



Agnieszka MARTYŁA

Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adma Mickiewicza, Poznań



Robert E. PRZEKOP

Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adma Mickiewicza, Poznań



Anna ŁABĘDA

Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Odzysk surowców krytycznych z ogniw litowo-jonowych

Recovery of critical raw materials from lithium-ion cells

DOI: 10.21303/2023.1.3

Rozwój technologii, postęp, wzrastająca liczba urządzeń mobilnych, pojazdów elektrycznych oraz rozwój stacjonarnych systemów magazynowania energii generują coraz większe ilości zużytych akumulatorów litowo-jonowych. Rosnąca liczba produkowanych ogniw litowo-jonowych wpływa zaś na wyczerpywanie się zasobów i powoduje zanieczyszczenie środowiska, dlatego recykling ogniw litowo-jonowych jest intensywnie rozwijającą się dziedziną badań. Konieczne jest rozwijanie i ulepszenie tej branży, nie tylko ze względu na nowe materiały będące komponentami tych ogniw, ale także ze względu na elementy procesu, wśród których wymienić należy duże emisje gazów, zużycie energii, toksyczne odczynniki i niską wydajność. W pracy przedstawiono rodzaje ogniw litowo-jonowych, ich budowę i skład, a także omówiono procesy zachodzące w głównych metodach stosowanych do przerobu ogniw litowo-jonowych ze wskazaniem materiałów możliwych do odzyskania.

Słowa kluczowe

ogniwa litowo-jonowe, magazyny energii, samochody elektryczne, odzysk, recykling, pirometalurgia, hydrometalurgia

The development of technology, progress, the increasing number of mobile devices, electric vehicles and the development of stationary energy storage systems are generating increasing amounts of used lithium-ion batteries.

The increasing number of lithium-ion cells being produced is depleting resources and causing environmental pollution, so lithium-ion cell recycling is an intensely developing field of research. It is necessary to develop and improve this industry, not only because of the new materials that are the components of these cells, but also because of the elements of the process, among which are high gas emissions, energy consumption, toxic reagents and low efficiency.

This paper presents the types of lithium-ion cells, their structure and composition, and discusses the processes involved in the main methods used to process lithium-ion cells, with an indication of the materials that can be recovered.

Wstęp

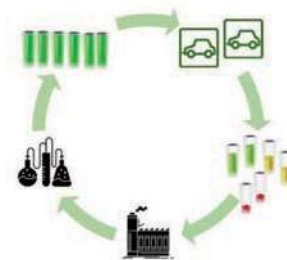
Zmiany klimatyczne spowodowały transformację energetyczną ograniczającą korzystanie z paliw kopalnianych. Ma to na celu ochronę zasobów naturalnych oraz łagodzenie skutków ich eksploatacji. Proces ten ma odbywać się poprzez wykorzystanie odnawialnych źródeł energii, paliw syntetycznych, zastosowanie wodoru i procesy magazynowania energii. Magazynowanie energii może odbywać się na drodze kilku procesów, które przedstawiono na Rysunku 1. Jedną z możliwości magazynowania energii są ogniwa litowo-jonowe (Li-ion).

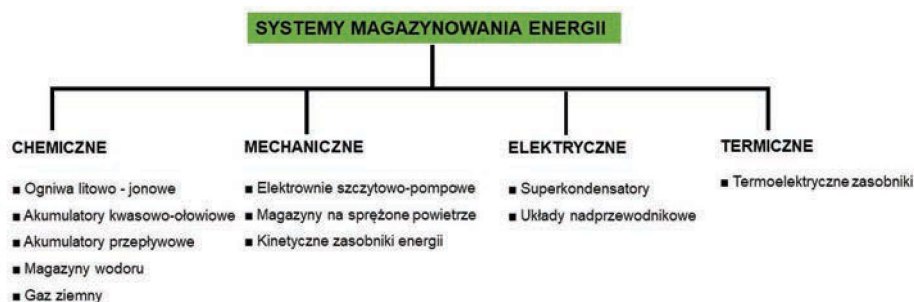
Opis

Ogniwa litowo-jonowe występują na rynku nie tylko, jako magazyn energii, ale przede wszystkim jako chemiczne źródło prądu. Ich obecność na rynku jest niemal powszechna. Wynika to z ich właściwości i możliwości aplikacyjnych. Ogniwa litowo-jonowe zapewniają bezpieczeństwo i niezawodność zarówno urządzeń

podstawowych np. sprzęt medyczny, jak i dóbr luksusowych np. jachty. Można je stosować jako UPS lub zasilanie awaryjne, ponieważ zapewniają niemal natychmiastowe zasilanie w celu uruchomienia sprzętu, do którego są podłączone. Ze

względu na niewielką wagę i rozmiar, ogniwa litowo-jonowe zasilają pojazdy rekreacyjne i małe dostawcze pojazdy elektryczne. Niezawodna, stabilna i długotrwała moc jest bardzo dobrym rozwiązaniem w miejscach odległych od stałego zasilania. Ogniwa te są stosowane m.in. w zdalnych systemach monitorowania. Cechuje je długa żywotność i niewielkie rozmiary. Nie tracą one energii poprzez samorozładowanie w czasie, gdy system jest nieaktywny. Posiadają 10-krotnie niższy wskaźnik samorozładowania niż baterie kwasowo-ołowiowe. Z dużym powodzeniem służą jako magazyny energii pochodzącej z paneli fotowoltaicznych, ponieważ ładują się szybko, co pozwala zmaksymalizować potencjał magazynowania



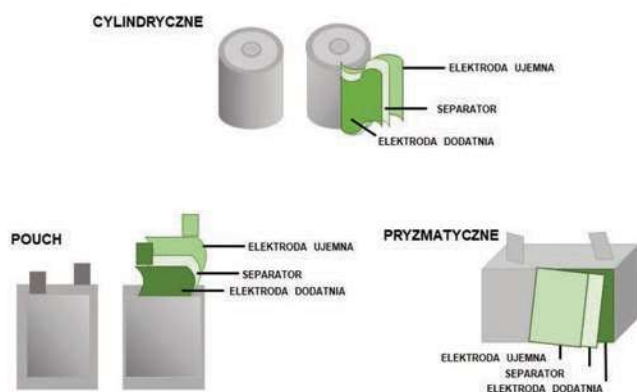


Rys. 1. Metody magazynowania energii [1]

energii słonecznej. Ogniwa litowo-jonowe są powszechnie używane w urządzeniach przenośnych. Długa żywotność, szybkie ładowanie, niski wskaźnik samorozładowania, sprawiają, że można je znaleźć w telefonach, przenośnych komputerach, ale także w wózkach inwalidzkich czy windach schodowych. Do ograniczeń stosowania tych ogniw należy degradacja w wysokiej temperaturze i podczas przechowywania pod wysokim napięciem, brak możliwości szybkiego ładowania w temperaturach ujemnych ($<0^{\circ}\text{C}$, $<32^{\circ}\text{F}$) oraz wymóg obwodu zabezpieczającego (zapobieganie niekontrolowanemu wzrostowi temperatury w przypadku obciążenia) [2].

Przemysł transportowy jest uważany jako drugi co do wielkości czynnik przyczyniający się do emisji gazów cieplarnianych. Alternatywą dla silników spalinowych są pojazdy z napędem elektrycznym [3]. Za pomocą ogniw Li-ion odbywa się proces elektryfikacji pojazdów. W 2023 roku ma nastąpić zakaz wprowadzania na rynek pojazdów inne niż elektryczne, a według BloombergNEF do 2040 roku, dwie trzecie światowej sprzedaży pojazdów osobowych będzie miało napęd elektryczny. Co więcej, zużyte baterie z pojazdów elektrycznych nadal mają 80% energii pierwotnej [4] i możliwe jest ich ponowne wykorzystanie w systemach magazynowania energii.

Ogniwa litowo-jonowe produkowane są w różnych kształtach i wielkościach (Rys. 2). Główny podział, co do typu akumulatora, pozwala na podział akumulatorów Li-ion ze względu na kształt ogniw na: akumulatory cylindryczne (głównie produkowane są akumulatory 18650) i pryzmatyczne (w różnych rozmiarach oraz w obudowach twardych) oraz laminowane akumulatory (ang. pouch).



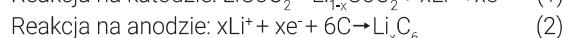
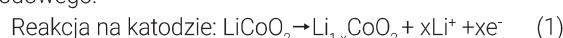
Rys. 2. Typy ogniw litowo-jonowych według kształtu [5]

Ogniwo litowo-jonowe generuje średnie napięcie rzędu 3,7 V i działa na zasadzie odwracalnej interkalacji jonów litu na katodzie i anodzie (Rys. 3). W przemyśle motoryzacyjnym ze względu na wymagania dotyczące mocy i energii odpowiednią liczbę ogniw łączy się w moduły, a moduły w baterię. Zwiększenie liczby ogniw

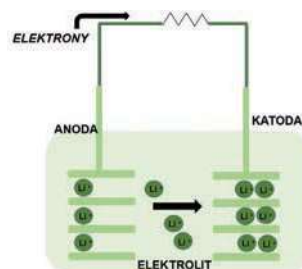
w module zmniejsza stosunek materiału aktywnego do obudowy ogniwa i komplikuje kwestię demontażu baterii. Ogniwa są hermetycznie zamknięte, a moduły i baterie są zazwyczaj zgrzewane lub klejone. Zestaw zasilający samochód składa się od ok. 100 do aż kilku tysięcy ogniw [6].

Najczęściej stosowanym materiałem katodowym w ogniwach litowo-jonowych jest tlenek litowo-kobaltowy (LiCoO_2) o strukturze spinelu, natomiast materiałem anodowym w tego typu akumulatorach najczęściej jest grafit.

W trakcie całkowitego rozładowania ogniwa wszystkie jony litu znajdują się w strukturze przestrzennej materiału katodowego. W trakcie procesu ładowania jony Li^+ są uwalniane z katody i migrują przez elektrolit do wolnych przestrzeni w strukturze materiału anodowego:



Reakcja odwrotna następuje podczas pracy (rozładowywania) akumulatora.



Rys. 3. Schemat działania ogniwa litowo-jonowego [7]

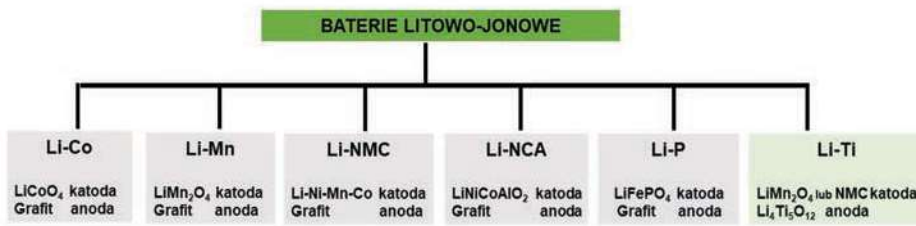
Głównymi komponentami ogniw litowo-jonowych są:

- katoda na nośniku z folii aluminiowej
- anoda na nośniku z folii miedzianej
- elektrolit i separator

Obecnie na rynku funkcjonuje kilka rodzajów związków stosowanych jako materiały katodowe i anodowe w ogniwach Li-ion litowo-jonowych – Rysunek 4.

Materiały katodowe do ogniw litowo-jonowych obejmują związki litu tzw litowane tlenki metali o strukturze spineli tj LiCoO_2 , LiMn_2O_4 i $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, czy LiFePO_4 o strukturze oliwiny. Rodzaj materiału determinuje jego użycie (Rysunek 5).

Tlenek litowo-kobaltowy LiCoO_2 (LCO) używany jest w bateriach do telefonów komórkowych, tabletek, laptopów i aparatów cyfrowych. Tlenek litowo-manganowy LiMn_2O_4 (LMO) stosowany jest w elektronarzędziach, urządzeniach medycznych, elektrycznych układach napędowych, pojazdach hybrydowych i elektrycznych. Często miesza się go z NMC (tlenkiem litowo-niklowo-manganowo-kobaltowym), aby poprawić jego wydajność. Tlenek litowo-niklowo-manganowo-kobaltowy LiNiMnCoO_2 (NMC) pracuje w ogniwach do sprzętu elektrycznego, rowerów elektrycznych, urządzeń medycznych, pojazdów elektrycznych i innych elektrycznych układów napędowych. Fosforan litowo-żelazowy, LiFePO_4 (LFP) jest jednym z najbezpieczniejszych akumulatorów litowo-jonowych. Stosowany jest na rynkach specjalnych, do magazynowania energii, na przenośne i stacjonarne potrzeby, ze względu na wysokie prądy obciążenia i trwałość. Tlenek litowo-niklowo-kobaltowo-glinowy, LiNiCoAlO_2 (NCA) jest stosowany w urządzeniach medycznych, przemysłowo-



Rys. 4. Rodzaje ogniw litowo-jonowych w zależności od zastosowanych materiałów elektrodowych [8]

wych, elektrycznych układach napędowych, które stosują głównie Panasonic i Tesla [8].

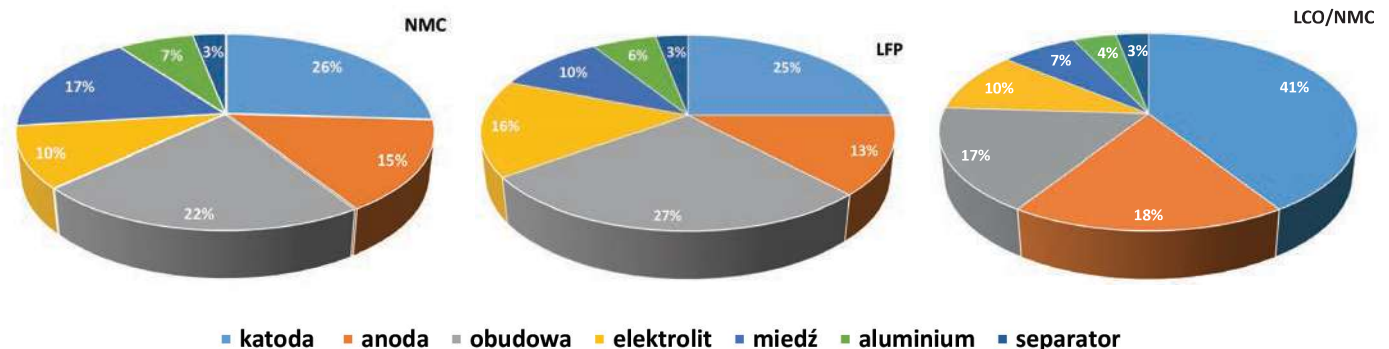
W początkowym okresie produkcji ogniw litowo-jonowych głównymi materiałami anodowymi były: grafit oraz twardy węgiel. W 2010 roku produkcję materiałów anodowych zdominował grafit. W zależności od wykorzystania ogniw stosuje się też tytanian litu Li₄Ti₅O₁₂ (LTO). Titanian litu ma doskonałe właściwości rozładowywania w niskich temperaturach, stąd stosowany jest w UPS, elektrycznych układach napędowych (Mitsubishi i-MiEV, Honda Fit EV). Na etapie badań są anody wykonane z krzemu lub ze stopowych materiałów anodowych tj.: Li_iM; gdzie M= Sn, Pb, Si, In, Al [8].



Rys. 5. Zastosowanie ogniw litowo-jonowych w zależności od zastosowanych materiałów elektrodowych [8]

W zależności od zastosowanych materiałów katodowych zmianie ulega skład pozostałych komponentów – Rysunek 6.

Według raportu Sphericalinsights prognozowana wielkość globalnego rynku ogniw litowo-jonowych osiągnie 273,8 mld USD do 2030 roku, przy CAGR na poziomie 19,3% (okres prognozy 2021-2030). Spowodowane jest to zachodzącą transformacją energetyczną oraz zwiększającą się świadomością dotyczącą ochrony klimatu i środowiska. Wzrasta ilość rozwiązań związanych z energią odnawialną wymagającą magazynowania (przy użyciu ogniw



Rys. 6. Skład ogniw litowo-jonowych w zależności od zastosowanych materiałów elektrodowych [9]

litowo-jonowych) oraz coraz częstszym stosowaniem ogniw litowo-jonowych w branży medycznej [10]. Należy jednak pamiętać, że duża ilość baterii na rynku wiąże się z dużą ilością odpadów. Jeśli nie zostaną one poddane przerobieniu, recyklingowi spowoduje to zanieczyszczenie gleby i wód gruntowych oraz wyczerpanie zasobów naturalnych. Poważne zagrożenia dla środowiska powoduje przedostawanie się do niego jonów metali z katody, pyłu węglowego z anody, silnych

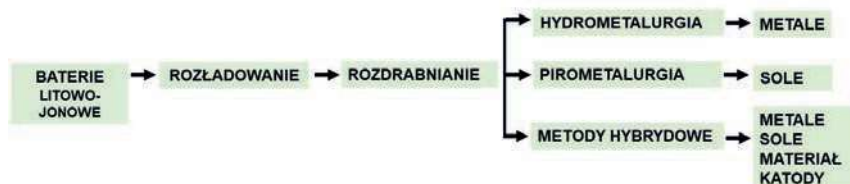
zasad oraz jonów metali ciężkich z elektrolitu. Skutkuje to zmianą wartości pH gleby, wytworzeniem toksycznych gazów (HF, HCl), a także wywieraniem szkodliwego wpływu na zdrowie ludzkie. Jako przykład warto podać kobalt, który przedostając się do organizmu może prowadzić do zaburzeń jelitowych, głuchoty oraz niedokrwienia mięśnia sercowego [11]. Krajami wydobywającymi największe ilości rudy zawierającej lit są Australia, Chile i Chiny. Ten ostatni kraj jest głównym eksporterem związków litu o jakości chemicznej - węglanu i wodorotlenku [12]. W 2020 roku w samych Chinach wyprodukowano ponad 0,5 mln ton materiałów litowych [13]. Ogólnie rzecz biorąc, tak duża i szybko rozwijająca się branża wymaga skutecznych strategii odzyskiwania cennych składników. Nie więcej niż 51% (dane różnią się w zależności od źródła) zużytych ogniw litowo-jonowych podlega recyklingowi [14,15] za pomocą, energochłonnych, zanieczyszczających środowisko, często nieefektywnych procesów odzyskiwania cennych metali. Wielkość rynku ogniw litowo-jonowych pozytywnie koreluje z liczbą zużytych ogniw. 200 000 ton gotowych do recyklingu ogniw litowo-jonowych w 2020 roku ma przekroczyć ilość 1 200 000 ton w 2030 roku [16]. Dlatego też konieczne jest opracowanie, skomercjalizowanie bardziej wydajnych, opłacalnych i przyjaznych dla środowiska procesów recyklingu.

Ogólnie ujmując proces recyklingu polega na rozdrabnianiu baterii i oczyszczaniu złożonej mieszaniny. Skutkuje to bardzo drogimi procesami z produktami o często niskiej wartości. W rezultacie recykling staje się procesem droższym niż wydobywanie litu w celu wyprodukowania nowych baterii. Recykling jest preferowanym podejściem, jeśli koszt związany z ponownym użyciem jest niższy w porównaniu z kosztem przerobu. Niemniej jednak rosnąca liczba wycofywanych, odpadowych ogniw litowo-jonowych przekroczy możliwości rynku wtórnego wykorzystania. Może dojść do sytuacji, w której wszystkie

wycyfrowane z rynku ogniwa litowo-jonowe będą musiały zostać podane recyklingowi. Hydrometalurgia, pirometalurgia i bezpośredni recykling to trzy główne metody wykorzystywane do przerobu zużytych ogniw litowo-jonowych. Pirometalurgia odnosi się do obróbki ogniw w podwyższonych temperaturach. Hydrometalurgia polega na wykorzystaniu roztworów wodnych do rozpuszczania cennych metali ze zużytych ogniw litowo-jonowych i odzyskiwania metali poprzez koncentrację. Bezpośredni recykling oznacza, że struktura materiałów aktywnych baterii jest przywracana. Obecnie w przemyśle stosowane są procesy pirometalurgiczne i hydrometalurgiczne, podczas gdy technika bezpośredniego recyklingu jest stosowana głównie na poziomie laboratoryjnym [17].

Proces przerobu ogniw litowo-jonowych można podzielić na następujące etapy (Rysunek 7):

- segregacja
- wstępna obróbka, najczęściej mechaniczna mająca za zadanie oddzielenie poszczególnych elementów baterii
- oddzielenie poszczególnych składników, hydrometalurgiczne i pirometalurgiczne procesy, którym poddawane są baterie litowo-jonowe
- odzysk cennych składników t.j. Cu, Al, Fe, Co, Li, Ni, Mn, C oraz tworzywa sztuczne [18]



Rys. 7. Podział głównych metod recyklingu ogniw litowo-jonowych [13]

Główne procesy technologiczne

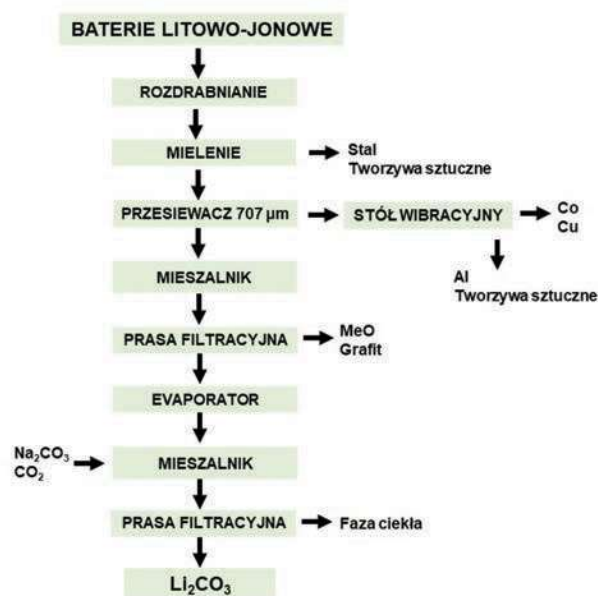
Każdy z tych etapów składa się z wielu procesów i jest obarczony wieloma ryzykami wynikającymi przede wszystkim z chemii tych układów. Pierwsze działanie ze zużytymi ogniwami litowo-jonowymi to ich rozładowanie, które ma zapobiec zwarciu i samozapłonowi. Dopiero rozładowane baterie można demontować. Proces ten odbywa się ręcznie lub mechanicznie stosując kruszenie lub rozdrabnianie. Miażdżenie lub kruszenie zużytych ogniw litowo-jonowych bezpiecznie jest prowadzić w atmosferze obojętnej lub kriogenicznej. Taka atmosfera zapobiega gwałtownej reakcji litu z wodą, w trakcie której tworzy się wodorotlenek litu i gazowy wodór. Ponadto, atmosfera obojętna pozwala uwięzić elektrolit, który zawiera toksyczne i łatwopalne związki. Następny etap to sortowanie według ich właściwości fizycznych. Prowadzi się to za pomocą stołów wibracyjnych, flotacji, różnicując gęstość poszczególnych elementów, czy separatorów magnetycznych (usuwanie elementów zawierających żelazo) [18,19].

Hydrometalurgia pozwala uzyskać wysoki stopień odzysku metali o wysokiej czystości, przy niskich emisjach gazów [20]. Charakteryzuje się wysoką selektywnością oraz wydajnością [21], ale w trakcie procesu powstają duże ilości ścieków, które trzeba zneutralizować i zagospodarować. Procesy hydrometalurgiczne nie wymagają dużych ilości energii, ponieważ nie ma potrzeby stosowania podwyższonych temperatur, a lit jest odzyskiwany w postaci węglanu [22,23]. Procesy stosowane w hydrometalurgii obejmują: ługowanie czarnej materii, a następnie krystalizację, ekstrakcję rozpuszczalnikiem, separację membranową, przetwarzanie elektrochemiczne i wytrącanie. Ługowanie polega na ekstrakcji rozpuszczanego pierwiastka z ciała

stałego za pomocą rozpuszczalnika. Podczas procesu ługowania, czarna substancja jest rozpuszczana w silnym kwasie nieorganicznym, takim jak kwas solny (HCl), kwas siarkowy (H_2SO_4), kwas azotowy (HNO_3) lub kwas fosforowy (H_3PO_4). Prowadzone są również badania nad dodawaniem środków redukujących w celu ułatwienia ługowania np. H_2O_2 , poprawiając odzysk kobaltu i litu z 40% i 75% do 85%. Kwasy organiczne, takie jak kwas cytrynowy, kwas jabłkowy i kwas asparaginowy były również testowane w procesie ługowania [24,25]. Procesy hydrometalurgiczne wykorzystywane są w technologiach takich firm jak: Toxco, Recupyl, Sony Sumitomo.

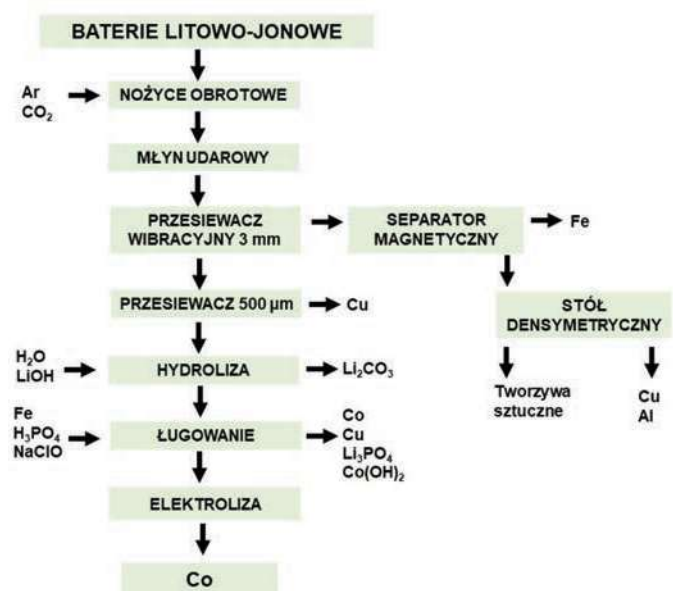
W Retriev Technology/TOXCO po demontażu i wstępnym rozdrobnieniu materiał przerabiany trafia do kruszarki, która pracuje na mokro, aby zmniejszyć emisję lotnych związków. Produkt jest rozdzielany na trzy fazy. Pierwsza faza to produkt miedziowo-kobaltowy. Druga faza to puch litowo-jonowy, który jest traktowany węglanem sodu w celu wytrącenia węglanu litu. Następnie jest on czyszczony i sprzedawany. Trzecia faza to szlam, który jest filtrowany, w wyniku czego powstaje szlam zawierający kobalt, miedź, nikiel, mangan i żelazo. Jest on następnie przetwarzany w celu uzyskania produktu kobaltowo-manganowego sprzedawanego do hut – Rysunek 8 [26].

RECUPYL prowadzi rozdrabnianie i kruszenie w atmosferze argonu, co zapobiega gwałtownej reakcji litu z powietrzem. Po procesie rozdrabniania uzyskuje się: drobną frakcję bogatą w węgiel i metale, frakcję magnetyczną, frakcję złożoną z Al i Cu oraz mieszaninę tworzyw sztucznych i papieru. Następnie wydzielone materiały są sortowane, a drobne frakcje wprowadza się do specjalnego zbiornika z wodą (reakcja litu zawartego w tych frakcjach przebiega z wydzieleniem wodoru). Odzysk Li z roztworu zawierającego wodorotlenek litu następuje poprzez dodawanie sodu lub kwasu fosforowego. Pozostałe metale uzyskuje się przez rozpuszczanie i ługowanie z materiału katodowego za pomocą kwasu solnego, oddzielenie litu od innych metali przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem, strącanie chemiczne i procesy elektrochemiczne [27,28,29,30].



Rys. 8. Proces TOXCO

Proces Recupyl valibat, o nominalnej wydajności 110 ton/rok, został opracowany jako niskotemperaturowa technologia recyklingu ogniw litowo-jonowych – Rysunek 9. Wsadem mogą być pierwotne lub wtórne ogniwa [31]. Baterie są poddawane dwuetapowemu rozdrabnianiu. Jako pierwsze odbywa się cięcie w atmosferze Ar lub CO₂ w celu odsłonięcia materiałów wewnętrznych. Wtórne mielenie odbywa się w młynie udarowym. Docelowy rozmiar cząstek uzyskuje się za pomocą sita wibracyjnego, tworząc w ten sposób frakcje nadwymiarowe i niewymiarowe. Frakcja nadwymiarowa jest przetwarzana za pomocą separatora magnetycznego w celu usunięcia metali żelaznych. Frakcja niemagnetyczna jest następnie przetwarzana za pomocą stołu densymetrycznego. Względna różnica w gęstości tworzy frakcję o wysokiej gęstości (zawierającą Cu i Al) oraz frakcję o niskiej gęstości, utworzoną przez papier i tworzywa sztuczne [31]. Frakcja niewymiarowa na sicie 3 mm jest dalej klasyfikowana przy użyciu sit o wielkości otworu 500 μm. Tam większość pozostałych cząstek Cu jest usuwana, a przechodzący materiał zawiera tylko <0,3% Cu [31,32]. Usunięcie Cu jest kluczowym krokiem, ponieważ metal ten jest zanieczyszczeniem, które wpłynie na kolejne etapy hydrometalurgii. Bogata w materiał elektrodowy drobna frakcja (tj. <500 μm) jest następnie mieszana z wodą. Ten etap uwalnia H₂ w wyniku hydrolizy. Sole Li są następnie rozpuszczane w fazie wodnej, pozostawiając MeO i grafit zawieszony w roztworze, które należy oddzielić w procesie filtracji. Na tym etapie możliwe jest odzyskanie Li₂CO₃ lub LiCoO₂ z fazy ciekłej poprzez dodanie gazowego CO₂ lub poprzez separację ciała stałe/ciecz [31]. Pozostała frakcja stała przechodzi serię etapów ługowania, najpierw jest poddawana działaniu H₂SO₄ w temperaturze 80°C. Materiał węglowy jest odfiltrowywany z roztworu, a Cu jest cementowana stałą, tj. zredukowana do postaci pierwiastkowej. Ewentualny pozostały Li można wytrącić w tym momencie jako Li₃PO₄ przez dodanie H₃PO₄. Wreszcie, Co można odzyskać jako Co(OH)₂ w obecności NaClO lub jako elementarny Co w procesie elektrolizy [31].



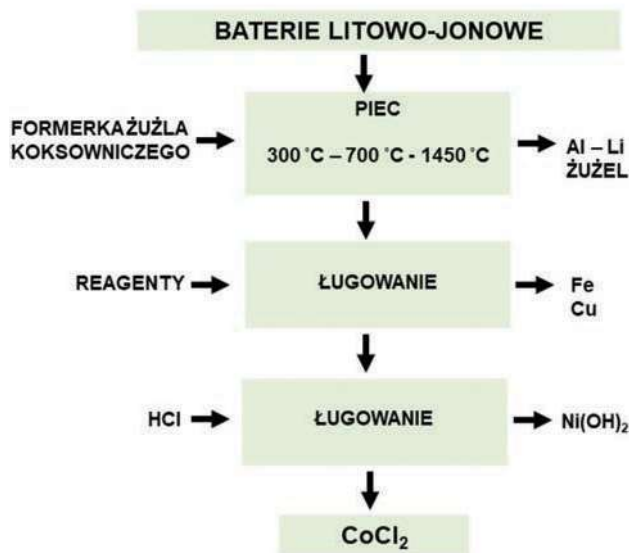
Rys. 9. Proces RECUPYL

Procesy występujące w przetwarzaniu pirometalurgicznym baterii litowo-jonowych obejmują: pirolizę, wytopienie, destylację i rafinację. Główny etap pirometalurgii obejmuje procesy zachodzące

w piecu wysokotemperaturowym, który pracuje w atmosferze azotu. Metale i tlenki z akumulatorów są topione i przekształcane w miedź, kobalt, żelazo i stop niklu w temperaturze 500-600°C. Dodatkowe procesy separacji następują po obróbce pirometalurgicznej, a procesy hydrometalurgiczne odzyskują te metale. Tlenki glinu i litu zwykle stają się częścią zużła i nie są odzyskiwane. Jeśli w procesie ma być odzyskane aluminium, to proces musi być przeprowadzony w warunkach próżni. Produktami przerobu są stopy, gazy i żużel [33,34,35].

Proces pirometalurgiczny jest jednym z etapów przerobu baterii, po nim musi nastąpić hydrometalurgia. Technologie wykorzystujące pirometalurgię są tak naprawdę procesami hybrydowymi.

Proces Umicore koncentruje się na odzyskiwaniu Co i Ni, głównie z ogniw litowo-jonowych i NiMH, i charakteryzuje się największą wydajnością spośród omawianych procesów, wynoszącą 7000 ton/rok [36]. Obejmuje on połączenie etapów piro- i hydrometalurgicznych, jak przedstawiono na Rysunku 10. Baterie poddawane są wstępnemu demontażowi, podczas którego usuwane są zbędne elementy, a następnie ogniwa wprowadza się do pieca szybkiego, który w tym przypadku można podzielić na trzy różne sekcje w zależności od temperatury: niska = 300°C; średnia = 700°C; i wysoka = 1200-1450°C [32,37]. Każda sekcja realizuje pirolizę różnych materiałów. Sekcja niskotemperaturowa: odparowanie elektrolitu, średniotemperaturowa to piroliza tworzyw sztucznych, a wysokotemperaturowa odpowiada za wytopienie i redukcję (1200-1450°C). Produkt zawiera Cu, Co, Ni, Li i śladowe ilości Fe, podczas gdy Al, Si, Ca, Fe, Mn, Li i pierwiastki ziem rzadkich (REE) trafiają do zużła [32,38]. Obecność Al i Fe w zużlu jest kluczowa, ponieważ są one uważane za zanieczyszczenia na kolejnych etapach ługowania [37,39]. Stop metaliczny jest następnie przetwarzany metodami hydrometalurgicznymi. Początkowo Fe i Cu są wzbogacane przez roztwór ługujący. Pozostała frakcja jest poddawana działaniu HCl, w wyniku czego powstaje roztwór Ni(OH)₂ i CoCl₂, a ten ostatni może być przetwarzany w celu uzyskania katodowego LiCoO₂ [38,40].



Rys. 10. Proces Umicore

Proces Sony, o wydajności 150 ton/rok, został opracowany we współpracy między Sony Electronics i Sumitomo Metal Mining Company [36,41]. Proces Sony rozpoczyna się od etapu kalcynacji w celu usunięcia elektrolitu i innych materiałów organicznych. Pozostałe frakcje są poddawane transformacji pirometalurgicznej, prowadzącej do odzyskania stopu metalicznego składającego się z Co, Ni i Fe,

podczas gdy Li jest w żużlu. Węgiel jest następnie ekstrahowany ze stopu metalicznego w procesie ługowania. Głównym produktem procesu Sumitomo-Sony jest CoO o wystarczającej jakości, aby można go było wykorzystać do produkcji ogniw litowo-jonowych [41]. Cu i Fe są produktami ubocznymi, które są oddzielane mechanicznie [41,42].

Proces zaprojektowany przez niemiecką firmę Accurec jest połączeniem procesów mechanicznych, pirometalurgicznych i hydrometalurgicznych mających na celu odzyskanie prekursora katody Li_2CO_3 i stopu Co-Ni-Mn – Rysunek 11. Proces rozpoczyna się od sortowania, czyszczenia i ręcznego demontażu zużytych ogniw. Zdemontowany wsad jest transportowany do próżniowej obróbki termicznej (250°C) w celu usunięcia elektrolitów, rozpuszczalników i lotnych węglowodorów [43,44]. Wytworzona frakcja jest następnie transportowana do mielenia i rozdrabniania w celu odsłonięcia zamkniętych składników. Zmielony materiał przechodzi serię etapów separacji mechanicznej składającej się z sita wibracyjnego, separatora magnetycznego i klasyfikatora zygzakowatego. Separacja mechaniczna wytwarza frakcje Fe-Ni, Al i Al-Cu, z których można ekstrahować metale. Pozostała frakcja jest wysyłana do aglomeracji i dwuetapowego procesu pirometalurgicznego. Pierwszy etap pirometalurgiczny jest przeprowadzany w piecu obrotowym w temperaturze 800°C . Druga operacja pirometalurgiczna jest przeprowadzana w elektrycznym piecu łukowym, w którym używa się grafitu w celu zwiększenia odzysku Co lub Mn, w zależności od składu wcześniej dodanego żużla. Według Georgi-Maschler [37], stop Co odzyskany na tym etapie ma wartość handlową. Podobnie jak Mn, Li jest tracony w żużlu lub ulatnia się jako pył spalinowy podczas pracy pieca. Stężenie Li w pyłe spalinowym i żużlu oszacowano na 5 razy wyższe niż w nadawie, co daje możliwość odzysku metodami hydrometalurgicznymi do postaci prekursora katodowego Li_2CO_3 . W takich przypadkach żużel jest przetwarzany mechanicznie w celu uzyskania cząstek o wielkości $<100\ \mu\text{m}$, podczas gdy frakcja pyłu spalinowego jest wysyłana bezpośrednio do obróbki hydrometalurgicznej. Li jest następnie ługowany przy użyciu H_2SO_4 , dając Na_2SO_4 jako produkt uboczny. Po ekstrakcji Li jest wytrącany w postaci Li_2CO_3 . Proces Accurec pozwala osiągnąć odzysk Li_2CO_3 na poziomie 90 %. Może on być następnie wykorzystany jako prekursor katody lub jako surowiec do produkcji szkła [37].

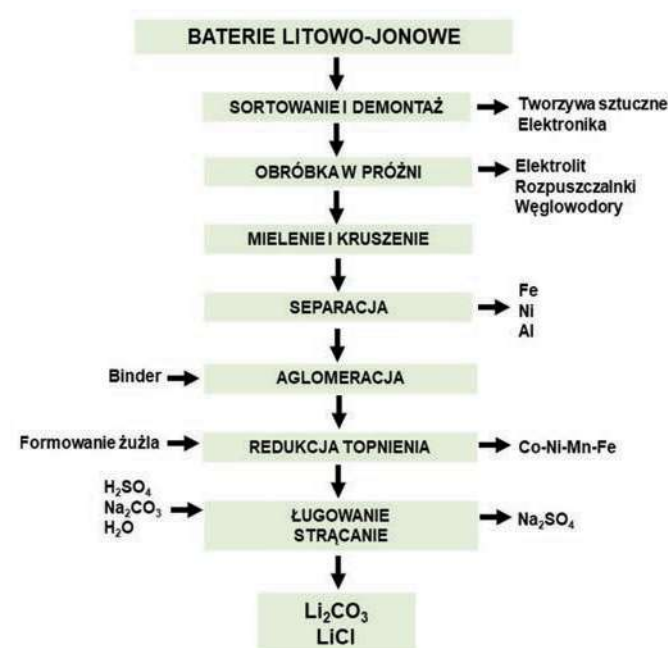
Co można odzyskać?

Prace naukowe i doświadczalne w zakresie przerobu odpadowych baterii litowo-jonowych spowodowały istotne zmiany w tych procesach. Odzyskuje się już nie tylko metale, ale także prekursor katod przy jednoczesnym zmniejszaniu strat materiałowych. Procesy pirometalurgiczne pozwalają uzyskać stop metali, ale charakteryzują się dużymi stratami. Bardziej złożone procesy obejmujące hydro-, pirometalurgię i obróbkę mechaniczną, nawet kilkuetapową, pozwalają uzyskać większą liczbę materiałów o wysokiej użyteczności tj. Li_2CO_3 (Toxco, Recupyl). Ale to z kolei rodzi pytania o ich rentowność w porównaniu z prostszymi procesami termicznymi. Na przykład proces Battery Resources wymaga zużycia różnych odczynników chemicznych (np. MnSO_4 , NiSO_4 i CoSO_4), co pozwala uzyskać produkt odpowiedni do zastosowania jako materiał katodowy. Niektóre z technologii wymagają odczynników chemicznych uznawanych za niebezpieczne, np. bromoformu stosowanego w procesie OnTo do separacji anody i katody, lecz proces ten odzyskuje składniki elektrolitu, tj. rozpuszczalnik i sól litu [45,46,47]. Proces OnTo posiada możliwości odzysku około 80% składników ogniw litowo-jonowych [48]. Podobnie jest w procesie Aalto, ale odzyskane formy wymagają dalszego przetwarzania, aby mogły być uważane za użyteczne surowce.

Różnorodność składu chemicznego katod stanowi dodatkowe wyzwanie dla przerobu, ponieważ mogą wymagać różnych warunków procesowych. W związku z tym ich jednoczesne przetwarzanie może zwiększyć wymagane zasoby (np. energię i czas przeznaczony na sortowanie) lub może mieć negatywny wpływ na jakość odzyskiwanych komponentów [26].

Tabela 1 przedstawia zestawienie przedsiębiorstw zajmujących się przerobem ogniw litowo-jonowych wraz z stosowanymi technologiami i odzyskiwanymi materiałami.

Wraz z rosnącym popytem na ogniwa litowo-jonowe, recykling zużytych ogniw staje się wyzwaniem dla przemysłu akumulatorowego i motoryzacyjnego. Usprawnienie procesu przerobu ogniw litowych, a w konsekwencji umożliwienie ponownego wykorzystania ich części, przywróci wartość już dostępnym akumulatorom. Prowadzone są liczne prace mające na celu zrównoważenie energii, odpadów i kosztów. Są to skomplikowane procesy technologiczne, wymagające dużej wiedzy i świadomości pracy z materiałami, które nieodpowiednio traktowane mogą być niebezpieczne.



Rys. 11. Proces ACCUREC

Dr Agnieszka MARTYLA absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Zawodowo związana z chemią materiałową, charakterystyką fizykochemiczną, katalizą, chemicznymi źródłami prądu. Zawodowo, w latach poprzednich IMN CLAIo w Poznaniu, obecnie pracuje w Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

W trakcie swojej pracy zawodowej realizowała i kierowała pracami wykonywanymi w ramach projektów finansowanych przez NCN, NCBR, czy ze środków unijnych, a także pracami badawczo-rozwojowymi, ekspertyzami i opracowaniami tematycznymi realizowanymi dla ministerstw oraz przemysłu, w tym dla największych przedsiębiorstw chemicznych w kraju: Grupa Azoty, KGHM, PKN ORLEN poruszającymi problematykę materiałów stosowanych w chemicznych i alternatywnych źródłach prądu, a także oczyszczania roztworów produkcyjnych, otrzymywania nowych materiałów wielofunkcyjnych, opracowywania założeń produkcyjnych.

Jest autorem i współautorem szeregu publikacji o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Członek SITPChem oraz Platformy Wodorowej przy Urzędzie Marszałkowskim Województwa Wielkopolskiego.

Zainteresowania naukowe: nośniki energii, wodór, materiały katalityczne, ogniwa paliwowe, fotowoltaika, paliwa alternatywne.
e-mail: agnieszka.martyla@amu.edu.pl

Prof. UAM dr hab. Robert PRZEKOP jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Stopień doktora habilitowanego uzyskał na Politechnice Poznańskiej w 2020 roku. Specjalizuje się w chemii materiałowej, katalizie heterogenicznej, biopaliwach.

W latach 2008-2010 zajmował stanowisko Wicedyrektora ds. Innowacji i Rozwoju Technologicznego w BGW WPH Sp. z o.o. W latach 2012-2014 Technolog w Pozańskim Parku Naukowo-Technologicznym Fundacji UAM. Od 2011 roku Profesor w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM.

Od 2010 roku jest recenzentem w programach Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, autor ponad 300 ekspertyz i ocen na zlecenie tej agencji, głównie w obszarze badań stosowanych w przedsiębiorstwach i jednostkach naukowych.

Od roku 2019 przewodniczący panelu nauki Wielkopolskiej Platformy Wodorowej. Od roku 2022 członek Rady Koordynacyjnej ds. Gospodarki Wodorowej przy Ministerstwie Klimatu, przewodniczący Panelu Nauki w Platformie Wodorowej Urzędu Marszałkowskiego Województwa Wielkopolskiego. Członek Zarządu Głównego Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Warszawie.

Laureat programu LIDER (NCBiR) na UAM. W latach 2018-2019 przygotował i brał udział w przygotowaniu szeregu wniosków projektowych, m.in. w ramach działania – RPWP01.01.00 (WRPO) POIR.02.03.02 (PARP), POIR.01.01.01 (NCBiR) POIR.04.04.00 (FNP) oraz wniosku w programie OPUS (NCN). W latach 2014-2020 brał udział w pracach w zespole przygotowującym do fazy operacyjnej i w fazie operacyjnej projektu Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii.

Jest promotorem oraz promotorem pomocniczym w 7 przewodach doktorskich, był promotorem 20 prac licencjackich, inżynierskich i prac magisterskich. Jest autorem i współautorem 90. publikacji oraz 8. zgłoszeń patentowych. Jego zespół zrealizował w latach 2018-2021 ponad 200 prac badawczych i ekspertyz dla przemysłu (w tym największych przedsiębiorstw chemicznych w kraju – PKN ORLEN, GRUPA AZOTY, CIECH).

e-mail: rprzekop@amu.edu.pl

Mgr inż. Anna Łabęda – absolwentka Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej (studia inżynierskie i magisterskie). Kandydatka do Szkoły Doktorskiej Politechniki Warszawskiej w dyscyplinie Inżynierii Materiałowej. Doświadczenie naukowe w tematyce materiałów kompozytowych, głównie modyfikacji chemicznej i laserowej powłok poliuretanowych. Zainteresowania naukowe: Iodofobowość, hydrofobowość, laserowe usuwanie powłok, laserowa teksturyzacja powierzchni.

LITERATURA

- <https://globenergia.pl/magazyny-energii-a-dostepne-technologie-ktore-sa-najbardziej-popularne/>, 29-06-2023.
- <https://robu.in/working-of-lithium-ion-battery/>, 29-06-2023.
- Kwade, A. Recycling of Lithium-Ion Batteries. Springer International, 2018. Web.
- Ahmadi L., Young S.B., Fowler M., Fraser R.A., Achachlouei M.A.: A cascaded life cycle: reuse of electric vehicle lithium-ion battery packs in energy storage systems. *International Journal of Life Cycle Assessment* 2015, 22(1), 1-14. <https://www.hotdiskinstruments.com/applications/anisotropy-thermal-conductivity-tests-of-batteries/>, 29-06-2023.
- Thompson D., Hartley J., Lambert S., Shiref M., Harper G., Kendrick, E., Abbott, A. P. The Importance of Design in Lithium Ion Battery Recycling – A Critical Review. *Green Chemistry* 2020.
- <https://onlinestores.factoryoutlets2023.com/content?c=zasada+dzia%C5%82ania+baterii+lito+jonowej&id=8>, 29-06-2023.
- <https://recyclinginside.com/e-waste-recycling/lithium-ion-battery-cathode-types-and-usage-areas/> 29-06-2023.
- Golubkov A.W., Fuchs D., Wagner J., Wiltsche H., Stangl C., Fauler G., Voitic G., Thaler A., Hackere V.: Thermal-Runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes. *RSC Adv.* 2014, 4, 3633-3642.
- <https://www.sphericalinsights.com/reports/lithium-ion-battery-market>, 29-06-2023.
- Yu X, Li W, Gupta V, Gao H, Tran D, Sarwar S, Chen Z. Current Challenges in Efficient Lithium-Ion Batteries' Recycling: A Perspective. *Glob Chall.* 2022 8(6)(12), 2200099.
- Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R., Wu F.: Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. *Chem. Rev.* 2020, 120, 7020-7063.
- Akhmetov N., Manakhov A., Al-Qasim A.S.: Li-Ion Battery Cathode Recycling: An Emerging Response to Growing Metal Demand and Accumulating Battery Waste. *Electronics* 2023, 12, 1152-1190.
- Eurostat Statistics. Eurostat. Available online: https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_waspb/default/table?lang=en. 29-06-2023.
- Yanamandra K., Pinisetty D., Daoud A., Gupta N.: Recycling of Li-Ion and Lead Acid Batteries: A Review. *J. Indian Inst. Sci.* 2022, 102, 281-295.
- Garole D.J., Hossain R., Garole V.J., Sahajwalla V., Nerkar J., Dubal D.P.: Recycle, Recover and Repurpose Strategy of Spent Li-Ion Batteries and Catalysts: Current Status and Future Opportunities. *ChemSusChem* 2020, 13, 3079-3100.
- Dobó Z., Dinh T., Kulcsár T.: A review on recycling of spent lithium-ion batteries. *Energy Reports* 2023, 9, 6362-6395.
- Zeng X., Li J., Singh N., Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2014, 44, 1129-1165.
- Georgi-Maschler T., Friedrich B., Weyhe R., Heegn H., Rutz M.: Development of a recycling process for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 2012, 207, 173-182.
- Jha M. K., Kumari A., Jha A.K., Kumar V., Hait J., Pandey B.D.: Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries. *Journal of Waste management* 2013, 33, 1890-1897.
- <https://elibama.files.wordpress.com/2014/10/v-d-batteries-recycling1.pdf>, 29-06-2023.
- Gao W., Zhang X., Zheng X., Lin X., Cao H., Zhang Y., Z.H.I. Sun: Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process, *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51(3), 1662-1669.
- Dwivedi A., Madaan J., Santibanez Gonzalez E.D.R., Maktadir M.A.: A two-phase approach to efficiently support product recovery systems in a circular economy context. *Manag. Decis.* 2022, 60, 2060-2091.
- Ali H., Khan H.A., Pecht M.G.: Circular economy of lithium-ion batteries: Technologies and trends. *J. Energy Storage* 2021, 40, 102690-102706.
- Sattar R., Ilyas S., Bhatti H.N., Ghaffar A.: Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium-ion batteries. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 209, 725-733.
- Velázquez-Martínez O., Valio J., Santasalo-Aarnio A., Reuter M., Serna-Guerrero R.: A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries* 2019, 5(68), 33 strony.
- Xu J., Thomas H.R., Francis R.W., Lum K.R., Wang J., Liang B.: A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *J. Power Sources* 2008, 177(2), 512-527.
- Contestabile M., Panero S., Scrosati B.: A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. *J. Power Sources* 2001, 92(1-2), 65-69.
- Castillo S., Ansart F., Laberty-Robert C., Portal J.: Advances in the recovering of spent lithium battery compounds. *J. Power Sources* 2002, 112(1), 247-254.
- Espinosa D.C.R., Bernardes A.M., Tenório J.A.S.: An overview on the current processes for the recycling of batteries. *J. Power Sources* 2004, 135(1-2), 311-319.
- Tedjar F., Foudraz J.C.: Method for the Mixed Recycling of Lithium-Based Anode Batteries and Cells. U.S. Patent 7,820,317 B2, 26 October 2010.
- Vezzini A.: *Manufacturers, Materials and Recycling Technologies in Lithium-Ion Batteries Advances and Application*; Elsevier BV: Rome, Italy, 2014, 529-551.
- Neumann J., Petranikova M., Meeus M., Gamarra J.D., Younesi R., Winter M., Nowak S.: Recycling of Lithium-Ion Batteries— Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling. *Adv. Energy Mater.* 2022, 12, 2102917, 26 stron.
- Richa K., Babbitt C.W., Gaustad G.: Eco-Efficiency Analysis of a Lithium-Ion Battery Waste Hierarchy Inspired by Circular Economy. *J. Ind. Ecol.* 2017, 21, 715-730.
- Gaines L.: Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course. *Sustain. Mater. Technol.* 2018, 17, e00068.
- Lv W., Wang Z., Cao H., Sun Y., Zhang Y., Sun Z.H.: A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 1504-1521.
- Georgi-Maschler, T.; Friedrich, B.; Weyhe, R.; Heegn, H.; Rutz, M. Development of a recycling process for Li-ion batteries. *J. Power Sources* 2012, 207, 173-182
- Commission for Environmental Cooperation. Environmentally Sound Management of End-of-Life Batteries from Electric-Drive Vehicles in North America; Commission for Environmental Cooperation: Montreal, Canada, 2015.
- Cherid D., Santen S.: Battery Recycling. U.S. Patent 7,916,920 B2, 30 January 2007.
- Gaines L.: The future of automobile battery recycling 2014, www.anl.gov/energy-systems/publication/future-automobilebatteryrecycling, 29-06-2023.
- Cardarelli F., Dube J.: Method for Recycling Spent Lithium Metal Polymer Rechargeable Batteries and Related Materials. U.S. Patent 7,192,564 B2, 20 March 2007.
- Al-Thyabat S., Nakamura T., Shibata E., Iizuka A.: Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. *Miner. Eng.* 2013, 45, 1-4.
- Accurec Recycling GmbH, Accurec 2019. Available online: <https://accurec.de/lithium>, 29-06-2023.
- Meshram P., Pandey B., Mankhand T.: Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy* 2014, 150, 192-208.
- Sloop S.E.: System and Method for Removing and Electrolyte from Energy Storage and/or Conversion Device Using a Supercritical Fluid. U.S. Patent 7,858,216 B2, 28 December 2010.
- Sloop S.E., Parker R.: System and Method for Processing an End-of-Life or Reduced Performance Energy Storage and/or Conversion Device Using a Supercritical Fluid. U. S. Patent 8,067,107 B2, 29 November 2011.
- Dunn J., Gaines L., Barnes M., Wang M., Sullivan J.: Material and Energy Flows in the Materials Production, Assembly, and End-of-Life Stages of the Automotive Lithium-Ion Battery Life Cycle; Argonne National Laboratory: Chicago, IL, USA, 2012.
- Gaines L., Sullivan J., Burnham A., Belharouak I.: Life-Cycle Analysis of Production and Recycling of Lithium Ion Batteries. *Transportation Research Record Journal of the Transportation Research Board* 2011, 2252, 57-65.