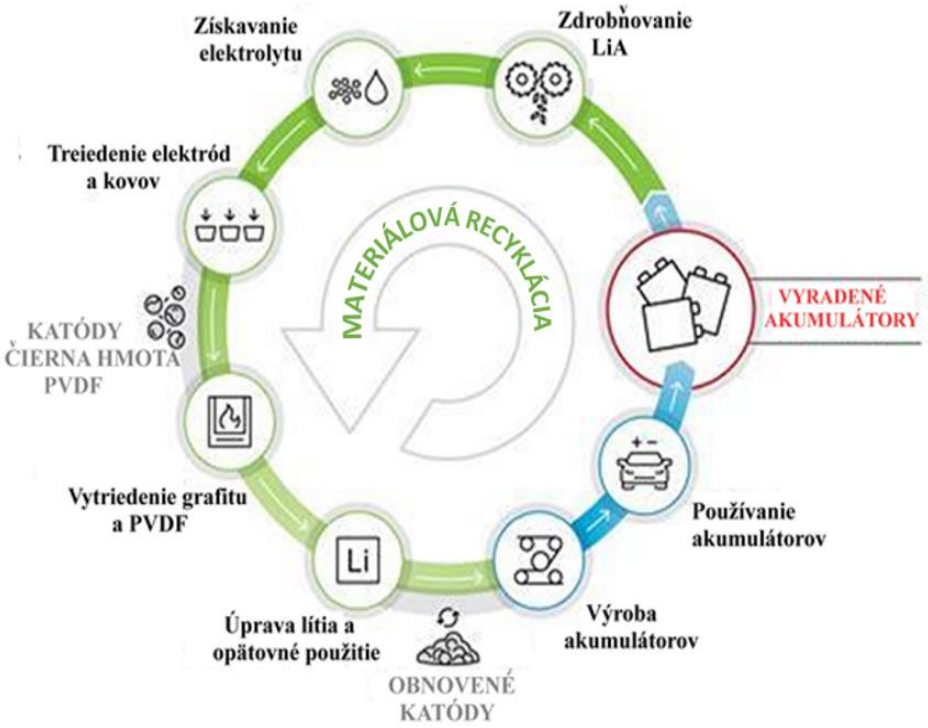
Doterajšími vhodnými postupmi a nastavením parametrov možno získať

- Cu, Al, plasty, čiernu hmotu

Budúce práce:

- Zisk Li, Ni, Co, Mn, ...
- Zisk PVDF, organické elektrolyty

Materiálová recyklácia LiA – obehová ekonomika



Ťažkosti

- Veľmi obtiažne získanie vyradených LiA
- Rôzne konštrukcie a rôzne zloženie LiA – priemerná vzorka ?
- Komplikovaná resp. nedostupná materiálová a chemická analýza
  - Grafit (fyzikálne vlastnosti, morfológia,....)
  - Uhlík (iný ako grafit)
  - Lítium
- Nutnosť vybíjania zvyškových napätí – veľmi nebezpečné

Zvyškové napätie

Ďakujem za pozornosť

tomas.havlik@tuke.sk