

Získávání cenných prvků z lithiových baterií – očekávání vs. praktické zkušenosti

Jiří Štojd, Pavel Janoš, Ladislav Bříza, Tadeáš Wangle

*Katedra environmentální chemie a technologie, Fakulta životního prostředí,
Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem*

Souhrn

Na lithium-iontové baterie (Li-ion) po skončení životního cyklu je třeba pohlížet jako na významný zdroj cenných prvků. K tomu směřuje i legislativa EU. V příspěvku budou prezentovány některé dílčí výsledky výzkumu recyklace a získávání cenných prvků z baterií typu NMC, jako např. vývoj postupů a zařízení pro bezpečnou demontáž, získávání a další zpracování tzv. black mass, separaci a purifikaci lithia a další získané na pracovišti autorů ve spolupráci s dalšími partnery.

Klíčová slova: *Recyklace, lithium-iontové baterie, black mass, hydrometalurgie, pyrometalurgie, strategické suroviny*

Abstract

End-of-life lithium-ion (Li-ion) batteries should be regarded as a significant source of valuable elements, a perspective also promoted by EU legislation. This paper presents partial results from research on the recycling and recovery of valuable elements from NMC-type batteries. These include the development of procedures and equipment for safe dismantling, the recovery and further processing of "black mass", and the separation and purification of lithium, among other findings obtained at the authors' workplace in cooperation with various partners.

Keywords: *Recycling, lithium-ion batteries, black mass, hydrometallurgy, pyrometallurgy, strategic raw materials*

1. Úvod

S dynamickým rozvojem elektromobility a přenosné elektroniky se lithium-iontové baterie staly všudypřítomnou součástí moderní společnosti. Tento trend však s sebou nevyhnutelně přináší otázku, jak naložit s rostoucím množstvím těchto baterií po skončení jejich životního cyklu. V souladu s principy cirkulární ekonomiky a legislativním tlakem Evropské unie, zejména pak novým nařízením o bateriích [1], je nezbytné nepohlížet na použité baterie jako na pouhý odpad, nýbrž jako na cenný sekundární zdroj strategických surovin, jakými jsou lithium, kobalt, nikl či mangan. Jejich zpětné získávání nejenže snižuje environmentální zátěž spojenou s ukládáním nebezpečného odpadu, ale zároveň přispívá ke snížení závislosti na dovozu primárních surovin, jejichž těžba je často spojena s nemalými ekologickými a sociálními dopady.

Cílem tohoto příspěvku je prezentovat dílčí výsledky a praktické zkušenosti získané při vývoji robustního a opakovatelného procesu recyklace baterií typu NMC (Nikl-Mangan-Kobalt). Text postupně představí klíčové výzvy a navržená řešení v jednotlivých fázích recyklačního řetězce – od bezpečné demontáže a deaktivace, přes generování a zpracování aktivního materiálu, tzv. "black mass", až po hydrometalurgické loužení a finální separaci a purifikaci cenných kovů.



Obr. 1: Odhalené pouch články v modulu od fy LG užívaných ve vozech koncernu Volkswagen

2. Současný stav poznání

Recyklace lithium-iontových baterií se v průmyslovém měřítku ubírá dvěma hlavními směry: pyrometalurgickým a hydrometalurgickým. Pyrometalurgické procesy, jako je například technologie společnosti Umicore, využívají vysokoteplotní tavení (typicky $> 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) celých bateriových modulů. Výhodou je robustnost procesu, který si poradí s různými typy baterií bez nutnosti jejich hlubokého vybití či demontáže. Nevýhodou je však vysoká energetická náročnost a ztráta prvků jako lithium, hliník a grafit, které přecházejí do strusky a plynné fáze [6]. Oproti tomu hydrometalurgické postupy nabízejí vyšší selektivitu, nižší energetickou náročnost a potenciál pro získání téměř všech cenných kovů ve vysoké čistotě [2].

Klíčovým meziproduktem pro hydrometalurgickou cestu je tzv. "black mass". Jedná se o jemný černý prášek, který vzniká po mechanickém zpracování baterií (drcení, mletí) a separaci konstrukčních částí. Tento materiál je tvořen směsí aktivních materiálů katody (např. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) a anody (grafit) a představuje koncentrovaný zdroj cílových kovů [3]. Průmyslově využívané hydrometalurgické procesy (např. ve společnostech BASF či Redwood Materials) spoléhají na loužení v silných anorganických kyselinách, nejčastěji v kyselině sírové, a následnou separaci kovů pomocí víceetapňové extrakce organickými rozpouštědly [7].

3. Metodika a experimentální postupy

Výzkum popsáný v tomto příspěvku byl rozdělen do několika navazujících kroků, které pokrývají celý proces od vyřazené baterie po finální produkty.

3.1 Bezpečná demontáž a deaktivace

Vzhledem k vysokému riziku zkratu, požáru a úniku nebezpečných látek byl vyvinut a ověřen postup řízeného vybíjení baterií. Následuje bezpečná demontáž a odstranění organického elektrolytu v inertní atmosféře před samotným drcením. Tento krok je vyvíjen ve spolupráci s firmou Lavaris s.r.o.

3.2 Generování a zpracování "Black Mass"

Po deaktivaci následuje kontrolované mletí bateriových článků s cílem optimalizovat granulometrii výsledného materiálu. Pro oddělení "black mass" od měděných a hliníkových fólií a separátorů byly aplikovány chemicko-mechanické postupy založené na oplachu kyselinou citronovou. Důraz byl kladen

na minimalizaci ztrát cenných kovů, mimo jiné recyklací a čištěním oplachových roztoků a produkcí čistých produktů.

3.3 Hydrometalurgické loužení a purifikace

Pro samotné získání kovů z "black mass" byl zvolen přístup "zelené chemie". Namísto tradičních silných minerálních kyselin byl proces optimalizován s využitím kyseliny citronové (H_3Cit), která je považována za efektivní a ekologicky šetrné loužidlo [4]. Byly systematicky optimalizovány klíčové parametry loužení: koncentrace kyseliny, teplota, doba reakce a vliv přídavku redukčního činidla (H_2O_2). Po vyloužení následovaly separační a purifikační kroky zahrnující iontoměničové technologie pro primární oddělení lithia, membránové procesy pro zakoncentrování roztoků a finální srážecí či krystalizační postupy pro získání jednotlivých kovů ve formě solí o vysoké čistotě [5].



Obr. 2: Ukázka dělení směsi kovů na iontoměničové koloně pomocí chromatografického efektu

4. Výsledky a analýza

Bezpečnostní postupy: Implementované kroky řízeného vybíjení a odstraňování elektrolytu se ukázaly jako klíčové pro zajištění bezpečnosti celého následného procesu a efektivně předešly rizikovým situacím.

Čistota materiálů: Optimalizací mechanické separace bylo dosaženo vysoké čistoty oddělených frakcí, zejména měděných a hliníkových fólií s minimální vzájemnou kontaminací i zbytky aktivního materiálu.

Efektivní loužení: Experimenty potvrdily, že kyselina citronová je vysoce efektivním a ekologicky šetrným loužícím činidlem. Byly stanoveny optimální podmínky pro dosažení maximální výtěžnosti cílových kovů (Li, Ni, Co, Mn): koncentrace 2M H_3Cit , teplota do 100 °C, doba loužení do 120 minut za použití H_2O_2 jako redukčního činidla, což je v souladu s poznatky publikovanými v literatuře [4].

Získání strategických surovin: Kombinací následných separačních metod byly úspěšně izolovány jednotlivé kovy. Podařilo se připravit soli lithia, niklu, kobaltu a manganu o čistotě blížící se standardům

požadovaným pro výrobu nových baterií, což potvrzuje potenciál celého procesu pro uzavření materiálové smyčky.

5. Diskuse

Dosažené výsledky ukazují, že očekávání spojená s využitím principů zelené chemie v hydrometalurgii nemusí být v rozporu s praktickou efektivitou. Zatímco průmyslová praxe stále spoléhá převážně na silné anorganické kyseliny z důvodu jejich nízké ceny a rychlé kinetiky [7], naše zkušenosti prokazují, že organické kyseliny, jako je kyselina citronová, představují plně konkurenceschopnou a výrazně environmentálně šetrnější alternativu [4]. Praktické zkušenosti rovněž zdůraznily, že podcenění fáze bezpečné demontáže a přípravy materiálu, které je u pyrometalurgických procesů často obcházeno [6], může vést nejen k bezpečnostním rizikům, ale i k nižší efektivitě následných hydrometalurgických kroků.

6. Závěr

Předložený příspěvek shrnuje praktické zkušenosti z vývoje komplexního recyklačního procesu pro NMC baterie. Byl úspěšně navržen a ověřen bezpečný postup demontáže a přípravy materiálu. Klíčovým výsledkem je optimalizace efektivního loužení cenných kovů pomocí kyseliny citronové, což představuje významný krok směrem k udržitelnější a ekologičtější recyklaci. Následné separační kroky umožnily získat strategické suroviny ve formě solí o vysoké čistotě, vhodné pro opětovné použití v bateriovém průmyslu. Výsledky potvrzují, že Li-ion baterie po skončení životnosti představují nezanedbatelný zdroj cenných prvků a jejich recyklace je technologicky proveditelná a strategicky nezbytná.

Poděkování

The authors acknowledge funding from the European Union's Horizon Europe research and innovation programme under Grant Agreement No. 101147457 (INERRANT), and the involvement in No. 101104022 (Battery 2030 CSA3)

Seznam použité literatury

[1] Regulation (EU) 2023/1542 of the European Parliament and of the Council on batteries and waste batteries, Official Journal of the European Union, Jul. 2023.

[2] L. Brückner, "Industrial Recycling of Lithium-Ion Batteries—A Critical Review," *Metals*, vol. 10, no. 8, Art. no. 1107, Aug. 2020. DOI: 10.3390/met10081107.

[3] L. Donnelly, D. Pirrie, M. Power, I. Corfe, J. Kuva, S. Lukkari, Y. Lahaye, X. Liu, Q. Dehaine, E. M. Jolis, and A. Butcher, "The Recycling of End-of-Life Lithium-Ion Batteries and the Phase Characterisation of Black Mass," *Recycling*, vol. 8, no. 4, Art. no. 59, Jul. 2023. DOI: 10.3390/recycling8040059.

[4] X. Chen and T. Zhou, "Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media," *Waste Management & Research*, vol. 32, no. 11, pp. 1083-1093, Nov. 2014. DOI: 10.1177/0734242X14557380.

[5] T. Punt, L. Brückner, C. Mayr, T. Ley, and R. Klocke, "Citric Acid Leaching Performance at High Solid-to-Liquid Ratios for Black Mass from End-of-Life Lithium-Ion Batteries," *Mineral Economics*, 2024. DOI: 10.1007/s13563-024-00360-2.

[6] 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," *Processes*, vol. 9, no. 1, Art. no. 84, Jan. 2021. DOI: 10.3390/pr9010084.

[7] L. Ren, Y. Liu, X. Li, J. Zhu, C. Li, and Y. Li, "Recovery of Li, Ni, Co and Mn from Spent Lithium-Ion Batteries via an Environmentally Friendly Hydrometallurgical Process," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 31, no. 2, pp. 251-263, 2024. DOI: 10.1007/s12613-023-2735-1.