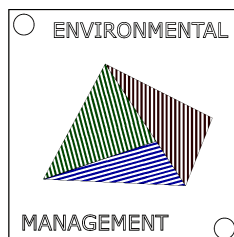


MOŽNOSTI RECYKLÁCIE LÍTIUM-IONOVÝCH BATÉRIÍ

Alexandra Kucmanová¹ - Zuzana Sanny² - Kristína Gerulová³

RECYCLING OPTIONS OF THE LITHIUM-ION BATTERY



¹ Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917

24 Trnava, Slovenská republika ✉ Email: alexandra.kucmanova@stuba.sk  ORCID iD: 0000-0003-3089-7712

² Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917

24 Trnava, Slovenská republika ✉ Email: zuzana.sanny@stuba.sk  ORCID iD: 0000-0003-2079-4277

³ Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917

24 Trnava, Slovenská republika ✉ Email: kristina.gerulova@stuba.sk  ORCID iD: 0000-0003-2588-8627



Competing interests : The author declare no competing interests.



Publisher's Note: Slovak Society for Environment stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations. Copyright: © 2021 by the authors.



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

This license allows reusers to distribute, remix, adapt, and build upon the material in any medium or format, so long as attribution is given to the creator. The license allows for commercial use.



Review text in the conference proceeding: Contributions published in proceedings were reviewed by members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.

ABSTRAKT

Lítium-iónové batérie (LIB) sú veľmi cenným sekundárnym zdrojom vzácnych kovov, avšak ich recyklácia je z technických a ekonomických dôvodov veľmi ťažko realizovateľná. V súčasnosti sa recykluje len asi 5% použitých lítium-iónových batérií, čo znamená, že väčšina z nich končí na skládkach, a nie v zberných nádobách určených pre batérie. Tu sa stávajú závažným problémom pre životné prostredie a v konečnom dôsledku aj pre ľudí. O možnostiach a výhodách recyklácie vie v súčasnosti veľmi málo ľudí a často krát možno batérie nájsť aj ako súčasť komunálneho odpadu. V našom článku analyzujeme v súčasnosti dostupné metódy recyklácie lítium-iónových batérií a ich aplikácie pre recykláciu cenných kovov, akými sú kobalt, nikel, lítium. Zároveň popisujeme ich výhody a nevýhody s ohľadom na životné prostredie a zdravie obyvateľstva.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: biolúhovanie, hydrometalurgia, lítium-iónové batérie, mikroorganizmy, pyrometalurgia, recyklácia

ABSTRACT

Lithium-ion batteries (LIB) are a very valuable secondary source of precious metals, but their recycling is very difficult to implement for technical and economic reasons. Currently, only about 5% of used lithium-ion batteries are recycled, which means that most of them end up in landfills, not in battery recycling containers. Thus, they possess a serious problem for the environment and,

ultimately, for people. Today, few people know about the possibilities and benefits of batteries recycling, and often batteries can be found as a part of municipal waste. In our article we analyse currently available methods for recycling lithium-ion batteries and their applications for recycling precious metals such as cobalt, nickel, lithium. Additionally, we describe their advantages and disadvantages with regard to the environment and the health of the population.

KEY WORDS: bioleaching, hydrometallurgy, lithium-ion batteries, microorganisms, pyrometallurgy, recycling

ÚVOD

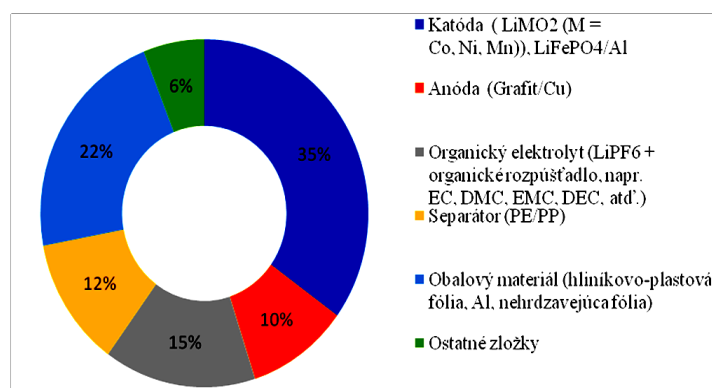
Batérie sa nachádzajú takmer vo všetkých prenosných elektronických zariadeniach, ako sú napr. mobilné telefóny, notebooky, tablety, digitálne fotoaparáty, atď. Ich neodmysliteľnou súčasťou sú lítium-iónové baterky (LIB), ktorých životnosť sa dá predĺžiť vďaka nabíjacím akumulátorom. Nadmerná spotreba a ekonomicky výhodnejšia výmena pokazenej elektroniky za novú prispieva k produkcii veľkého množstva elektroodpadu a aj použitých batérií.

Ďalším veľkým producentom použitých batérií sú elektrické (hybridné) automobily. Predpokladá sa, že do roku 2030 bude jazdiť na cestách po celom svete 140 miliónov elektromobilov, čo zodpovedá produkcii 11 miliónov metrických ton LIB s ukončenou životnosťou do roku 2030. Batérie z elektromobilov sa tak stanú dominujúcou zložkou v produkcii použitých batérií do roku 2030 [1].

Použitá LIB obsahujú veľa vzácnych kovov, ako je nikel, kobalt a lítium, ktoré však predstavujú potenciálne nebezpečenstvo pre ekosystém a ľudské zdravie. Recyklácia hlavných zložiek batérií sa javí ako priaznivý spôsob, ako zabrániť znečisťovaniu životného prostredia a znížiť spotrebu nerastných surovín [2]. Dôležité je však nájsť ekonomicky a ekologicky vhodný spôsob na ich spracovanie a recykláciu. V posledných rokoch bolo vyvinutých niekoľko rôznych recyklačných procesov. Prvá skupina procesov kombinuje pyrometalurgiu s hydrometalurgiou. V druhej skupine procesov sa LIB upravujú mechanicky po tepelnom spracovaní [3][4].

LÍTIUM-IÓNOVÉ BATÉRIE

Lítium-iónová batéria (LIB) je kategória batérií rôznych chemikálií vrátane lítia ako primárnej katódy a elektrolytu. Okrem lítia sú materiálmi použitými v LIB kobalt a grafit (prírodný a umelý). LIB sa skladá z katódy, anódy, organického elektrolytu a separátora, ktoré sú navzájom laminované a stlačené tak, aby medzi nimi vznikol elektrický kontakt (obr. 1). Elektrolyt pôsobí ako inertná zložka stabilná tak na povrchu katódy, ako aj na anóde[5].



Obr. 1 Zloženie LIB a percentuálne zastúpenie jednotlivých zložiek [6][7]

Vzhľadom na vysoké množstvo cenných kovov, ktoré sú obsiahnuté v LIB, najmä v ich katódových materiáloch, a predpokladaný dopyt na trhu, je nevyhnutne potrebný efektívny recyklačný proces na získanie uvedených cenných kovov [8].

Lítium-iónové batérie sa skladajú zo štyroch komponentov-anódy, katódy, elektrolytu a separátora. **Katóda:** Ide o kladnú elektródu, ktorá je zdrojom iónov lítia. O napätí a kapacite LIB rozhoduje práve táto elektróda. Katóda sa vyrába lepením zmiešaného kovového prášku na hliníkový kolektor prúdu pomocou polyvinylidénfluoridu (PVDF). Na tento účel sa používa elektrochemicky aktívny zmiešaný kovový prášok. **Anóda:** Jedná sa o zápornú elektródu, kde sú uložené lítiové ióny. Umožňujú tok prúdu vonkajším obvodom. Obsahujú PVDF, grafit a medenú fóliu. **Elektrolyt:** Je vyrobený z rozpúšťadiel, solí a prísad a uľahčuje tok lítium -iónu medzi katódou a anódou. **Separátor:** Je to fyzická bariéra, ktorá oddeľuje anódu a katódu [18].

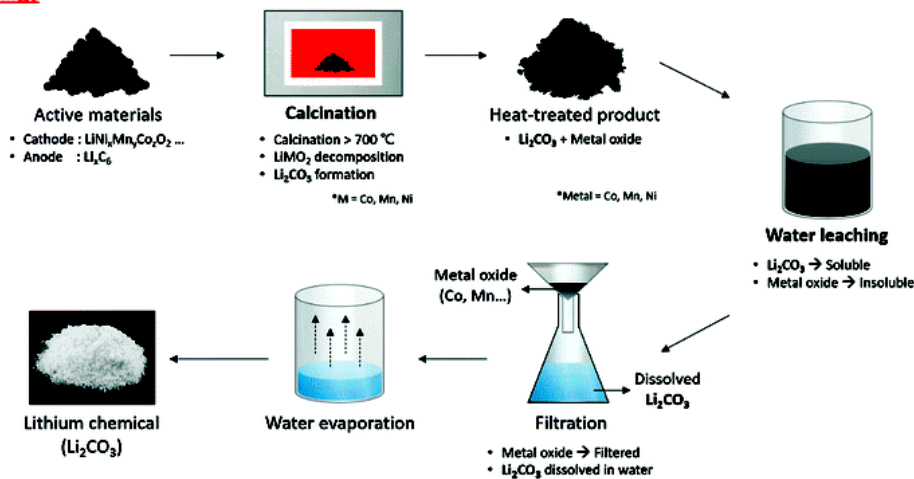
METÓDY RECYKLÁCIE LIB

1. PYROMETALURZIA

Pyrometalurgické metódy recyklácie LIB (obr. 2) zahŕňajú spôsoby získavania kovov z rúda sekundárnych zdrojov (kalcinácie, praženia, redukcie oxidov alebo tavenia), ktoré prebiehajú pri vyšších teplotách a majú za následok zmeny chemických a fyzikálnych vlastností a foriem spracovávaného materiálu. Mnoho technológií priemyselnej recyklácie implementuje pyro- alebo zmiešané pyro- a hydrometalurgické procesy na extrakciu kovov z použitých LIB [9]. Procesy pyrometalurgie majú veľa výhod, ale nie sú schopné získať lítium z čiernej hmoty, pretože lítium je troskotvorný kvôli jeho vysokej afinite ku kyslíku. Lítium sa nedá získať späť ako súčasť kovovej zliatiny, ale je namiesto toho viazané ako oxid v troske [8]. Výhodou sú vysoké reakčné rýchlosti, malá veľkosť zariadenia pre dané množstvo a vysoká celková účinnosť. Nevýhodou je, že tieto procesy často vyrábajú iba medziprodukty, ktoré si vyžadujú ďalšiu hydrometalurgickú rafináciu, vyžadujú rozsiahle spracovanie odpadových plynov a sú pre menej kvalitné koncentráty neekonomické [3].

Produkty pyrometalurgického postupu sú frakcia kovových zliatin, troska a plyny. Plynné produkty vyrábané pri nižších teplotách (<150 ° C) obsahujú prehavé organické látky zo zložiek elektrolytu a spojiva. Pri vyšších teplotách sa polyméry rozkladajú a horia. Kovovú zliatinu je možné oddeliť hydrometalurgickými procesmi na kovy, z ktorých pozostáva troska, obsahuje kovy hliník, mangán a lítium, ktoré je možné regenerovať ďalším hydrometalurgickým spracovaním. Pri pyrometalurgickom procese sa neberie do úvahy regenerácia elektrolytov a plastov (približne 40 - 50 percent hmotnosti batérie) alebo iných zložiek, ako sú lítne soli. Je to z dôvodu znižovania spotreby energie potrebnú na tento proces, keďže spaľovanie elektrolytov a plastov vyvoláva exotermické reakcie [7]. Ďalšou nevýhodou pyrometalurgických procesov je, že sa lítium nedá získať a je to hlavná nevýhoda tejto metódy [10].

Pyrometallurgy



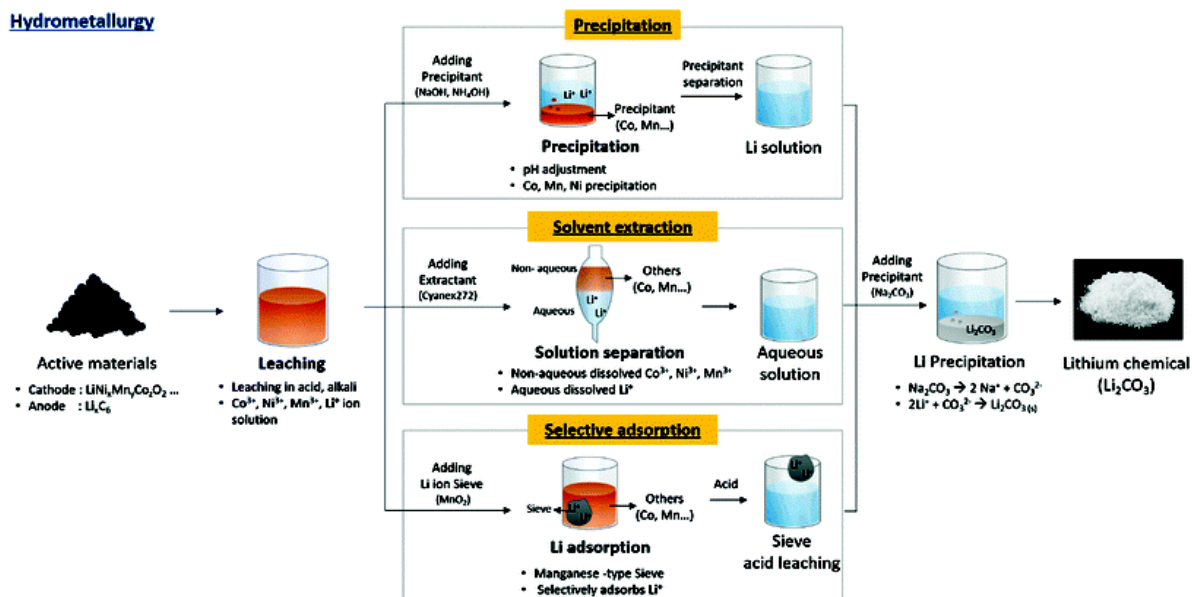
Obr. 2 Recyklácia LIB pyrometalurgiou [11]

2. HYDROMETALURGIA

Hydrometalurgickým procesom (obr. 3) používaným v recyklačnom sektore predchádza počiatočná fyzikálna/mechanická separácia alebo pyrometalurgické procesy, ktoré pripravujú použité LIB na ďalšie spracovanie. Tieto procesy začínajú vybíjaním použitých LIB a potom demontážou a separáciou, po ktorej sa účinné materiály oddelia mechanickými a chemickými metódami [1].

Hydrometalurgický proces v priemyselnom meradle zahŕňa predovšetkým lúhovanie, pri ktorom sa kovové frakcie z trosky alebo zliatiny rozpúšťajú alebo oddeľujú oddelene, aby sa uľahčilo získavanie kovov z roztokov rozpustených kovov. Cieľom lúhovania je premena kovov v katódových aktívnych materiáloch získaných z vyššie uvedeného postupu na ióny v roztoku. A potom sa kovy získajú v nasledujúcich procesoch sériou chemických metód, ako je zrážanie, extrakcia rozpúšťadlom a elektrolytické nanášanie. Lúhovanie sa uskutočňuje použitím roztoku anorganického kyseliny, organickej kyseliny, zásady alebo baktérie ako lúhovacieho média [12].

Hydrometallurgy



Obr. 3 Recyklácia LIB hydrometalurgiou [11]

Pri **anorganickom lúhovaní** sa používa najčastejšie niekoľko anorganických kyselín, ako sú H_2SO_4 , HCl a HNO_3 . Anorganické kyseliny vykazujú vysokú účinnosť pri vylúhovaní katódových aktívnych materiálov a za vhodných podmienok je možné získať späť viac ako 99% Co a Li. Nevýhodou anorganického lúhovania je produkcia nebezpečných plynov, ako napríklad Cl_2 , SO_3 a NO_x , čo predstavuje hrozbu pre životné prostredie a ľudské zdravie. Výluhy s nízkym pH sa nedajú získať priamo v nasledujúcom postupe a skomplikujú regeneráciu. Odpadovú vodu obsahujúcu silnú kyselinu z procesu lúhovania je potrebné pred emisiou vyčistiť, aby sa zabránilo sekundárnemu znečisteniu [12].

Organické lúhovanie. V porovnaní s anorganickými kyselinami vykazujú niektoré organické kyseliny uspokojivé vlastnosti, vrátane ľahkej degradácie, recyklovateľnosti, zriedka spôsobujúcej sekundárne znečistenie životného prostredia a dostatočnej kyslosti na vylúhovanie katódových aktívnych materiálov. Preto sa vedci zameriavajú na lúhovanie organickými kyselinami [12], napr. pomocou organickej kyseliny citrónovej a peroxidu vodíka [13].

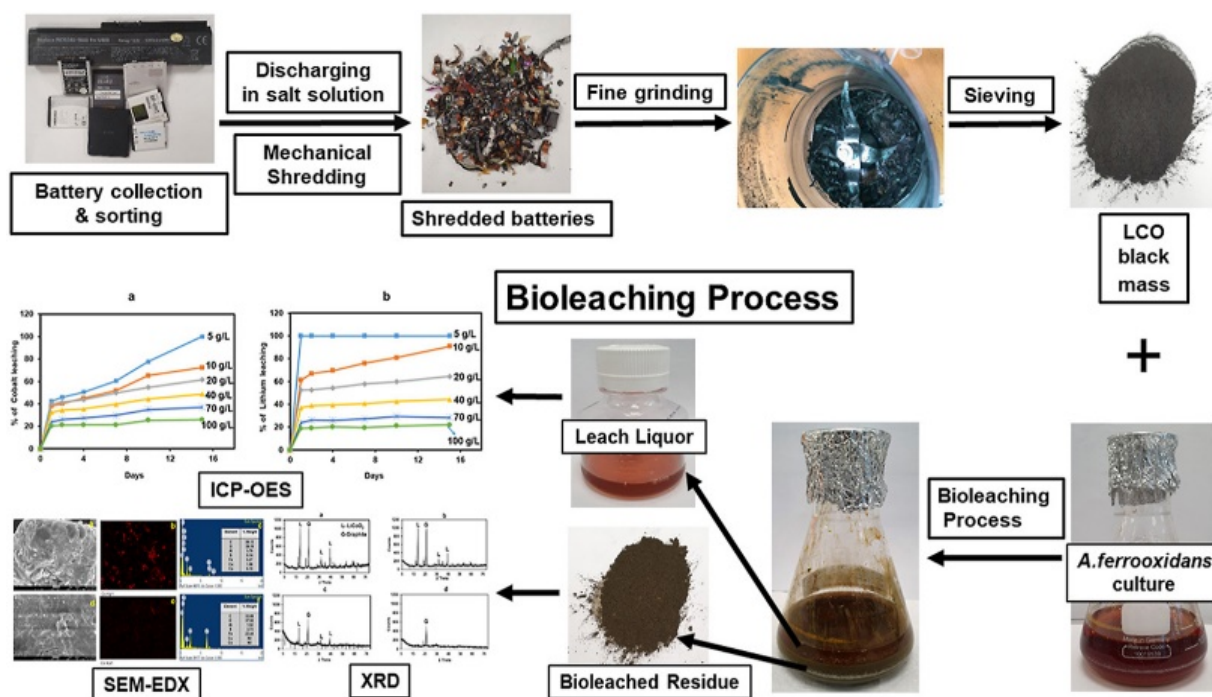
3. BIOLÚHOVANIE

Biolúhovanie je atraktívnou alternatívou kvôli ekologickosti, nižším nákladom a menšej náročnosti v priemyselnom použití. Je účinnou metódou regenerácie kovov, ktorá spotrebuje menej energie a vyžaduje mierne reakčné podmienky spolu s niekoľkými priemyselnými požiadavkami

[14][10]. Pri tejto metóde spôsobujú interakcie medzi mikroorganizmami (vrátane baktérií a húb) a povrchmi rudy alebo odpadu solubilizáciu (rozpustenie) kovov [10] (obr. 4).

Mikroorganizmy najčastejšie používané na biolúhovanie elektronického odpadu sú mezofilné aeróbne a chemolitotropné mikroorganizmy, označované ako oxidy Fe/S. Baktérie rodu *Acidithiobacillus* dominujú v kľúčovom výskume v oblasti biologického vylúhovania elektronického odpadu. Prvý výskum v tejto oblasti uskutočnili v roku 2008 *Mishra a kol.*, kde použili mezofilné baktérie *Acidithiobacillusferrooxidans* získali 65% a 10% kobaltu a lítia [15]. Odpad z LIBs je vysoko komplexný, polymetalický a kyselinovo náročný a štúdie preukázali, že k inhibícii mikrobiálneho rastu dochádza pri nízkych hustotách buničiny (1–3%)[15][16].

Štúdie poukazujú na optimálny proces týkajúci sa biologického vylúhovania lítium-iónovej batérie použitím zmiešanej kultúry *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans*. Študujú sa rôzne parametre, ako je pH, koncentrácie síry, koncentrácia síranu železnatého. Maximálna výťažnosť je 99,2% Li, 50,4% Co a 89,4% Ni pri udržiavaní pH pri 1,5 s optimalizačnými podmienkami 36,7 g / l síranu železnatého a 5,0 g / l síry [17].



Obr. 4 Biolúhovanie LIB pomocou baktérie *A. ferrooxidans*[18]

Aspergillus je rod mikroskopických húb, ktorý zahŕňa viac ako 180 uznávaných druhov. Je schopný adaptovať sa v akomkoľvek prostredí s vysokou koncentráciou kyslíka. Huby majú oproti bakteriálnemu vylúhovaniu výhody, vrátane schopnosti rásť v širokom rozmedzí hodnôt pH, znášať toxické materiály a pracovať pri rýchlejšej miere vylúhovania. Najznámejšia huba je *Aspergillusniger* vyprodukuje viac ako 99% produkcie kyseliny citrónovej na celom svete [19].

Výhodou procesu recyklácie batérií je prinavrátenie hodnoty kovov z použitých LIB. Po (bio) lúhovaní sa získava roztok, obsahujúci rôzne ióny, ktorý je možné spracovať na rôzne hodnotné produkty, ako sú kovy, chemikálie, nové materiály elektród a ďalšie funkčné materiály [7]. Napriek výhodám lithium-iónových batérií a vysokým ekonomickým ziskom, môže byť lítium obmedzeným zdrojom. Spracovanie lítia môže spôsobiť zmeny v dostupnosti sladkej vody a jej znečistení, čo má vážne následky na ľudské zdravie a pôvodnú biodiverzitu [20].

ZÁVER

Každoročne tak narastá množstvo elektroodpadu geometrickým radom, dokonca rýchlejšie ako u ostatných druhoch odpadu. Konvenčné metódy spracovania e-odpadu sú finančne nákladné, energeticky náročné a sekundárne produkty závažne poškodzujú životné prostredie. V súčasnosti sa navrhujú efektívne spôsoby recyklácie batérií s cieľom dosiahnuť ich vysokú účinnosť s minimálnymi dopadmi na životné prostredie. Hoci literatúra ukazuje, že účinnosť recyklácie pomocou rôznych metód je uspokojivá, je otáznosť, či je možné laboratórne technológie implementovať v priemyselnom meradle.

Recyklácia litium-ionových batérií má dobrý predpoklad na to, aby sa uspokojila časť dopytu po nerastných surovinách, ktorých bude na výrobu LIBs potrebných čoraz viac. Materiál, ktorý sa získa recykláciou sa dá použiť na výrobu nových batérií. Okrem konvenčným metód recyklácie LIB sa v poslednej dobe dostáva do popredia biohydrometalurgia, najmä biolúhovanie a biosorpcia, ktorá je ekologickejšou, finančne a energeticky výhodnejšou alternatívou pre opätovné zhodnotenie kovového odpadu.

Pod'akovanie [zaradenie príspevku]

Článok bol vypracovaný s podporou Projektu grantovej agentúry KEGA Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR č. 020STU-4 /2021: „Vybudovanie inovatívneho výučbového laboratória pre praktické a dynamické vzdelávanie študentov v odbore BOZP.“

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV:

- [1] Y. Bai, N. Muralidharan, Y. K. Sun, S. Passerini, M. Stanley Whittingham, and I. Belharouak, “Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport,” *Mater. Today*, vol. 41, no. December, pp. 304–315, 2020.
- [2] G. Zeng, X. Deng, S. Luo, X. Luo, and J. Zou, “A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 199–200, pp. 164–169, 2012.
- [3] L. Brückner, J. Frank, and T. Elwert, “Industrial recycling of lithium-ion batteries—A critical review of metallurgical process routes,” *Metals*, vol. 10, no. 8, pp. 1–29, 2020.
- [4] B. Xin *et al.*, “Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 24, pp. 6163–6169, 2009.
- [5] D. Steward, A. Mayyas, and M. Mann, “Economics and challenges of Li-ion battery recycling from end-of-life vehicles,” *Procedia Manuf.*, vol. 33, pp. 272–279, 2019.
- [6] A. Mohanty, S. Sahu, L. B. Sukla, and N. Devi, “Application of various processes to recycle lithium-ion batteries (LIBs): A brief review,” *Mater. Today Proc.*, in press, 2021.
- [7] B. Huang, Z. Pan, X. Su, and L. An, “Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives,” *J. Power Sources*, vol. 399, no. June, pp. 274–286, 2018.
- [8] S. Windisch-Kern, A. Holzer, C. Ponak, and H. Raupenstrauch, “Pyrometallurgical Lithium-Ion-Battery Recycling: Approach to Limiting Lithium Slagging with the InduRed Reactor Concept Chair of Thermal Processing Technology,” *Processes*, vol. 9, no. 84, 2021.
- [9] J. Piątek, S. Afyon, T. M. Budnyak, S. Budnyk, M. H. Sipponen, and A. Slabon, “Sustainable Li-Ion Batteries: Chemistry and Recycling,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 2003456, 2020.
- [10] N. B. Horeh, S. M. Mousavi, and S. A. Shojaosadati, “Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus Niger*,” *J. Power Sources*, vol. 320, pp. 257–266, 2016.
- [11] H. Bae and Y. Kim, “Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review,” *Material Advances*, vol. 2, p. 3234, 2021.
- [12] Y. Yao, M. Zhu, Z. Zhao, B. Tong, Y. Fan, and Z. Hua, “Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6,

- no. 11, pp. 13611–13627, 2018.
- [13] Y. Zheng *et al.*, “Leaching procedure and kinetic studies of cobalt in cathode materials from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant,” *Int. J. Environ. Res.*, vol. 10, no. 1, pp. 159–168, 2016.
- [14] X. Deng, L. Chai, Z. Yang, C. Tang, Y. Wang, and Y. Shi, “Bioleaching mechanism of heavy metals in the mixture of contaminated soil and slag by using indigenous *Penicillium chrysogenum* strain F1,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 248–249, no. 1, pp. 107–114, 2013.
- [15] D. Mishra, D. J. Kim, D. E. Ralph, J. G. Ahn, and Y. H. Rhee, “Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*,” *Waste Manag.*, vol. 28, no. 2, pp. 333–338, 2008.
- [16] J. J. Roy, M. Srinivasan, and B. Cao, “Bioleaching as an Eco-Friendly Approach for Metal Recovery from Spent NMC-Based Lithium-Ion Batteries at a High Pulp Density,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 9, p. 3060-3069, 2021.
- [17] A. Heydarian, S. M. Mousavi, F. Vakilchap, and M. Baniyadi, “Application of a mixed culture of adapted acidophilic bacteria in two-step bioleaching of spent lithium-ion laptop batteries,” *J. Power Sources*, vol. 378, no. November 2017, pp. 19–30, 2018.
- [18] J. J. Roy, S. Madhavi, and B. Cao, “Metal extraction from spent lithium-ion batteries (LIBs) at high pulp density by environmentally friendly bioleaching process,” *J. Clean. Prod.*, vol. 280, p. 1-9, 2021.
- [19] J. P. López-Gómez and C. Pérez-Rivero, “Cellular systems,” *Comprehensive Biotechnology*, Elsevier, 2019, pp. 9–21.
- [20] T. C. Wagner, “The Lithium future-resources, recycling, and the environment.,” *Conserv. Lett.*, vol. 4, no. 3, pp. 202–206, 2021.