MISKOLCI EGYETEM

MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

3515 MISKOLC Egyetemváros

Innovatív hidro-elektrometallurgiai módszer fejlesztése a Li-ion akkumulátor hulladék értékes fémtartalmának kinyerésére

Készítette:

Illés István Balázs

Kohómérnök MSc. II.évfolyam

Konzulens:

Prof. Dr. Kékesi Tamás, *egyetemi tanár*

Metallurgiai Intézet

Kémiai Metallurgiai Intézeti Tanszék

2021

A konzulens nyilatkozata

Alulírott **Prof. Dr. Kékesi Tamás**, a Miskolci Egyetem Metallurgiai Intézetnek egyetemi tanára, Illés István Balázs „**Innovatív hidro-elektrometallurgiai módszer fejlesztése a Li-ion akkumulátor hulladék értékes fémtartalmának kinyerésére**”című TDK dolgozatát beadásra alkalmasnak ítélem.

Miskolc, 2021. november 17.

…….

a konzulens aláírása

EREDETISÉG NYILATKOZAT

Alulírott **Illés István Balázs**, a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karának hallgatója a büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírásommal igazolom, hogy az **„Innovatív hidro-elektrometallurgiai módszer fejlesztése a Li-ion akkumulátor hulladék értékes fémtartalmának kinyerésére.”** című dolgozatot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ez külön nincs jelezve – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Miskolc, 2021. november 17.

.....

a hallgató aláírása

Tartalom

1. Bevezetés 5

2. A Li ion akkumulátorok típusai 6

2.2 Feldolgozó (kohászati/metallurgiai) eljárások 9

2.2.1 Li – ion akkumulátor hulladék feldolgozásra szakodosott kombinált üzemek 9

2 .3 A „black mass" hidrometallurgiai feldolgozásának lehetőségei és a fejlesztési irányok 11

3 . Kisérleti eredmények és értékelésük 14

3.1 A kisérleti eljárás leírása 14

3.2 A nyersanyagok előkészítése hidrometallurgiai feldolgozásra 14

3.3 A black mass savas kioldása 18

3. 4 Az oldatok tisztítása és szelektív fémkinyerés 22

4. Innovatív hidrometallurgiai módszer tiszta katódanyag előállítására 25

Hivatkozások 33

1. Bevezetés

A Li-ion akkumulátorok alapegysége az akkumulátor cella, amely két elektródból, porózus membrán szeparátorból, elektrolitból és a burkolatból áll. [1] Az anód általában egy grafittal bevont réz fólia, míg a katód az aktív anyaggal (különböző Li, Co, Ni, Mn tartalmú összetett oxid vegyületek) bevont Al fólia. [1] [2] Az elektrolit általában etilén-karbonát, dimetil-karbonát és dietil-carbonát 1:1:1 keverékéből álló szerves oldószerben ~ 1 M koncentrációban oldott lítium-hexafluoro-foszfát ($LiPF_6$) vegyület. A jelentős értéket hordozó katód aktív anyag is tartalmaz szerves adalékot (polivinilidén-difluorid - PVDF), ami a kötőanyag szerepét tölti be. [3] A Li-ion akkumulátorok hulladékából elsősorban a katódanyag értékes fém alkotóit, valamint az áramkollektor fólia réztartalmát érdemes kinyerni, de a jövőben kitűzött cél a Li-tartalom kinyerése is valamilyen hasznosítható vegyület formájában. A katódanyag alkotói kritikus elemnek minősülnek és a piaci áruk is jelentős. A két legdrágább alkotó a Co (50 – 60 e$ / tonna), és a Ni (20 – 30 e $ / tonna), de jelentős a tiszta Cu ára is (6 -7 e$ / tonna) míg a Mn és Al (2 – 3 e$ / tonna) csupán mérsékelten drága fémnek minősülnek. [4] Azonban a rézkészletek kimerülése és az Al előállítás rendkívül nagy energiaigénye miatt mindenképpen fontos lehet ezek újrahasznosítása is. [5] [6] A Li–ion akkumulátorok már nélkülözhetetlenek a hordozható elektromos eszközökben, de a járműipar elektromos meghajtásra történő átállása és a z elektromos energia statikus tárolására irányuló törekvések miatt a keresletük a következő években - az előrejelzések szerint - sokszorosára fog növekedni. [7] Ezzel együtt jár nagy mennyiségű hulladék keletkezése is, továbbá a jelenleg is kritikusként tekintett (Co, Li), valamint a hamarosan azzá váló (Ni), iránti igény növekedése, amit a primer termelés valószínűleg nem lesz képes ellátni. [8] [9] Ehhez társul a tény, hogy az érckészletek döntő hányada a nyugati világtól távoli helyeken található, így az ellátottság erősen függ ezektől az országoktól. Azonban a Li–ion akkumulátorok illékony szerves és fluorid alkotói a környezetre és az emberre is egyaránt meglehetősen veszélyesek. Ezért feldolgozásuk fontos környezetvédelmi és gazdasági okból is. A jelenlegi eljárások többsége magas hőmérsékletű pirometallurgiai technológiákon alapszik, amelyek terméke egy kevert Co – Ni – Cu ötvözet, míg a Li, Al , Mn és Fe valamint a grafit értéktelen melléktermékekbe kerülnek, de valamelyest hasznosulnak, mint fűtő - , redukáló - , és salakképző anyagok. A pirometallurgiai úton kinyert ötvözetet savas oldást követően különböző veszélyes és drága szerves reagenst igénylő nedves (oldószeres extrakciós) eljárásokkal tisztítják. Azonban a modernebb üzemek már tisztán hidrometallurgiai módszereket alkalmaznak, azaz savas kioldást követő oldószeres extrakciót, valamint esetlegesen ezt követő elektrolitikus redukciót is a tiszta termékek előállítására. A

hulladékfeldolgozással és kémiai metallurgiával foglalkozó nemzetközi tudományos folyóiratokban megjelenő publikációk is szinte kizárólag hidrometallurgiai kutatásokat tárgyalnak. Jelen dolgozat célja a Li–ion akkumulátorok anyagainak, és a jelenlegi feldolgozási módszereinek az áttekintése, továbbá egy ennek alapján tervezett innovatív hidrometallurgiai módszer fejlesztése az értékes fémek, illetve egy katód alapanyag kinyerése céljával.

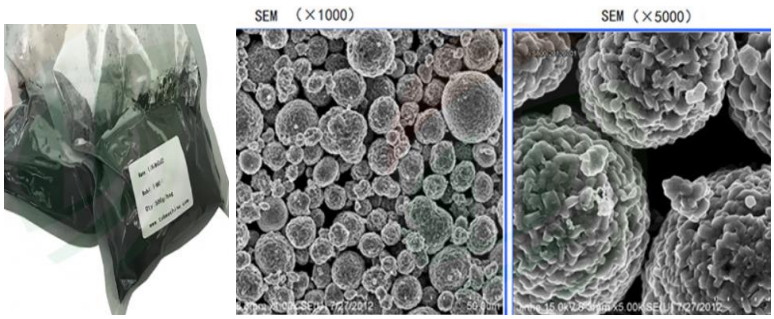
2. A Li ion akkumulátorok típusai

A Li-ion akkumulátorokban leggyakrabban használt katódok jellemzői és elterjedt felhasználásaik a 1. táblázatban szerepelnek.

1. táblázat A jellemző katódanyagok felhasználási területei és perspektívái [10]

Típus	Felhasználás	Jellemző tulajdonságok
LiCo-oxid (LCO)	Legelterjedtebb a hordozható eszközökben	Nagy fajlagos energia, jó előállítási technológia
LiNiCoAl-oxid (NCA)	Elektromos autók, különleges alkalmazások (műholdak, stb)	Nagy fajlagos energia, hosszú élettartam, nem hőálló
LiMn-oxid (LMO)	Hibrid autók, telefon, laptop	Olcsó, biztonságos, de a melegedést nem bírja (Mn kioldódás)
LiFe-foszfát (LFP)	Elektromos szerszámok, elektromos/hibrid autók, repülőgépek	Kis energiasűrűség, biztonság, nagy áram, hőmérsékleti stabilitás
LiNiMnCo-oxid (NMC)	elektromos autók, elektromos szerszámok, hálózati energiatárolás	Perspektivikus autóakkumulátor, biztonságos, nagy fajlagos energia, nagy sűrűség

A Li –ion akkumulátorok legnagyobb felhasználója várhatóan az autóipar lesz. Az autóipari NMC típusú cellák gyártásában a látható trend szerint egyre kevesebb lesz a legértékesebb kobalt alkotó, viszont erősen növekszik a Ni tartalom. Míg az NMC111 anyagban a Ni:Mn:Co mólarány 1:1:1, ami kb. 20 % nikkelt és ugyanennyi kobaltot jelent. A legújabb NMC 811 anyagban már közel 50 % a nikkel koncentrációja, miközben a kobalt tartalom ilyen arányban lecsökkent. Egy ilyen modern NMC akkumulátor aktív katódanyagát mutatja az 1. ábra.



1. ábra Az NMC811 katód alapanyagának képe és SEM felvételei [11].

A katódok típusa nagymértékben befolyásolja az adott Li-ion akkumulátor fő felhasználási területeit. Ennek megfelelően a várhatóan képződő hulladékok összetételi jellemzői is az ilyen felhasználások mennyiségi arányai, valamint az ezekhez kapcsolódó elavulási ütemtől függenek. A különböző típusú Li–ion akkumulátorok összetételét adja meg a 2. táblázat

2. táblázat A jellemző katódokat tartalmazó Li-ion akkumulátor cellák anyagmérlegei [12]. (az aktív katódanyag elemi összetétele duplán bekeretezve szerepel)

	NMC(111)	NMC(622)	NMC(811)	LCO	NCA	LMO	LFP
Active cathode material	34.1%	31.8%	31.1%	35.3%	30.4%	40.1%	32.2%
Elemental composition of active cathode material							
Li	7.86%	7.82%	7.79%	7.09%	7.22%	3.84%	4.40%
Co	20.21%	12.07%	6.02%	60.21%	9.20%	…	…
Ni	20.13%	36.07%	47.93%	…	48.87%	…	…
Mn	18.84%	11.26%	5.61%	…	…	60.77%	…
Al	…	…	…	…	1.40%	…	…
Fe	…	…	…	…	…	…	35.40%
P	…	…	…	…	…	…	19.63%
O	32.95%	32.78%	32.66%	32.69%	33.30%	35.39%	40.57%
Graphite	19.0%	20.7%	20.6%	18.5%	22.0%	13.8%	16.6%
Carbon black	2.3%	2.1%	1.7%	2.4%	2.1%	2.7%	2.2%
Binder: PVDF	2.9%	2.9%	3.6%	3.0%	2.9%	3.0%	2.7%
Copper	16.4%	16.8%	15.7%	16.1%	16.9%	15.7%	14.5%
Aluminum	8.2%	8.4%	8.0%	8.1%	8.4%	7.9%	7.5%
Electrolyte: $LiPF_6$	2.2%	2.2%	2.6%	2.2%	2.3%	2.2%	3.3%
Electrolyte: EC	6.20%	6.30%	7.20%	6.00%	6.30%	6.10%	9.40%
Electrolyte: DMC	6.2%	6.3%	7.2%	6.0%	6.3%	6.1%	9.3%
Plastic: polypropylene	1.9%	1.9%	1.8%	1.8%	1.9%	1.8%	1.7%
Plastic: polyethylene	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.2%
Plastic: polyethylene terephthalate	0.3%	0.3%	0.4%	0.3%	0.3%	0.3%	0.4%

NMC: lithium nickel manganese cobalt oxide; LCO: lithium cobalt oxide; NCA: lithium nickel cobalt aluminum oxide; LMO: lithium manganese oxide; LFP: lithium ferrous phosphate.

Az akkumulátorok házán belül a cellák több mint 30 %-át teszi ki az aktív katódanyag, amihez még az áramkivezető alumíniumfólia is kötődik. Jelentős az anód grafit anyagának a tömeghányada is, amihez az áramkollektor rézfólia kötődik. A legáltalánosabban használt

elektrolit [13] fő alkotója a $LiPF_6$ (lítium-fluoro-foszfát) só, ami egy binér, vagy ternér szerves oldószerkeverékben van oldva. Ennek az alapja az etilén-karbonát (EC), valamint ugyanilyen mennyiségben a di-metil-karbonát (DMC) oldószer. Utóbbit lehet etil-metil-karbonáttal (EMC) kiváltani. Az $LiPF_6$ ionizálódó elektrolit alkotó kedvező a katód Al áramkollektor passzív védelme szempontjából is, míg az EC jó ionos vezetőképességet biztosít, valamint az egyenes láncú karbonát pedig a kis viszkozitás érdekében szükséges alkotó. Az ilyen elektrolit képes hatékonyan penetrálni a mikropórusos polipropilén alapú szeparátor rétegbe, valamint ki tudja alakítani az anód grafit anyagának a felületét stabilizáló SEI (solid electrolyte interface) filmet. Az ilyen binér szerves alapú elektrolitnak is megfelelően alacsony lehet a likvidusz hőmérséklete és a vezetőképessége, de ezek javítását célzó fejlesztések további adalékanyagokra is vezethetnek.

A Li-ion akkumulátor hulladékok feldolgozásánál a nyersanyag előkészítés alapvető feladata az aprítás, valamint a ház anyagainak, és a képlékeny, nem őrlődő fémes alkotók zömének a fizikai elválasztása. Ezt követően a finom porként megjelenő „black mass” feldúsítva tartalmazza a fő értéket jelentő aktív katódanyagot. Ez képezi az értékes alkotók kémiai metallurgiai kinyerésének a nyersanyagát. A különböző típusú hulladék akkumulátorok kísérleti feldolgozása során az 3. táblázatban bemutatott black mass összetételek adódtak.

3. táblázat A black mass jellemző összetétele különböző esetekben [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20]

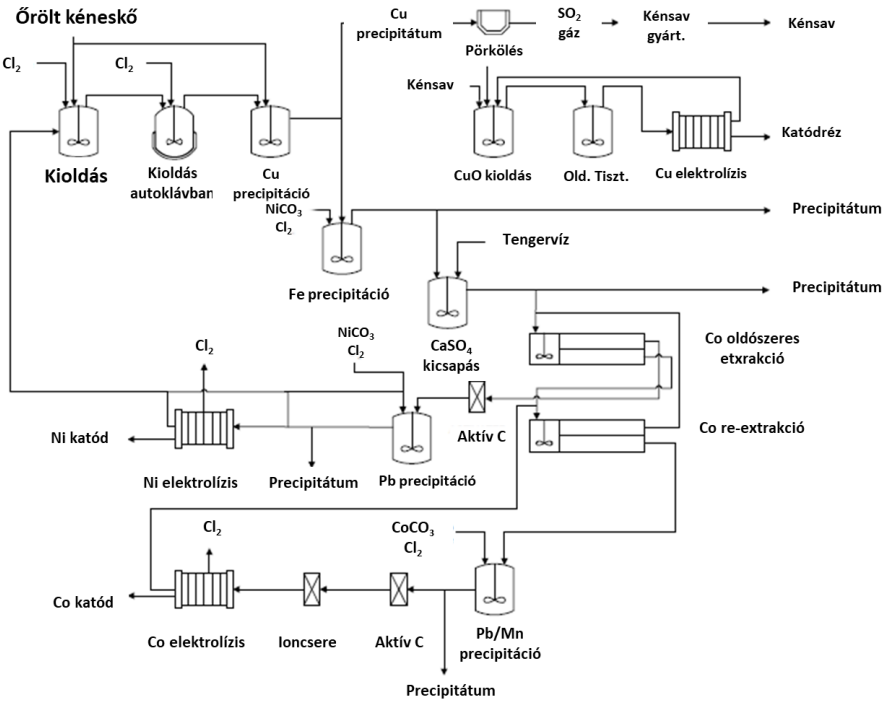
Típus	Mennyiség,							
	Al	Co	Cu	Li	Ni	Mn	Fe	C
Autóipari akkuk	1,14 - 1,18	4,15 - 22,13	0,92 - 0,95	3,67 – 3,95	9,92 – 17,9	0,21 – 15,2	0,1 - 0,31	36,13 – 36,6
$LiCoO_2$	1,06	24,43	2,74	3,42	0,88	0,72	1,41	
NMC	4,64	8,53	11,74	3,05	10,8	6,8	0,5	
LiCO	5,95	26,77	1,24	3,34	0,34	1,1	3,76	
LCO, NMC	0,58	35,8	0,005	6,5	10,06	11,6	0,06	
mix	0,68	34,66		5,92	0,68	11,26		

A fém, illetve hasznos fémvegyület kinyerésére elsősorban a hidrometallurgiai módszerek lehetnek hatékonyan alkalmazhatóak. Az ilyen módszeren alapuló eljárásokat a rugalmasan megvalósítható szelektivitás és az így a kapott termékek irányítható tisztasága jellemezheti. Azonban a Li-ion akkumulátorokból összegyűjtött hulladéktömeg még nem kényszerítette ki az erre specifikusan alkalmas ipari méretű hidrometallurgiai technológiák megvalósítását. Így

az egyes értékes színesfém alkotók kinyerése jelenleg inkább csak a működő pirometallurgiai (tüzi - kohászati) üzemek fémolvadékain keresztül történik. Ez a különlegesen összetett Li-ion akkumulátor hulladékokban rejlő értékes alkotóknak csak részleges hasznosítását jelenti, miközben a környezetvédelmi és a veszélyes anyagok ártalmatlanításával kapcsolatos szempontok sem érvényesülnek kellő mértékben.

2.2 Feldolgozó (kohászati/metallurgiai) eljárások

A Li–ion akkumulátorok feldolgozása történhet primer kohászati üzemekbe történő visszajáratással, amikor is a nyersanyag egy kis hányadát képviselik csak akkumulátor hulladékok az ércporok mellett. [21] [22] [23] [24] Egy Li–ion akkumulátor hulladékot is befogadó primer üzem kéneskőre olvasztást követő tevékenységét mutatja be a 2. ábra. A kizárólag Li–ion feldolgozásra szakosodott üzemek száma egyelőre viszonylag kicsi, a régebbi üzemek pirometallurgiai eljárást alkalmaznak azonban a modernebb üzemek már szinte kizárólag hidrometallurgiai módszereket fejlesztenek és használnak. A hidrometallurgiai fémkinyerés alapanyagát az akkumulátorok fizikai előkészítéséből származó aktív katódanyag.



2. ábra A Nikkelverk üzem fémkinyerő technológiájának vázlata [24]

2.2.1 Li – ion akkumulátor hulladékot feldolgozó kombinált üzemek

A Li–ion akkumulátor hulladékainak feldolgozására szakosodott üzemek egy része az akkumulátorokat először pirometallurgiai úton dolgozza fel, majd az így kapott Co–Ni-Cu

ötvözet alkotóit savas oldás után hidrometallurgiai úton választják szét. Azonban a modernebb üzemek már inkább kizárólag hidrometallurgiai eljárásokat alkalmaznak, amelyek képesek a Li–ion akkumulátorok teljes fémtartalmát hasznosítani. A kifejezetten LIB-feldolgozásra szakosodott legnagyobb ismert üzemek technológiai jellemzői és a tevékenységük rövid lesírása az 4. táblázatban látható.

4. táblázat A legnagyobb LIB feldolgozó cégek tevékenységének rövid leírása [25]

Üzem	Betétanyag	Technológia
Umicore	NiMH, LIB	Szétszerelés után az akkumulátorokat pirometallurgiai úton dolgozzák fel. A szerves anyagok a füstgázba kerülnek. A fémeket mérsékelten redukáló körülmények között színítik. Termék: Co-Ni-Cu ötvözet amelyet újra feloldás után hidrometallurgiai úton tovább kezelik. Az Fe, Li, Mn, Al alkotók elsalakulnak.
Retriev Techn.(Toxco)	LIB	Az akkumulátorokat szétszerelik majd folyékony nitrogénben lehűtik és hidegen kerülnek a shredderbe. A fémes Li-ot és a vízoldható Li vegyületeket kioldják vízzel. A black mass anyagot hidrometallurgiai úton dolgozzák fel.
Recupyl	LIB	Az akkukat forgó nyírógépben inert atmoszférában (Ar,CO_2) aprítják shredderrel. A fémes Li és kevésbé kötött Li vegyületek kioldják vízzel. Utána savas hidrometallurgiai úton nyernek tiszta Co, Ni és Mn termékeket.
Duesenfeld (LithoRec)	LIB	Inert atmoszférában történő aprítás után az elektrolitot elpárologtatják. majd kondenzáltatják és kinyerik. Őrlés és mágneses szeparálás után az aktív anyagot 400-600°C-ra hevítik. Utána hidrometallurgiaiai úton nyernek tiszta termékeket
Inmetco	NiCd; NiMH; LIB	A nemesebb fémek karbotermikus redukciója, a reaktívak elsalakítása.
Sony-Sumitomo	LIB	Nagy hőmérsékletű (1000°C) kiégetés, Szerve alkotók távoznak, vele a Li egy része is. A Co hidrometallurgiai kinyerése.

A pirometallurgiában a megfelelő anyag és hő egyensúly beállítása rendkívül fontos, így gyakran a Li-ion akkumulátor hulladékra specializálódott üzemek is használnak egyéb nyersanyagokat. Az egyik legnagyobb ilyen üzem a belga hobokeni Umicore. [26] Jelenlegi kapacitásuk ~7000 t/év, azonban ezt a 2020-as évek közepére 10-szeresére szeretnék növelni. Noha a régebbi szabadalmaik még tisztán pirometallurgiai eljárásokat tartalmaznak a későbbiek már kombinált piro – hidrometallurgiai módszereket foglalnak magukba. A teljes Co - Ni akkumulátora szakosodás helyett már a LIB hulladékot a primer Cu - Ni kohászatból származó nyers rezes nikkel kéneskővel együtt keverve adagolják a kemencébe. Így a réz és nikkel kohászatban már jól ismert módon először egy Cu - Ni ötvözetet állítanak elő, míg a Co-ot és Li-ot elsalakítják. A Co a salakból pirometallurgiai úton erősen redukáló atmoszférában színíthető, míg a Li a salakban marad. Szinén lehetséges a salak hidrometallurgiai feldolgozása Li-ra, de az eljárás gyakran nem gazdaságos. [26] [27] [28] [29]

A duesenfeldi üzembe a Li – ion akkumulátor hulladék feldolgozása célzottan hidrometallurgiai úton történik. [30] Az akkumulátor modulokat kézi válogatás után shredderben őrlik, majd szemcseméret alapján osztályozzák. A shredder után az anyagot felhevítik, így a szerves

elektrolit és a PVDF elpárolog. A nyersanyagot tömény kénsavval 300°C-on feltárják, így a HF a gázfázisba távozik, a fémek pedig vízoldható szulfátokká vállnak. Az elektrolitot később kinyerik. A pontos technológia titkos, azonban a termékeik tiszta Mn, Co, Ni és Li sók. A technológia ezek alapján oldószeres extrakción alapuló szelektív oldattisztításon és bepárláson alapulhat. A Mn oldószeres extrakciója nem gazdaságos, azonban szükséges a Co és Ni előtt, így a Mn kinyerését a Co és Ni jelentős értéke fedezi.

A technológia előnye, hogy a black mass-ből képes nemcsak eltávolítani, hanem vissza is nyerni a szerves alkotókat, továbbá a fluor tartalom eltávolítására is hatékonyan képes. Hátránya azonban az agresszív erősen savas közeg és a nagyszámú drága és illékony szerves reagenst igénylő oldószeres extrakciós oldattisztítás.

2.3 A „black mass" hidrometallurgiai feldolgozásának a fejlesztési irányai

A hidrometallurgiában a legelterjedtebb oldószerek a kénsav (H_2SO_4) sósav (HCl) és a salétromsav (HNO_3). A Li-ion akkumulátorok mechanikai előkészítéséből származó finomszemcsés anyagrészben domináló aktív katódanyag értékes fémvegyületeinek a kioldására elsősorban a nagy tömegben hozzáférhető ásványi savaknak az alkalmazása merül fel. A cél általában egy hatékony oldatba vitel, ami egyúttal biztosítja is az értékes és a kísérő alkotók lehető legnagyobb fokú szelektivitását is. A kénsav előnye, hogy olcsó és egyszerű saválló anyagokból készült, illetve bélelt tartályokban könnyen használható. Azonban a kevésbé agresszív természetéből adódóan, a kioldás ezzel az oldószerrel nem a leghatékonyabb. Azonban kis mennyiségű hidrogén-peroxid hozzáadásával a kevésbé reakcióképes fémek, illetve vegyületek oldása is jelentősen fokozható. Ezzel ellentétben, a sósav kiváló oldó képességgel rendelkezik, azonban – éppen ezért - különlegesebb és drágább – általában műgyanta alapú - saválló anyagokból készült berendezésekre van szükség. [31] A salétromsav is a sósavhoz hasonlóan jó oldószer, azonban lényegesen drágább és a korrozív hatása igen erős. A black mass esetében a H_2O_2 feladata a nehezen oldható magasabb oxidációs fokozatú ionok megfelelő mértékű redukciója. Ilyen $LiCoO_2$ anyagból beoldódó a Co^{3+}-nak a Co^{2+}-vé történő redukálása. A szakirodalomban publikált fő kutatási irányok a kénsavas kioldással, valamint főleg a $LiCoO_2$ (LCO) akkumulátorok, mellettük pedig a modern autóipari NMC akkumulátorok feldolgozásával foglalkoznak. A $LiCoO_2$ kioldása kénsavas közegben az alábbi bruttóreakció szerint történik: [32] [33]

$$4LiCoO_2 + 3H_2SO_4 + H_2O_2 = Co_3O_4 + 2Li_2SO_4 + CoSO_4 + 4H_2O + O_2 \quad (1)$$

$$Co_3O_4 + 3H_2SO_4 + H_2O_2 = 3CoSO_4 + 4H_2O + O_2 \quad (2)$$

vagyis bruttó formában:

$$4LiCoO_2 + 6H_2SO_4 + 2H_2O_2 = 4CoSO_4 + 4Li_2SO_4 + 8H_2O + 2O_2 \quad (3)$$

A $LiCoO_2$ akkumulátorok H_2SO_4-H_2O_2 rendszerben végzett kioldásának különböző hőmérsékleteken, folyadék/szilárd (F/S – cm^3/g) arányok és oldási idők mellett elért Co és Li kioldási jellemzőit mutatja az 5. táblázat.

5. táblázat A kioldási eljárások optimális pataméterei. [34] [35] [36] [37] [38] [39] [25]

LIB típus	Oldószer	T, °C	F/S. arány	Idő, óra	Kihozatal, %
LCO	2M H_2SO_4+ 2V-% H_2O_2	60	*33*	2	Co: 96,3 ; Li: 87,5
LCO	2M H_2SO_4+5V-% H_2O_2	75	*100*	1	Li: 99,9 ; Co: > 95
LCO	2M H_2SO_4+5V-% H_2O_2	80	*50*	1	Co: 99; Li: 99
LCO	2M H_2SO_4+6V-% H_2O_2	60	*100*	1	Co: 98; Li: 97
LCO	2M H_2SO_4+8V-% H_2O_2	75	*50*	1	Co: 98
NMC	1M H_2SO_4+5V-% H_2O_2	25	*50*	2	Co, Ni, Mn, Li.>90
NMC	1M H_2SO_4	60	*20*	1	Co,Ni, Mn, Li.>90
NMC,LCO	1M H_2SO_4 +1V-% H_2O_2	40	*25*	1	~97% Ni, Mn, Co, Li
NMC,LCO,LMO	2,5MH_2SO_4+5V-% H_2O_2	60	*33*	1	>99% Ni, Mn, Co, Li
NMC	2,5MH_2SO_4+0,8% H_4Cl	80	*10*	1	>97% Ni, Mn, Co,Li
LCO,LMO,NMC	4M HCl	80	*50*	1	>99% Co, Ni, Mn, Li
NMC	1,75M HCl	50	*5*	2	98% Co; >99% Ni,Mn,Li
LCO	2M HCl	80	*50*	1	>99% Co

Látható, hogy 2 M H_2SO_4 alkalmazása mellett 60 – 80 °C hőmérsékleten 1 - 2 óra alatt kioldható a Co szinte teljes hányada. A reakció kinetikai jellemzőit a 5. ábra szemlélteti. A H_2O_2 redukálószerként történő alkalmazásának az előnye, hogy vízre és oxigénre bomlik, így nem marad vissza kellemetlen melléktermék az oldatban. A H_2O_2 mellett vizsgálták alternatív redukálószerként a nátrium-biszulfit ($NaHSO_3$) alkalmazhatóságát is. [40] Ez a kihozatal szempontjából előnyösebb lehet, de oldott maradványt hagy hátra. [40]. A $NaHSO_3$ hatékonyabb redukálószernek bizonyult, mint a H_2O_2. A kioldási reakció ezzel a redukálószerrel az alábbiak szerinti:

$$4\ LiCoO_2 + 2NaHSO_3 + 5H_2SO_4 = 4CoSO_4 + 2Li_2SO_4 + 6H_2O + Na_2SO_4 \quad (4)$$

A biszulfit oxidációjával az oldatban Na^+ és SO_4^{2-} disszociált ionokat adó Na_2SO_4 só keletkezik. Mindent összevetve, a $NaHSO_3$ tűnik az előnyösebb redukálószernek. [41] [42] [43] [44] Mivel a kioldás a technológia gazdaságosságát nagymértékben befolyásolja, fontos az oldószerek és az egyéb szükséges reagensek árait is megvizsgálni. Ez látható a 6. táblázatban.

6. Táblázat Vegyszer árak [45] [41] [42] [43] [44].

Vegyszer	Ár, EUR/t
H_2SO_4	50
HCl	130
Na_2CO_3	130
$CaCO_3$	56
NaOH	340
H_2O_2	620
$NaHSO_3$	250
NH_4OH	390
H_2O	1,4
NH_4Cl	90

Az oldat tisztításának alapvető és konvencionális módszere a szelektív hidrolízis, azaz irányított hidrolitikus precipitáció. Ennek során az oldat maradék aktív savtartalmát a pH szigorú és pontos irányítása mellett semlegesítik lúgos kémhatású reagenssel. A NaOH a legrugalmasabban alkalmazható semlegesítő reagens. Azonban ennél lényegesen olcsóbb a $CaCO_3$. Ugyanakkor itt CO_2 fejlődik, valamint ezzel csak 6 ~ 7-es pH-ig lehet savat fogyasztani, mivel a $CaCO_3$ lúgos tartományban már nem oldódik. A kénsavas oldat fokozatos semlegesítésekor a keletkező $CaSO_4$ csapadék (iszap) kezelése is nehézséget okoz. Ugyanakkor, sósavas oldat semlegesítésekor $CaCl_2$ keletkezik, ami a végoldatban még értékes is lehet. Azonban az oldattisztítás utolsó szakaszában a Li karbonátos kicsapására mindenképpen Na_2CO_3-ot kell alkalmazni. Így ebben az esetben, az oldatkezelés végén egy $CaCl_2$-ban dús kis NaCl szennyezettségű anyaoldat marad vissza. A különböző közegekkel végzett kioldási műveletek hozzávetőleges anyagköltségeit a 7. táblázat hasonlítja össze.

7. táblázat A kénsavas és a sósavas oldatok precipitációs kezelésénél fellépő anyagköltségek

Vegyszer	Kénsavas+H_2O_2 (2M H_2SO_4+5%H_2O_2)	Kénsav+$NaHSO_3$ (2 M H_2SO_4 +0,78% red.szer.)	Sósavas kioldás (2M HCl)
H_2SO_4	196 kg = 9,8 EUR	196 kg = 9,8 EUR	-
HCl	-	-	197,06 kg = 25,61 EUR
H_2O_2	50 kg = 31 EUR	-	-
H_2O	754 kg = 1,05 EUR	796,2 kg = 1,12 EUR	802,94 kg = 1,12 EUR
$NaHSO_3$	-	7,8 kg = 1,95 EUR	-
TOTAL	**Teljes: 41,85 EUR/t**	**Teljes: 12,87 EUR**	**Teljes: 26,73 EUR**

3 . Kísérleti eljárás, eredmények és értékelésük

3.1 A kísérleti eljárás leírása

Az elhasznált Li – ion akkumulátorokat a Finastra Hungary Kft. adományozta a laboratórium részére. A vizsgált akkumulátor $LiCoO_2$, NMC és $LiFePO_4$ típusúak voltak lapos (pouch) és hengeres (cylinder) kivitelezésben. Az akkumulátorokat fizikai bontás után elektromos ellenállás fűtésű kemencében hőkezeltem majd a hőkezelt nyersanyagot késes malomban aprítottam. Ezt követően, 0,1 mm-es lyuknagyságú szitával elválasztottam az aktív katódanyagot („black mass") az Al és Cu fóliáktól. A továbbiakban ez a black mass jelentette a kísérletek nyersanyagát. A kioldást egyszerű üvegreaktorokban végeztem, állandó 350 1/min (350 r.p.m.) intenzitású mágneses keverést alkalmazva. A mintákat vákuumpipettával vettem majd megfelelő hígítás után atomabszorpciós spektrometriával (AAS) elemeztem. A precipitációs vizsgálatok során is ugyanezt a kísérleti módszert alkalmaztam. A termodinamikai számításokat a HSC Chemistry 7.1 programmal végeztem. Az anioncserés elválasztásokhoz erősen bázisos kvaternér ammónium típusú polisztirol - divinil-benzol anioncserélő gyantát használtam. A kioldáshoz használt black mass és a szintetizált katódanyag termékek fázisösszetételének a vizsgálatát röntgendiffrakciós technikával (XRD) a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karának Kerámiai Intézetében végezték.

3.2 A nyersanyagok előkészítése hidrometallurgiai feldolgozásra

A tartóházból kiszedett „pouch" és „cylinder" típusú akkumulátorok szerkezete kézileg feltárható. Természetesen ez a pouch típusnál nem jelent nehézséget, a cylindernél pedig a külső - viszonylag vastag - Al réteg vagy acél ház bontása erősebb kézi szerszámokat igényel. Az így feltárt szendvics-szerkezet könnyedén kibontható. Azonban a teljes bontási folyamatot erős elszívás alatt kellett végezni a viszonylag nagy mennyiségű illékony szerves és fluorid vegyület jelenléte miatt. Továbbá, az akkumulátor hulladékok különböző mennyiségben még mindig tartalmaznak elektromos töltést. Így sok esetben a bontás során keletkező rövidzárlat lokális túlhevüléshez vezetett és a narancssárga (> 1000 °C) izzást követően jelentős mennyiségű füst is keletkezett. Az akkumulátorok lemerítése sós vízbe mártással egy lehetséges megoldást jelenthet a bontás során jelentkező túlhevüléssel szemben, azonban a kisütési folyamat a sós oldatot is képes szennyezni és az eljárás gazdaságossága egyelőre még nem igazolt. A két alaptípusú akkumulátort szemlélteti eredeti állapotban és bontás után az 3. ábra.

3. ábra A Li–ion akkumulátorok eredeti (a) és kibontott (b, c) állapotokban.

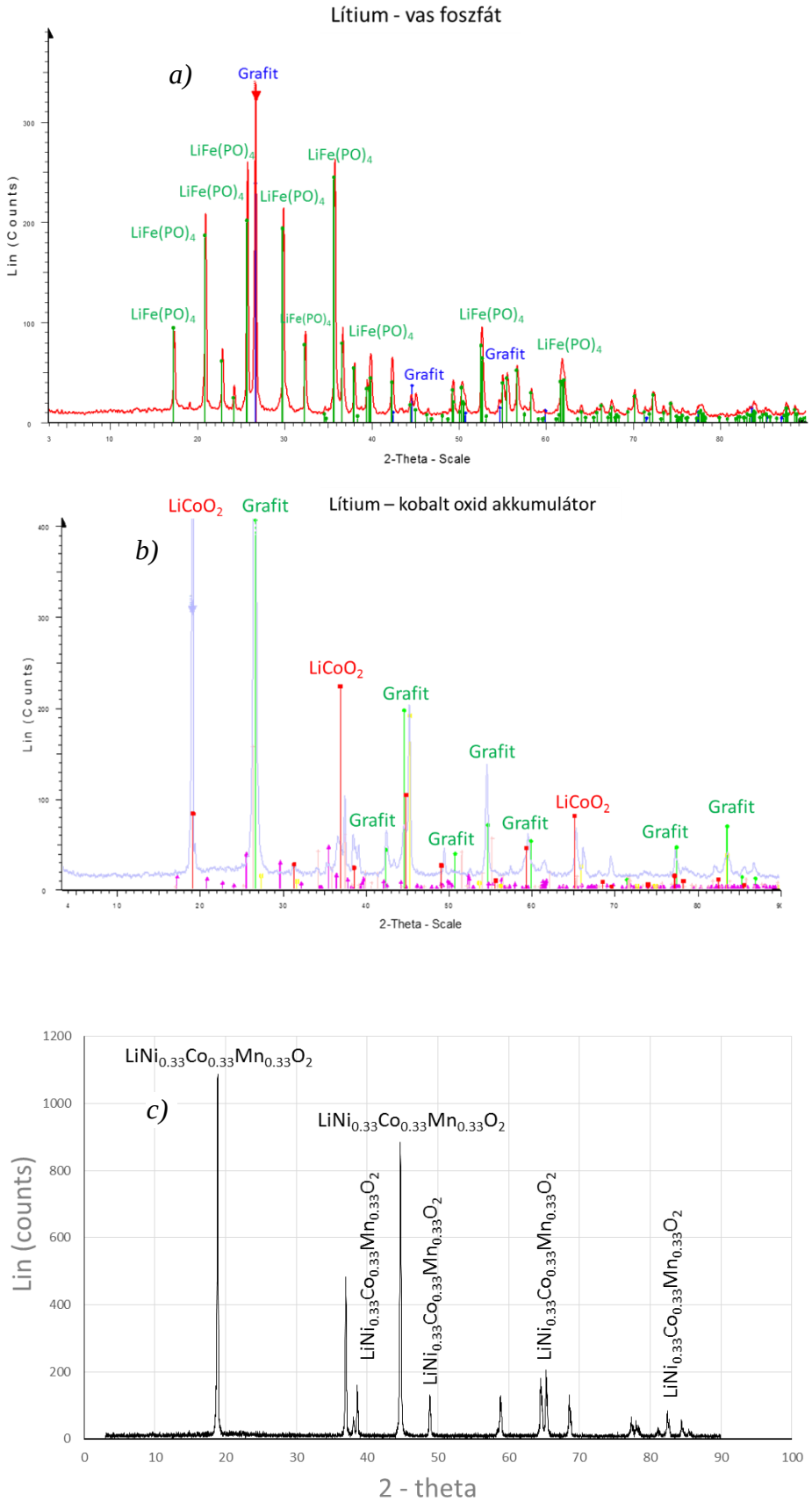
Jól látható az akkumulátorok feltárt szendvicses szerkezete és jelentős réztartalma is. A réz fólia egyik felét borítja az anód grafit anyaga, míg a másik fele a porózus membrán szeparátorral érintkezik. A szeparátor másik oldalán a katód aktív anyaggal bevont Al fólia található. Mivel a katód anyaga különféle szerves kötőanyagokkal van átitatva, egyszerű őrléssel nem különíthető el. Ezért szerves oldószerrel ki kell oldani a kötőanyagot vagy hőkezeléssel el kell roncsolni és párologtatni. Azonban a katód aktív anyagban létezik még a szintén szerves oldószerben oldott lítium-hexafluoro-foszfát is, ami hő hatására folysavra és illékony fluoro-foszfát vegyületekre bomlik. A szerves vegyületek égésterméki és a fluoridok meszes gázmosó toronyban ártalmatlaníthatók.

A hőkezelt akkumulátorokat késes malomban aprítottam, majd szitálással osztályoztam. A legalkalmasabb a 0,1 mm lyuknagyságú szita, ami képes a black mass és az Al, Cu fólia elválasztására. Ennél kisebb lyuknagyság esetén már black mass veszteség lép fel. Azonban a lyukátmérőt növelve több Cu és Al fólia darabka kerül a black mass frakcióba. Az Al és Cu fólia feldolgozása nem volt tárgya a az itt szereplő kutatásnak. A továbbiakban a nyersanyagot a szitálással kapott black mass jelenti. A mechanikai előkészítési folyamatot illusztrálja a 4. ábra képsorozata. Az *a)* részben látható a hőkezelés elektromos kemencében, majd a *b)* részben

a hőkezelés utáni hűtés elszívás alatt, továbbá a *c)* kép mutatja a szitálást és a *d)* szegmensben látható a black mass és az elválasztott Al és Cu fólia.

4. ábra A Li–ion akkumulátorok mechanikai előkészítése hidrometallurgiai feldolgozásra.

A különböző típusú Li–ion akkumulátorokból nyert black mass nyersanyag alapvető XRD spektrumait az 5. ábra mutatja. Mivel a Li-ion akkumulátor aktív katódanyagát alkotó vegyületek összetettek és a fázisai nehezen azonosíthatók be, nagyszámú a szakirodalom alapján a kapott csúcsokhoz rendeltem a megfelelő vegyületeket. Ilyen módszerrel egy reális képet sikerült alkotni a különböző forrásokból (használt eszközökből kibontott, illetve internetes kereskedelemből beszerzett) azonosított típusokat képviselő nyersanyagokról.

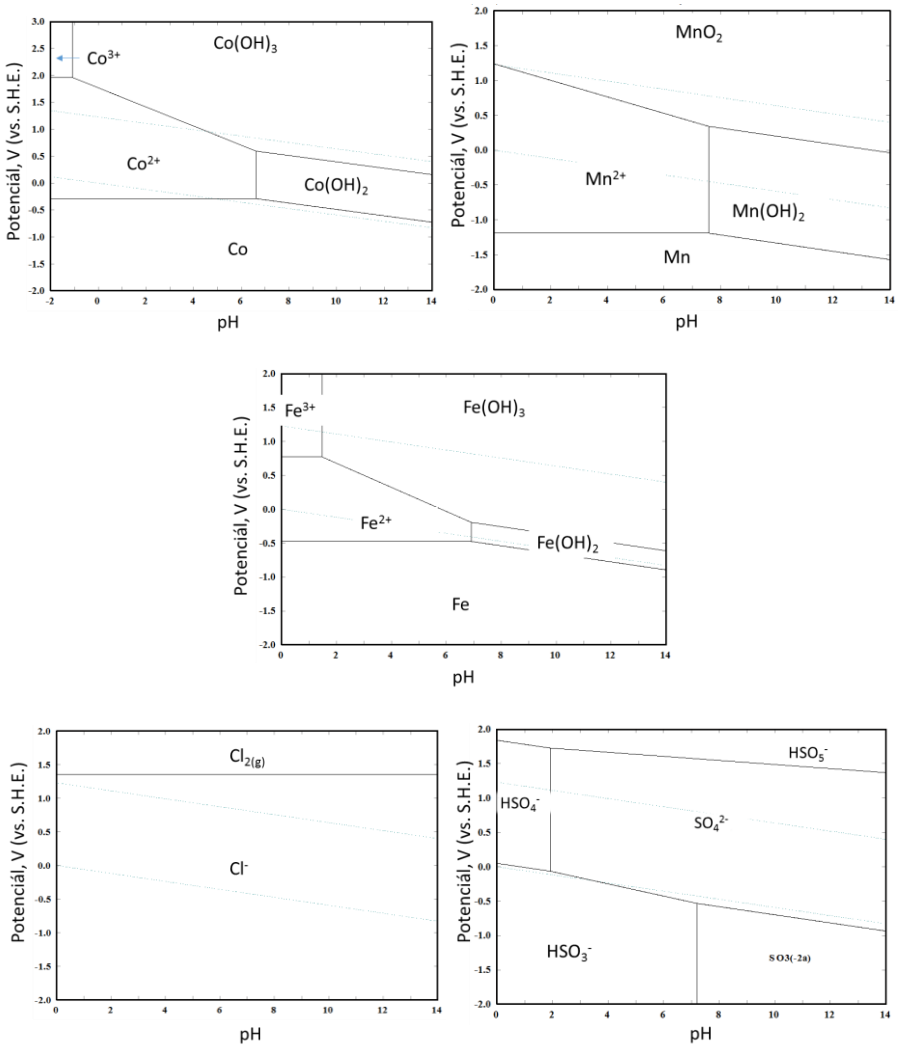


5. ábra Különböző Li – ion akkumulátorból előkészített black mass XRD spektrumai: *a)* – LFP -$LiFePO_4$, *b)* – LCO - $LiCoO_2$, *c)* NMC - $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$.

Mivel a fémes rézre és alumíniumra jellemző csúcsok nem jelennek meg az XRD spektrumokon, a nyersanyag a fizikai elválasztása sikeresnek nyilvánítható. Azonban a grafit szinte teljes része bele kerül a black mass frakcióba, ami nem zavaró, hiszen a savas kioldásnál inert anyagként viselkedik, így az oldási maradvány lényegében csak grafitból fog állni. Sőt ezt a savas kioldás megtisztítja és ezáltal újrahasznosítható melléktermékké alakítja. Szem előtt tartva egy tervezhető gyakorlati megvalósítás laboratóriumi modellezésének az igényét, a kioldási kísérletekhez több típusból kevert Li–ion akkumulátorok egyesített black mass frakcióit használtam, hiszen az ipari feldolgozás során is csak különleges esetekben lehetséges az akkumulátorok különböző típusok szerinti külön gyűjtése és feldolgozása.

3.3 A black mass savas kioldása

A 2. fejezetben összafoglaltak alapján elmondható, hogy a szakirodalom szinte kizárólag csak a kénsavas kioldással foglalkozik, míg a sósav nem szerepelt a publikált kutatások vizsgált közegeként. Azonban a kénsav önmagában még nem elég hatékony oldószer az ilyen nyersanyag esetében. Szükséges a magasabb rendű oxidos állapot irányított redukcióját előidéző, így az oldahatóságot fokozó – igen költséges - hidrogén-peroxid adagolás. A kloridos oldószer előnye, hogy olcsóbb alternatívát jelenthet az adalékolt kénsavas közeggel szemben, ugyanis a kloridionok elvégzik a háromértékű nehézfém-oxid részleges redukcióját. Ugyanakkor megoldandó technikai feladatot jelent a keletkező klór gáz kezelése. Továbbá, az oldattisztítás is hatékonyabb lehet a kloridos közegben, hiszen elkerülhető az előállított termékek kénnel történő szennyeződése. Ezzel ellentétben, ha az egyes termékekbe vagy közti-termékekbe klorid kerül, az a hevítésnél, hőkezelésnél és olvasztásnál könnyen elpárologhat. A hatékony kioldás és azt követő oldattisztítás megtervezéséhez elengedhetetlen ismerni a Co – Ni – Mn – Fe – Li rendszert a redox potenciál (E) és a pH függvényében. Ugyanakkor érdemes összevetni a fémek diagramjait az oldószer stabilitási diagramjaival is. Ezért termodinamikai számításokat végeztem a Metallurgiai Intézetben rendelkezésre álló HSC Chemistry 7.1 programmal. A szerkesztett E-pH diagramok 1 M oldott fémre és klórra valamint kénre vonatkoznak 25 °C-on 1 bar nyomáson. Az eredmények a Co, Mn és a Fe fémekre, valamint a klórra és a kénre szerkesztett részekből álló 6. ábrán láthatók. A nikkel a kobalttal rokon tulajdonságú, a lítium pedig a teljes faktortérben oldott Li^+ ionként stabil.

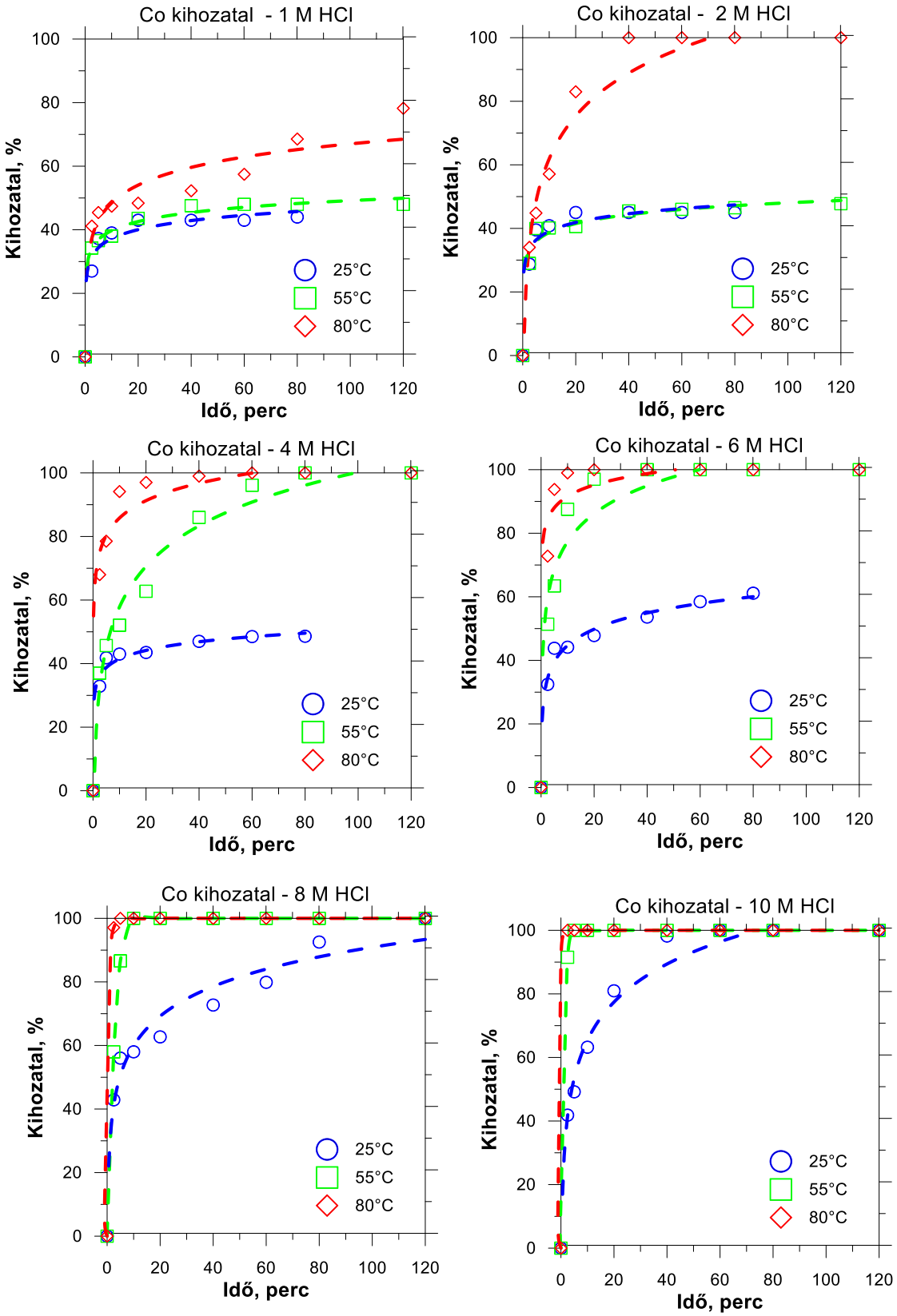


6. ábra A Co, Mn, Fe valamint a klór és kén E-pH diagramjai.

A Co^{3+} láthatóan erős oxidálószer. Képes vizes oldatban a Cl^- ionokat is oxidálni. Ez a kioldás szempontjából hasznos folyamat, mivel így sósavas közegben valóban nincsen szükség költséges redukálószer adalék alkalmazására. Azonban az is megállapítható, hogy a Fe^{2+} ionok is képesek redukálni a Co^{3+}-at, így a nyersanyagból történő vas beoldódás akár hasznos is lehet. Továbbá, a vas ilyen módon történő oxidációja is kedvező lehet az oldat tisztítása szempontjából, mivel a Fe^{3+} már pH 2 értékű oldatból is képes hidroxid csapadék formájában kiválni, szemben a Co(II) – Ni(II) – Mn(II) ionokkal, amelyek csak pH 6 – 8-ig semlegesített oldatban képesek hidrolizálni. Az is látszik, hogy a kénsavas oldatokban nem található olyan ion, ami képes lenne a Co^{3+}-at redukálni és ezáltal jobban oldódó formába hozni.

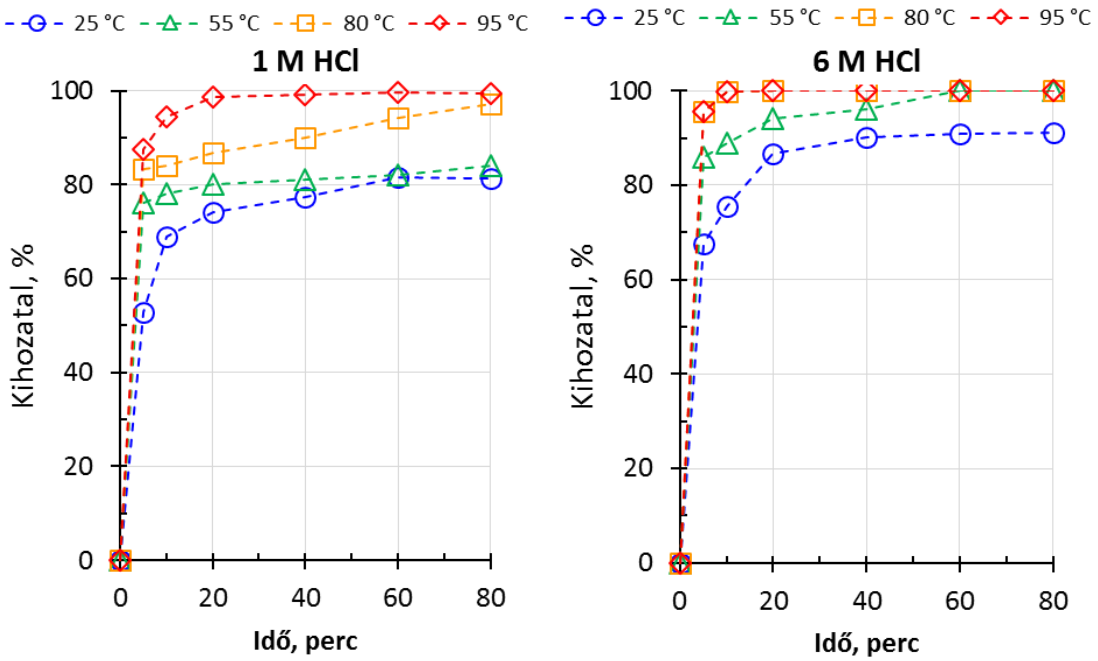
Megvizsgáltam a gyakorlatban is a sósavval történő kioldást, az alkalmazott folyadék: szilárd arány L:S = 1:100 volt. A Co, Ni és Mn kinetikai görbéi szinte teljesen egybe esnek, ezért a könnyebb áttekinthetőség érdekében csak a Co-ot és a Li-ot ábrázoltam. A vas kioldódása 1 –

10 M HCl tartományban 25 °C-on is pár perc alatt gyakorlatilag 100%-s hatásfokú. Az eredmények a 7. ábrán láthatók.



7. ábra A Co-kioldás kinetikai karakterisztikái különböző sósav koncentráció mellett.

A Co, Ni és Mn kioldódása már 2 M HCl esetén 80 °C-on 800 percen belül teljes. Azonban a sósav koncentráció emelésével egyre alacsonyabb hőmérsékleten elérhető a 100%-os kihozatal. Lehetséges a kioldást szobahőmérsékleten is végezni 8 – 10 M HCl esetén. Ebben az esetben fűtéssel járó költségek nem lépnek fel. Mivel a kioldást a fejlődő klórgáz miatt mindenképpen zárt reaktorokban kell végezni, az erősebb savas közeg alkalmazása nem jelent további nehézséget. Emellett, tömény savas oldatból kisebb mennyiség szükséges adott fémtömeg kioldásához. Ez kisebb mennyiségű hulladék oldat keletkezését is jelenti. A kisebb mennyiségű oldat a Li kinyeréshez szükséges bepárlási folyamatnál is előnyös lehet. A Li kioldási kinetikáját mutatja az 8. ábra.



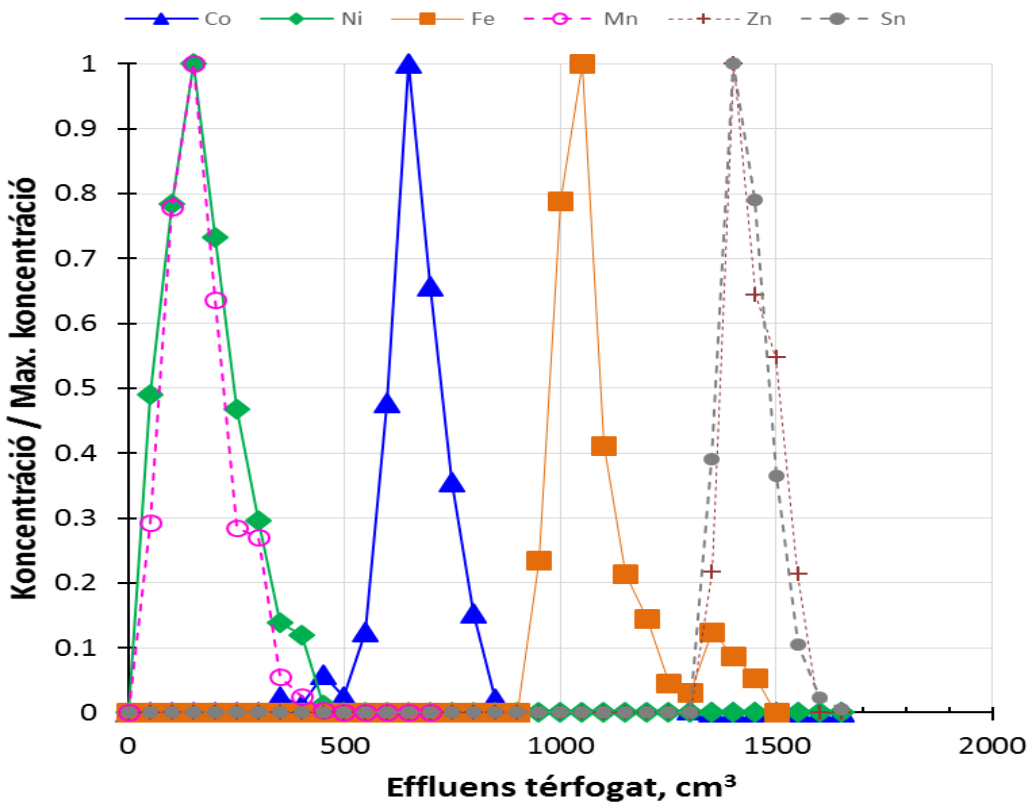
8. ábra A Li kioldódás kinetikai karakterisztikái különböző sósav koncentráció mellett.

A Li-oxid vízben is jól oldható, azonban a Li egy része a Co, Ni és Mn oxidokkal vegyületet alkot, így ezek oldódása is szükséges. Azonban a Li teljes egészében kioldható már 1 M HCl-val is 80 °C-on.

A black mass-be kerülő Al teljes része oldatba került, azonban a réznek csak kevesebb mint 2%-a oldódott a sósavas közegben. Ellenben, a hagyományos hidrogén-peroxiddal adalékolt kénsavas közegben a réz teljes hányada oldatba megy. Tehát sósavval oldva tisztább oldatok nyerhetők. Az oldatok további tisztítását és az egyes fémek elválasztását komplex anioncserés kromatográfiával és szelektív precipitációval vizsgáltam.

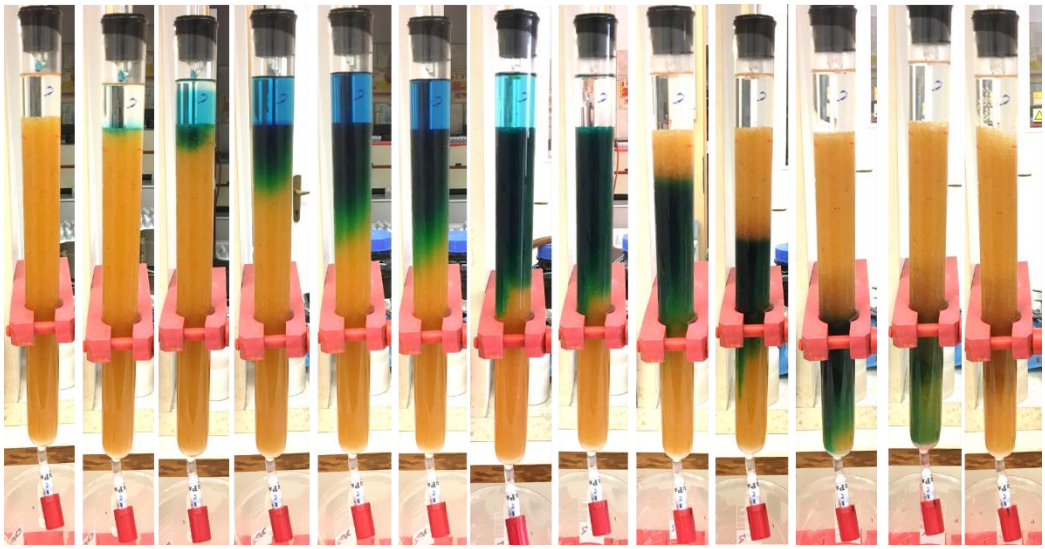
3.4 Az oldatok tisztítása és szelektív fémkinyerés

A tisztításra kerülő oldatot a black mass 8 M sósavval történő kioldásával állítottam elő. A nyersanyagot igyekeztem úgy keverni, hogy a Fe, Ni, Co és Mn koncentrációja külön - külön 4000 – 6000 mg/dm^3 között legyen. Az oldatot először anioncserés kromatográfiával tisztítottam, 100 cm^3 térfogatú gyanta ágyra 250 cm^3 oldatot feladva, az áramlási sebességet 1,5 – 2 BV/h (ágytérfogat/óra) tartományban tartva. Az elválasztást a 9. ábra szemlélteti.



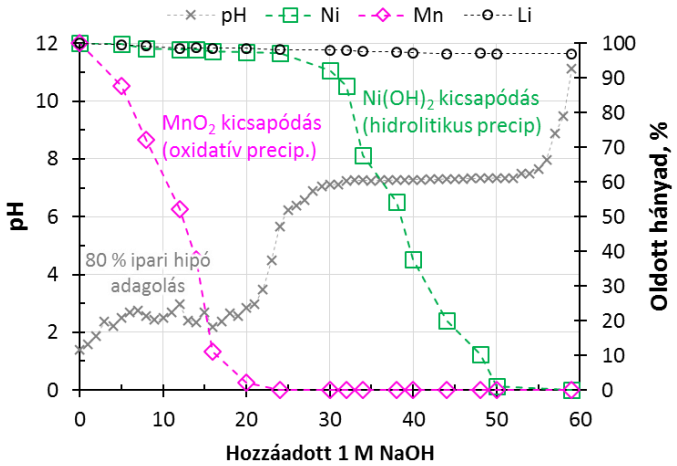
9. ábra A Li–ion akkumulátorból nyert oldat anioncserés tisztítása.

A 250 cm^3 8 M Cl^- iont tartalmazó oldat feladását követően további 250 cm^3 de tiszta 8 M HCl-val mostam át az oszlopot, hogy a nem kötődő szennyezőket és a feladásból származó maradék oldatot lemossam. Ezt követően 500 cm^3 4 M NaCl oldattal eluáltam az értékes Co-ot, majd a vasat 0,5 M HCl-oldattal távolítottam el a gyantaágyból. A kapott nagytisztaságú rész-oldatokból a kobalt, illetve a vas kicsapható a pH-t növelve ammóniás oldattal. A kapott tiszta $Co(OH)_2$ és $Fe(OH)_3$ a Li – ion akkumulátorgyártás katódanyagának nyersanyaga lehet. Továbbá, a vas kicsapását megvizsgáltam ammónium–foszfát adásával is, miközben a pH-t 0 fölé emeltem. A módszer sikeresnek bizonyult, a kapott foszfát csapadékot kemencében 500 °C-on hevítettem, majd XRD vizsgálatra került. Az anioncserés elválasztás képi illusztrációja látható az 10. ábrán. Az oldat erőteljes kék színét a kobalt kloro-komplex anionjai adják. Látható a kobalt megkötési sávjának a mozgása a 9. ábrán szereplő műveleti fázisok során.



10. ábra Az anioncserés kromatográfiás elválasztás illusztrációja.

Az első kromatográfiás műveleti szakaszban elkülönített oldatrészből a Li, Mn és Ni kinyerésére a hidrolitikus precipitáció ad lehetőséget. A Li a teljes pH tartományban stabilan képes oldatban maradni, így oldott alakban elkülöníthető, azonban a Mn és Ni nem választhatók el egymástól jó hatásfokkal. Ugyanakkor a Mn^{2+} ionok Mn^{4+}-é történő oxidálása a MnO_2 csapadék képződését eredményezi, így oxidatív precipitációs módszerrel szelektíven eltávolítható a Ni mellől. Oxidálószerként (~ 80 % aktív klórtartalmú) ipari hipót alkalmaztam. A pH-t 1 M NaOH oldat adagolásával szabályoztam. A szelektív precipitációs elválasztás folyamatát és eredményét mutatja az 11. ábra.

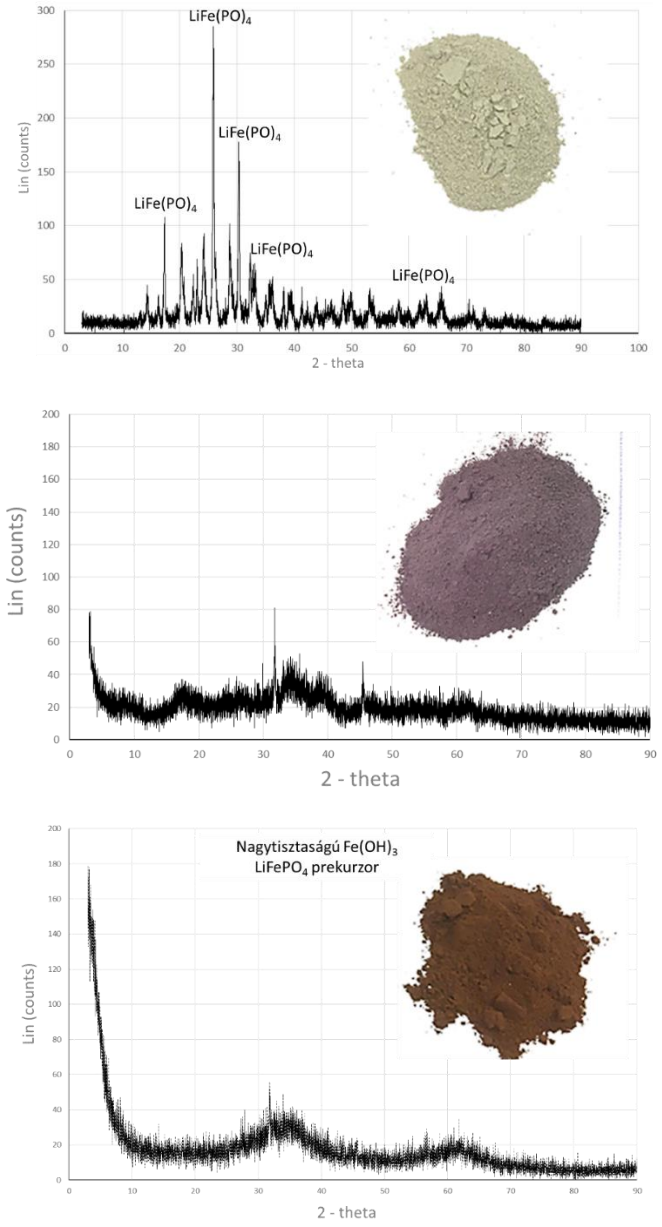


11. ábra A Mn és Ni oxidatív precipitációval történő elválasztása.

Az elválasztás tökéletesítése érdekében minél alacsonyabb pH-n érdemes a Mn kicsapást végezni, azonban erősen savas közegben (különösen pH 2 alatt) a hipó bomlása miatt klórgáz szabadul fel, ami nemcsak veszélyes, de a Mn kicsapási hatékonyságát is rontja. Ezért az oxidálás megkezdése előtt az oldat pH-ját 2 fölé emeltem. Majd fokozatosan bürettából

adagoltam a hipót és a NaOH oldatot. A MnO_2 kicsapódása miatt az oldat OH^- koncentrációja csökken, tehát savasodik az oldat, ezt NaOH adással kell folyamatosan ellensúlyozni. Azonban a módszer hatékonynak mondható, hiszen az oldat teljesen mangán mentesíthető, míg a Ni-nek csupán 0,5 – 1 %-a kerül a csapadékba. A kapott MnO_2 pedig alkalmas a Li-ion akkumulátor katódanyag nyersanyagául. A Mn kicsapás után a pH-t tovább növelve szelektíven lecsapható a Ni is, míg az oldat Li koncentrációja gyakorlatilag változatlan marad.

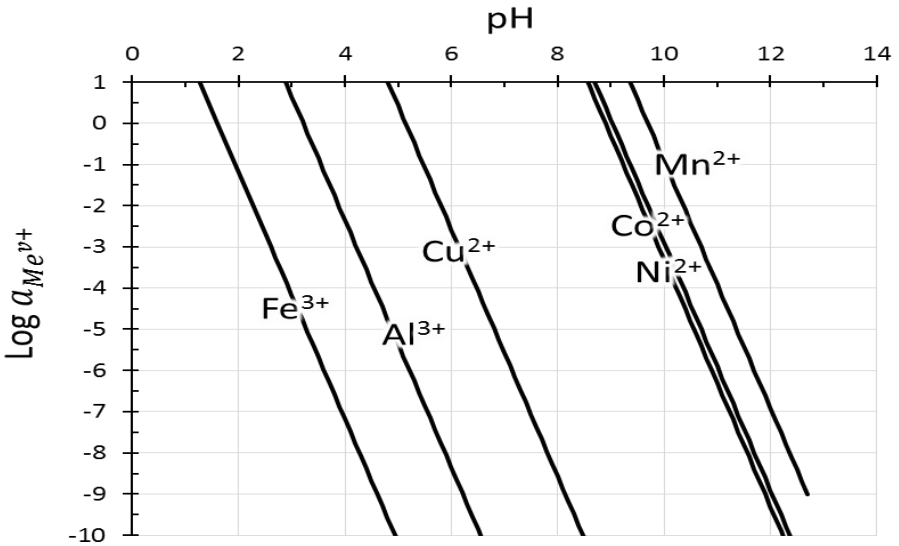
A tiszta oldatokból kapott katódanyag prekurzor termékek XRD spektrumai és makrofotói láthatók az 12. ábrán.



12. ábra A tiszta oldatokból előállított katódanyag (prekurzor) vegyületek XRD spektrumai: *a)* lítium-vas foszfát, *b)* kobalt-hidroxid, *c)* vas-hidroxid.

4. Közvetlen hidrometallurgiai módszer tiszta katódanyag előállítására

Mivel a Li-ion akkumulátor hulladékok feldolgozásának fő célja az új akkumulátorok gyártásához szükséges katódanyag gyártás, a nagy energiaigényű szelektív extraktív metallurgiai folyamatok alkalmazása nem feltétlenül szükséges. A katódanyag gyártás eleve azon a tényen alapszik, hogy az egyes tiszta fémsókat megfelelő arányban összekeverik és feloldják majd megfelelő körülmények között az oldatból ko-precipitációval egy keveréket kapnak, amit termikus kezeléssel alakítanak tovább. A publikált és ellenőrzött stabilitási állandók [46] alapján kiszámítottam a Li – ion akkumulátorokból savas kioldással kapott fém ionok egyensúlyi aktivitásának pH függését. Ezt mutatja a 13. ábra.

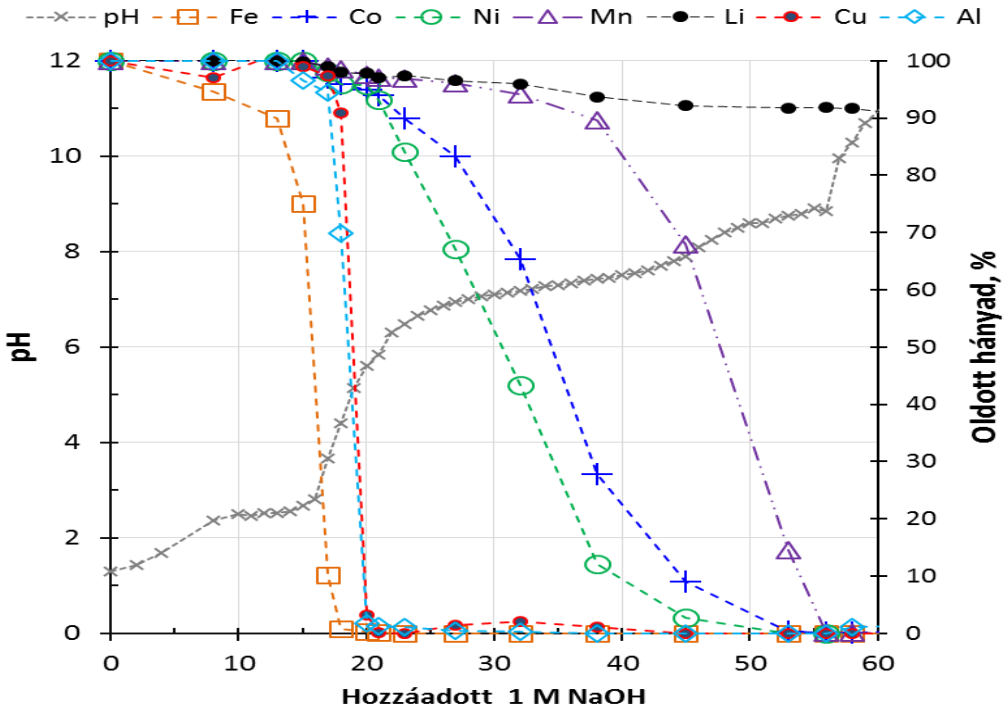


13. ábra Az egyes fémek oldott kationjainak egyensúlyi aktivitása a pH függvényében.

A Li – ion akkumulátor savas kioldása után kapott oldat fő alkotói a Fe, Ni, Mn és Co valamint a Li fémek lesznek. Az Al és Cu szennyezés igen alacsony értéken tartható jó fizikai előkészítés és szelektív kioldás mellett. Elméleti megfontolás alapján a Fe^{3+} már pH 1 – 2 között gyakorlatilag teljes mértékben kicsapatható az oldatból és az így kapott precipitátum $LiFePO_4$ akkumulátor gyártáshoz használható. Tovább növelve a pH-t az Al és a Cu precipitálódik, ami csapadék szűréssel eltávolítható az oldattól. A kapott Ni – Mn – Co – Li oldat pontos összetétele elemzéssel gyorsan meghatározható. Az egyes fémek között megfelelő moláris viszony tiszta sók adalékolásával pontosan beállítható, majd pH emeléssel hidrolitikusan precipitáltatató a meghatározott összetételű hidroxid keverék, ami alkalmas katódanyag gyártásra.

A kísérletekhez használt oldatokat tiszta kloridos sókból állítottam össze, minden esetben 5 g/dm^3 volt a Ni, Mn és Co koncentrációja, míg a Fe 2,5 g/dm^3, a Cu és Al pedig 0,25 g/dm^3. A

pontos pH irányítással történő szelektív precipitációt különböző semlegesítőszerekkel végeztem. Az 14. ábra mutatja a NaOH-dal végzett hidrolitikus precipitációs kinetikai görbéket.

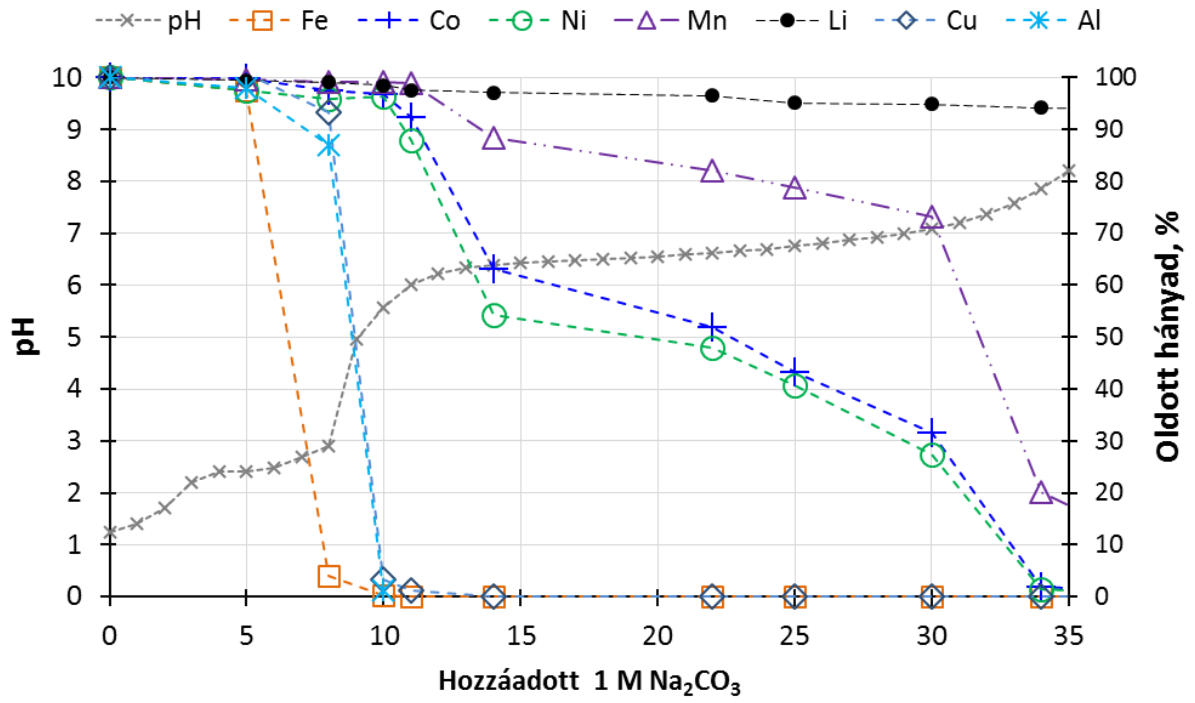


14. ábra A Fe – Co – Ni – Mn – Cu – Al – Li NaOH-dal végzett hidrolitikus precipitációja.

Noha a vas valóban viszonylag alacsony (~ 3) pH értéken képez gidroxid csapadékot, a kezdeti Co, Ni Mn valamint Cu és Al közel 5 – 8 %-a a vassal együtt ko-precipitálódik. Ennek oka a vas csapadék kolloidális jellege a hidrolízis elején valamint a koaguláció utáni továbbra is nagy fajlagos felület okozta adszorpció. Továbbá, a neutralizáló szer oldatfázisba érkezésekor a lokális környezetben hirtelen nagy a pH növekedés, ami a vas mellett a többi fém precipitációját beindítja és a keletkező kristályok közös gócokat képezhetnek. A vas csapadék szemcsék tehát képesek a ko-precipitálódott idegen hidroxidok egy részét is magukba zárni. Ezért a neutralizáló szer típusa és az aktuális kinetikai viszonyok nagymértékben befolyásolják a szelektív precipitáció hatékonyságát. Azonban a vas lecsapódása után az Al és a Cu is kiesik az oldatból, majd a Ni, Mn és Co tisztán kicsapható. A kezdeti Li koncentrációnak csupán 2 – 3 %-a kerül a vasas csapadékba majd további ~ 1,5 % a Ni – Co – Mn csapadékba jut. Noha a vas nem nyerhető ki tisztán, a többi lényegesen értékesebb alkotó mellől hatékonyan eltávolítható az oldatból. A kapott vas csapadék ugyan nem kellően tiszta akkumulátor gyártáshoz, azonban jól hasznosítható a vaskohászatban akár nyersvasgyártásra vagy az acéliparban salakképzőnek, sőt ferro–nikkel és ferro–kobalt gyártásra is. A vasas csapadékba kerülő Al tartalom az említett iparágakban hasznos lehet, mint salakképző szer. Azonban a vassal az oldatból kiragadott Co és Ni veszteségek nem kívánatosak. Továbbá, a keletkező vasas csapadék koagulációja és

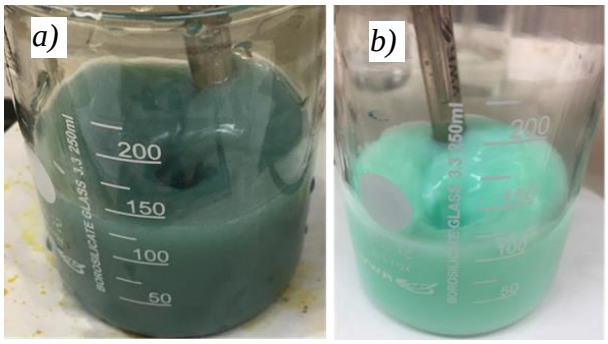
szűrhetősége is befolyásolja a technológia megvalósíthatóságát. Ezért további vizsgálatokat folytattam az optimális körülmények meghatározása érdekében.

Mivel a NaOH igen erős semlegesítőszer - ráadásul gyorsan fejti ki a hatását – az oldatba cseppenés során a lokális pH-ugrás igen nagy lehet, ezért jelentősebb mértékű ko-precipitációs veszteségek lépnek fel. A Na_2CO_3 vizes oldata megegyező ár kategóriába tartozik a NaOH-dal, de kevésbé erős lúg és a hatását is lassabban fejti ki. A Na_2CO_3-tal végzett precipitációs vizsgálat eredményeit mutatja a 15. ábra.



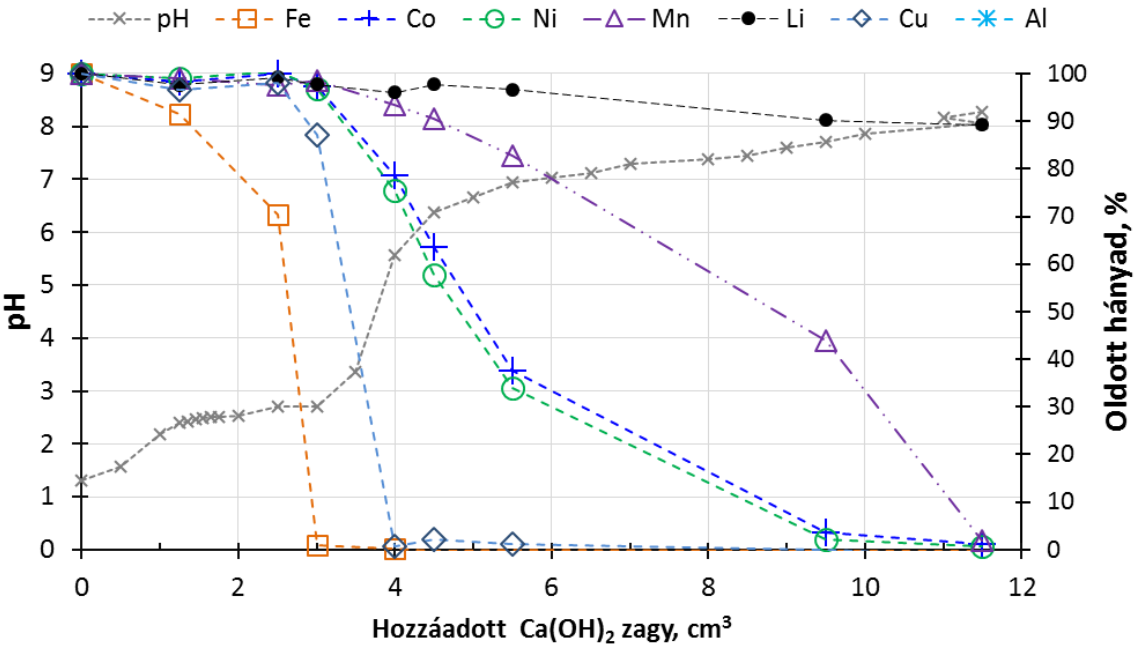
15. ábra A Fe – Co – Ni – Mn – Cu – Al – Li Na_2CO_3-tal végzett hidrolitikus precipitációja.

A Na_2CO_3-tal végzett precipitáció lényegesen eltér a NaOH-os esettől. A vassal kevesebb egyéb fém ko-precipitálódott, sőt a vas csapadék is jobban koagulálódott, így könnyebb volt az ülepítés és a szűrés. Savas közegben a karbonát ionok atmoszférikus viszonyok mellett meglehetősen instabilak így karbonát csapadék képződése nem várható. Azonban semleges és lúgos tartományban már a Co, Ni és Mn karbonát csapadék formájában vált ki. Ezt illusztrálja a 16. ábra képsorozata. A karbonátos csapadék a Ni és Co karbonát zöldes kék színe és a Mn karbonát fehér színe miatt jelentősen eltér a hidroxid csapadéktól. A karbonátos csapadék szűrhetősége is jobb volt, mint a hidroxid esetében. Tehát a karbonátos precipitáció előnyös lehet. A kapott karbonátok már 200 °C-on oxiddá bomlanak így ezek a vegyületek is alkalmasak katódanyag gyártásra.



16. ábra A zagy megjelenése NaOH-os *(a)* és Na_2CO_3-os *(b)* precipitáltatás során.

Kipróbáltam a szilárd neutralizálószer alkalmazását is. A mészkő és a kalcium – oxid lényegesen olcsóbb, mint az energia-intenzív módon gyártott NaOH vagy Na_2CO_3. A CaO -ot vízben zagyoltam és pipettával adagoltam az oldatba. A kalcium oxid így szilárd $Ca(OH)_2$ -dá alakult azonban a hatásmechanizmusát ez nem változtatja meg. A $Ca(OH)_2$-dal végzett precipitáció folyamata és eredménye a 17. ábrán látható.

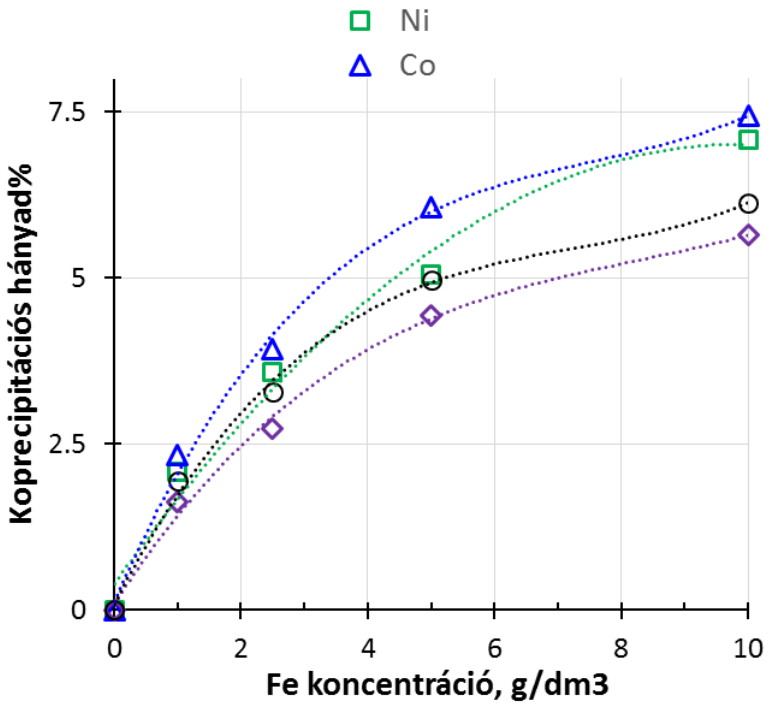


17. ábra A Fe – Co – Ni – Mn – Cu – Al – Li $Ca(OH)_2$ zaggyal végzett hidrolitikus precipitációja.

Hasonlóan a Na_2CO_3-tal végzett precipitációhoz, a vas a NaOH-os precipitációhoz viszonyítva $Ca(OH)_2$-dal is kevesebb egyéb szennyező elem ko-precipitációját okozta. Továbbá, a csapadék jobban ülepedett, mint a Na_2CO_3 vagy NaOH esetében. Mivel ebben az esetben a semlegesítődés a $Ca(OH)_2$ szemcsék felületén történik meg a frissen keletkező vas csíráknak nem szükséges nagy mennyiségű energia befektetése árán oldatfázisból szilárd kristályokat alkotni, hanem a már meglévő $Ca(OH)_2$ felületére képesek rákristályosodni. Ezáltal a nagy

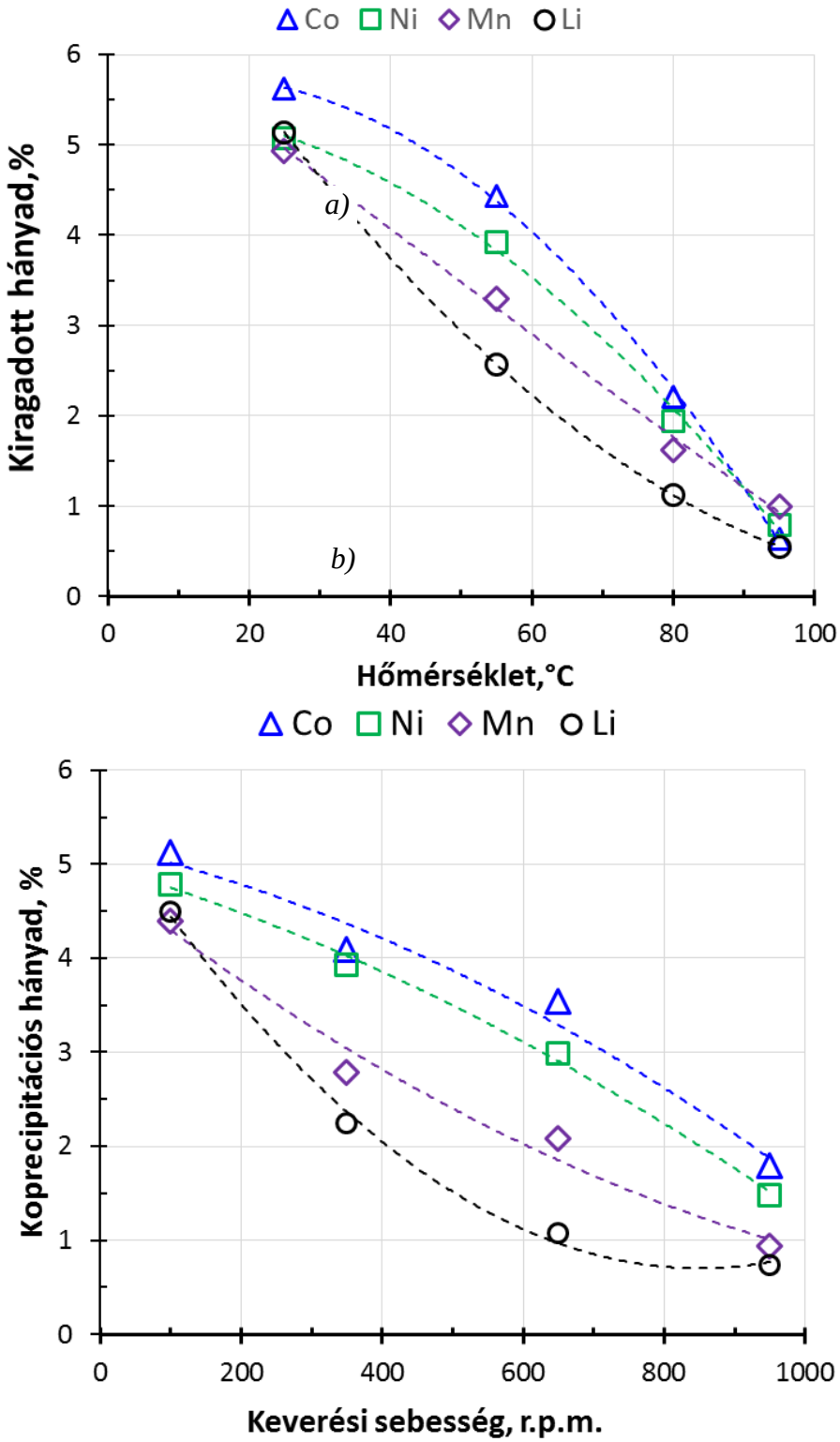
fajlagos felületű kolloid szemcsék lényegesen kisebb mennyiségben lesznek jelen. Továbbá, a $Ca(OH)_2$ is lassabban fejti ki a semlegesítő hatását a NaOH-hoz képest.

A Li–ion akkumulátor hulladékokban nem elhanyagolható a viszonylag gyenge elektromos tulajdonságokkal, de alacsonyabb árral jellemzhető $LiFePO_4$ típusú darabok megjelenése. A 18. ábra mutatja az oldott vaskoncentráció hatását a Ni, Co, Mn és Li koprecipitációs hányadára.



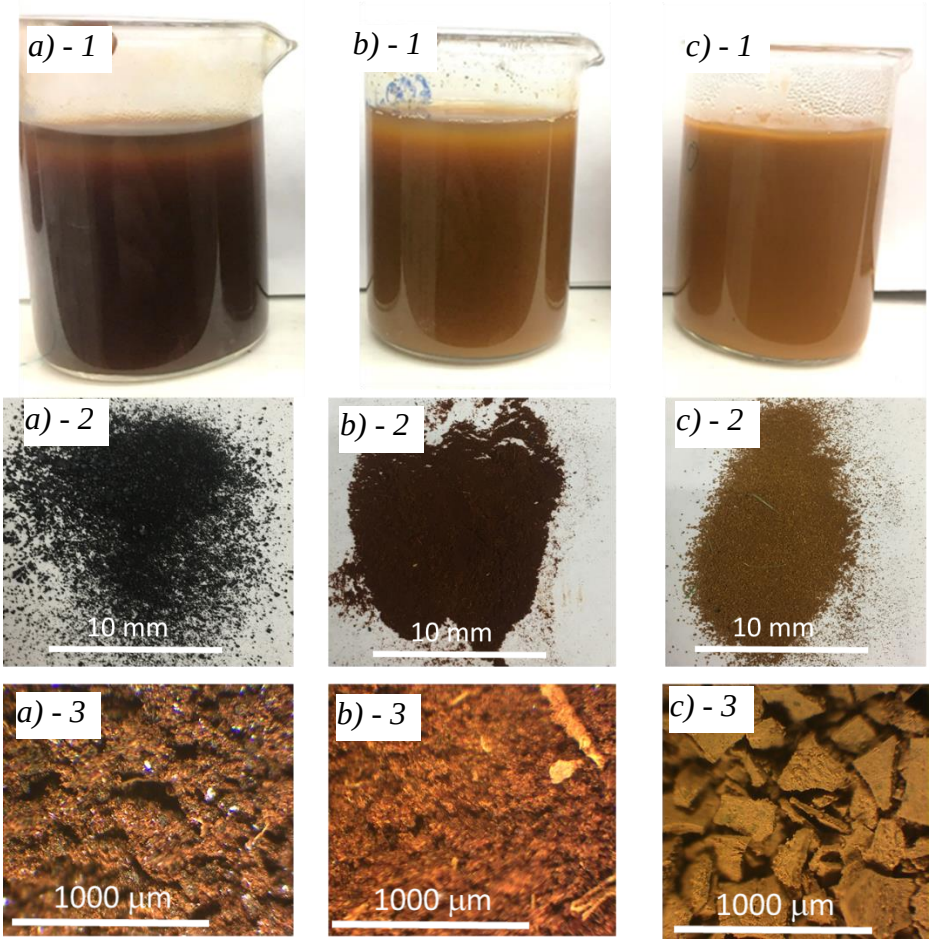
18. ábra A ko-precipitáció mértéke különböző vastartalom mellett. (5 – 5 g/dm^3 Co, Ni, Mn, Li)

A növekvő vaskoncentráció tehát mindenképpen káros az értékes fémek kihozatalát tekintve. A nagyobb mennyiségben jelenlévő vas a hidrolízise során is több egyéb alkotót képes magába zárni. Azonban a keverés és a hőmérséklet is fontos szerepet játszik a csapadék morfológiáját tekintve. A 19. ábra mutatja a ko-precipitációs hányad változását a hőmérséklet és a keverési intenzitás függvényében. A hőmérséklet növelésével az egyes fémek hidrolízis tartománya kisebb pH felé tolódik el, azonban a csapadék is sokkal hatékonyabban koagulálódik. A nagyobb aggregátumok megjelenése pedig csökkenti a nagy fajlagos felület okozta adszorpciót. Továbbá, a vasas csapadékból a magasabb pH mellett hidrolizáló fémek képesek is visszaoldódni, aminek a hőmérséklet emelése mindenképpen kedvez. Hasonló a keverés hatása is, ebben az esetben az iontranszport sebességének jelentős növelése képes a visszaoldódást segíteni, de az egyes szemcsék koagulációját is elősegíti.



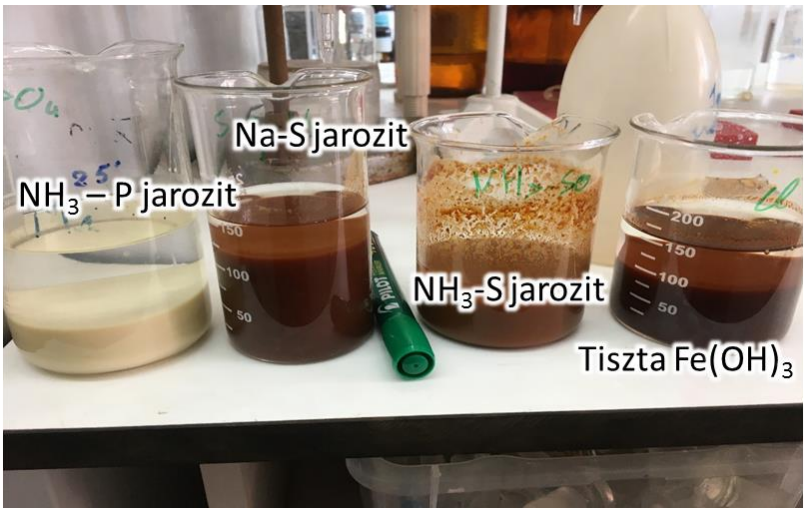
19. ábra A hőmérséklet és a keverés hatás a ko-precipitációs hányadra. (5 g/dm^3 Co, Ni , Mn , Li és 2,5 g/dm^3 Fe)

A különböző hőmérsékleten hidrolizáltatott vasas frakciót illusztrálja az 20. ábra képsorozata. A csapadék még zagyolt állapotban, majd szárítás után látható a makro és mikro felvételeken. A csapadék különböző színe és fizikai állapota jól kivehető.



20. ábra A különböző hőmérsékleten nyert csapadékok zagyolt állapotban (1) valamint kiszárítva makro (2) és mikro (3) felvételeken: *a*) 25 °C , *b*) 80 °C és *c*) 95 °C.

A hőmérséklet növelésével sokkal nagyobb szemcseméretű vascsapadék válik ki az oldatból. A 95 °C-on precipitáltatott vas már a mikro-fotón is jól látható módon viszonylag nagy szemcséket alkotott, míg a 25 °C-on de még a 80 °C-on képzett csapadék is szinte teljesen egybefüggő géles megjelenésű. A továbbiakban a vas hatékony precipitációját érdemes vizsgálni az optimális elválasztás érdekében. Jelenleg is folytatom vizsgálatokat a hidroxid csapadéknál jelentősen nagyobb kristályokat alkotó jarozitos jellegű vaskicsapás fejlesztésére. A hidrometallurgiában már jól ismert és iparban is még alkalmazott nátro- és ammónium-jarozit csapadék azonban veszélyes hulladéknak minősül és nincs ismert felhasználása ezért nem kívánatos a vas ilyen formában történő eltávolítása, noha jól szűrhető precipitátumot ad. Ezeket a precipitátumokat szemlélteti az 21. ábra. Azonban az ammónium- foszfátos jarozit a hidroxidnál lényegesen alacsonyabb pH-n is kicsapódik az oldatból akár már szobahőmérsékleten. A kapott termék hasznosítható lenne a $LiFePO_4$ akkumulátorok katódanyag gyártása során. A jövőben tehát a szelektív foszfátos vaskicsapást érdemes további vizsgálatoknak alávetni.



21. ábra A vas különböző jarozit formában történő kicsapása során kapott termékek illusztrációja.

Összefoglalás

A Li- ion akkumulátorokok hulladékát kézi szétszedést követően 300 °C-on hevítettem a szerves kötőanyagok eltávolítása céljából. Az így kapott nyersanyagot késes malomban történő őrlés után 0,1 mm lyukbőségű szitálással a réz és alumínium fóliát elkülönítettem az aktív katód anyag mellől. A katódanyagból az értékes fémek kioldását 1-10 M koncentrációjú sósavas közeggel vizsgáltam 25 – 95 °C hőmérsékleti tartományban. A 100 %-os Co, Ni Mn és Fe kioldás lehetséges akár csak 1-2 M sósav alkalmazása mellett is, legalább 80 °C-on 80 perc alatt, azonban legalább 8 M sósav koncentráció esetén már azonos idő alatt szobahőmérsékleten is. A kapott oldatokat első lépésben komplex anioncserés kromatográfiával tisztítottam így nagytisztaságú kobalt és vas vegyületeket kapva, amelyek alkalmasak új akkumulátorok katódanyagának gyártására. A Mn-t pH-kontroll melletti oxidatív precipitációval választottam el a Ni mellől, majd a Ni-t hidrolitikus precipitációval nyertem ki vegyület alakjában. Így ezek a vegyületek is visszajárathatóak a katódanyag gyártásához.

További gyakorlati célú kutatással, kialakítottam egy egyszerűen és hatékonyan megvalósítható közvetlen módszert is a Li-ion akkumulátorok katódanyag nyersanyagánakl a kinyerésére. Ennek során a Li–ion akkumulátorok hulladékának savas oldása után több variációban vizsgált és jellemzett szelektív hidrolitikus precipitáción alapuló módszerek alkalmazhatóságát vizsgáltam. A vas valamint az alumínium és a réz elválaszthatónak bizonyultak a kobalt, nikkel, mangán és lítium mellől. A tisztított oldatból NMC típusú Li–ion akkumulátorok katódanyaga közvetlenül szintetizálható.

Hivatkozások

[1] G. K. Malgorzata, Lithium - ion Battery Materials and Engineering : Current Topics and Problems from the Manufacturing Perspective, London: Springer - Verlag London, 2014.

[2] J. Jiang és C. Zhang, Fundamentals and Application of Lithium-ion Battery Management in Electric Drive Vehilces, Wiley, 2015.

[3] J. Warner, Handbook of lithium - ion battery pack design: chemistry , components , types and terminology, USA: Elsevier, 2015.

[4] „London Metal Exchange," 2021 The London Metal Exchange - an HKEX Company, [Online]. Available: https://www.lme.com/. [Hozzáférés dátuma: 2 10 2021].

[5] M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole és W. G. Davenport, Extractive metallurgy of copper, Berlin: Elsevier, 2011.

[6] M. E. Schlesinger, Aluminium recycling, Boca Raton: CRC Press, 2014.

[7] H. E. Melin, „The lithium - ion battery end of life market - A baseline study for the Global Battery Alliance," *Global Battery Alliance,* 2019.

[8] N. Djoudli, H. Muhr és L. P. M. Mostefa, „Hydrometallurgical Process to Recover Cobalt from Spent Li-ion Batteries".

[9] E. A. Olivetti, G. Ceder, X. Fu és G. Gaustad, „Lithium - ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals," *Joule,* %1. szám2, pp. 229 - 243, 2017.

[10] M. K. Gulbinska, Lithium-ion Battery Materials and Engineering, Springer, 2014.

[11] Tobmachine. [Online]. Available: https://www.tobmachine.com/.

[12] G. L, R. K és S. J, „Key issues for Li-ion battery recycling," *MRS Energy Sustain.,* %1. kötet5, 2018.

[13] S. e. a. Zhang, „LiPF6-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery," *J. power Sources,* %1. kötet107, pp. 18-23, 2002.

[14] W. Honggang és B. Friedrich, „Development of a highly efficient hydrometallurgical recycling process for automotive Li-ion batteries," *Journal of Sustainable Metallurgy,* %1. kötet1, pp. 168-178, 2015.

[15] Z. Takacova, T. Havlik, F. Kukurugya és D. Orac, „Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batterie: Theoritical and experimental approach," *Hydrometallurgy,* %1. kötet163, pp. 9-17, 2016.

[16] H. Wang, M. Vest és B. Friedrich, „Hydrometallurgical processing of Li-ion battery scrap from electric vehilces,” in *Aachen University*, Proceedings of EMC, 2011.

[17] C. L, T. X és et.al., „Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries,” *Hydrometallurgy,* %1. kötet108, pp. 80-86, 2011.

[18] M. P, P. B. D és M. T. R, „Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium-ion batteries: Leaching and kinetic aspects,” *Waste Management,* %1. kötet45, pp. 306-313, 2015.

[19] B. S. P, P. G és et.al., „Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study,” *Journal of Cleaner Production,* %1. kötet147, pp. 37-43, 2017.

[20] E. H, K. G. R és et.al., „Preparation and kinetic modelling of B-Co(OH)2 nanoplates thermal decomposition obtained from spent Li-ion batteries,” *Adv.Powder Technol.,* %1. kötet28, pp. 2779-2786, 2017.

[21] „Nickelhütte Aue GmbH Website 2021,” [Online]. Available: https://www.nickelhuette-aue.de/index.asp. [Hozzáférés dátuma: 29 01 2021].

[22] „Glencore. Sudbury Integrated Nickel Operations Website,” [Online]. Available: https://www.sudburyino.ca/en/Pages/home.aspx. [Hozzáférés dátuma: 29 01 2021].

[23] C. F. K, M. M. S, R. V és et.al., Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, Amsterdam: Elsevier, 2011.

[24] „nikkelverk.no,” [Online]. Available: https://www.nikkelverk.no/en/who-we-are/our-operations.

[25] T. Or, S. W. Gourley és et.al., „Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook,” *Carbon Energy,* %1. kötet2, 2019.

[26] L. Brückner, J. Frank és T. Elwert, „Industrial Recycling of Lithium-ion Batteries - A Critical Review of Metallurgical Process ÍRoutes,” *Journal of Metals,* %1. kötet10, %1. szám1107, 2020.

[27] „elbemarle.com,” [Online]. Available: https://www.albemarle.com/storage/components/T402211.PDF.

[28] „albermarle-spodumen,” [Online]. Available: https://www.albemarle.com/storage/components/T402209.PDF.

[29] W. U, S. M és et.al., Ulmann's encyclopedia of industrial cjemistry, Chichester, UK: Wiley, 2010.

[30] H. C, E. T és B. L, „Verfahren zum verwerten von lithium-batterien”. Szabadalom száma: WO002019149698A1, 2019.

[31] J. M, L. R és B. E, „Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminium oxide based lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources,* %1. kötet247, pp. 551-555, 2014.

[32] F. M.B.G.J., P. L.M.Z. és et.al., „Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion battery residues," *Journal of Power Sources,* %1. kötet187, pp. 238-246, 2009.

[33] S. B, J. J, L. J, L. G és S. J, „Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium-ion batteries," *Journal of Power Soruces,* %1. kötet67, pp. 536-544, 2007.

[34] Z. S. G, H. W. Z és et.al, „Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation.," *Trans. Nonferrous Met.Soc. Chine,* %1. kötet22, pp. 2274-2281, 2012.

[35] M. K. Jha, A. Kumari és e. , „Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phones," *Waste Management,* %1. kötet33, pp. 1890-1897, 2013.

[36] B. D. A, M. C. M és et.al., „Recovery of cobalt from spent lithium-ion batteries using supercritical carbon dioxide extraction," *Waste Management,* %1. kötet51, pp. 245-251, 2016.

[37] K. J, S. G és et.al., „Recovery of cobalt sulphate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction using Cyanex 272," *Hydrometallurgy,* %1. kötet100, pp. 168-171, 2010.

[38] H. Wang, M. Vest és B. Friedrich, „Hydrometallurgical processing of Li-ion battery scrap from electric vehicles," in *Proceedings of EMC* , RWTH Aachen University, 2011.

[39] W.-S. Chen és H.-J. H. , „Recovery of valuable metals from lithium-ion batteries NMC cathode waste materials by hydrometallurgical methods," *Journal of Metals,* %1. kötet321, pp. 0-16, 2018.

[40] P. Meshram, Abhilash, B. D. Pandey és et.al., „Comparison of different reductants in leahing of spent lithium ion batteries," *Journal of Metals,* %1. kötet68, 2016.

[41] „statista.com," [Online]. Available: https://www.statista.com/statistics/675828/average-prices-sugar-worldwide/.

[42] „alibaba.com," [Online]. Available: https://www.alibaba.com/showroom/glucose-price-per-ton.html.

[43] „echemi.com," [Online]. Available: https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Rock20578-hydrogenperoxide.html.

[44] „alibaba.com," [Online]. Available: https://www.alibaba.com/showroom/sodium-bisulfite-price.html.

[45] I. Samarukha, „Recycling strategies for end-of-life Li-ion batteries from heavy electric vehicles," 2020. [Online]. Available: http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:1464977/FULLTEXT01.pdf.

[46] L. G. Sillén és A. E. Martell, Stability Constants of Metal-ion Complexes, London: The Chemical Society, 1964.