

APLIKACE SOLVOLYTICKÝCH POSTUPŮ PRO PURIFIKACI ODPADNÍCH PLASTŮ Z AUTOBATERIÍ

Ing. Ivana Barchánková, Ph.D., Ing. Lucie Oravová, Ph.D., Dr. Ing. Pavel Kuráň

Fakulta životního prostředí Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá purifikací plastových separátorů z baterií elektrických automobilů pomocí několika čistících kroků kombinujících loužení a solvolýzu. Chemicko-mechanickou dezintegrací baterií byly získány separátory, jejichž analýza potvrdila, že jejich složení odpovídá vysokohustotnímu HDPE s řadou příměsí, především kovů. Klíčovým úkolem byla optimalizace přečištění s cílem získat vyšší podíl kapalných produktů při následné pyrolýze purifikovaných separátorů. Byly sledovány analyty s nejvyššími koncentracemi: Li, Na, Al, Cu, Mn, Co, Ni a P. Dále separátory obsahují nezanedbatelné množství PVDF, které bylo rovněž potřeba před pyrolýzou odstranit.

Jako optimální postup purifikace bylo v prvním kroku zvoleno loužení v DMF po dobu 2 hodin při 60 °C. Už tímto krokem byla odstraněna velká část rušivých látek (např. PVDF). Dalším stupněm čištění bylo kyselé loužení a solvolýza po dobu 2 hodin při teplotě 80 °C ve 4 M H₂SO₄ v přítomnosti redukčního činidla. Třetím stupněm byla alkalické loužení a solvolýza po dobu 2 hodin při teplotě 80 °C v 10 % roztoku hydroxidu sodného pro odstranění zejména zbytků hliníku.

Byla provedena pyrolýza jak surových, tak i purifikovaných separátorů. Výtěžek kapalného produktu pyrolýzy činil 8 % pro surové, resp. 62 % pro purifikované separátory. Z porovnání výtěžků pyrolýzního oleje vyplývá, že purifikace separátorů je účinná a má klíčový vliv na zvýšení výtěžku pyrolýzního oleje při termickém rozkladu těchto plastů.

KLÍČOVÁ SLOVA

baterie elektrických vozidel, separátory, purifikace, solvolýza, pyrolýzní olej

ÚVOD

Rostoucí nároky na snižování emisí v dopravě, ceny paliv a energií jsou hlavními činiteli odklonu od užívání klasických spalovacích motorů a přechodu na vozidla poháněná bateriemi. Moderní vysokoúčinné baterie jsou již široce využívány díky jejich vlastnostem, ke kterým patří nízká hmotnost, vysoká hustota energie, rychlé nabíjení a dlouhý životní cyklus. Vedle

přístrojů denní potřeby, jako jsou elektronická zařízení, jsou to také elektrická vozidla, případně plug-in hybridní automobily. V současné době jsou nejvíce využívány lithium-iontové baterie (LIB). S rostoucím počtem elektrických vozidel roste také počet LIB, které se dostaly na konec své životnosti; roční objem vyřazených LIB ze všech typů zařízení byl v roce 2023 okolo 360 000 tun [1].

Složení LIB

LIB jsou složeny z katody, anody, elektrolytu a separátoru, který plní roli rozhraní mezi katodou a anodou a zabraňuje zkratu, který by nastal po kontaktu elektrod [2]. Separátor tvoří porézní polymerní materiál, většinou polyethylen nebo polypropylen [3].

Recyklace baterií

Použité LIB jsou zdrojem celé škály kovů a organických látek, které mohou znamenat riziko kvůli jejich potenciální toxicitě, možné kontaminaci vodních zdrojů, nebo bioakumulaci ve tkáních organismů [4,5]. Z těchto důvodů je vyvíjena intenzivní výzkumná činnost zaměřená na recyklaci použitých baterií. Recyklační technologie pro LIB zahrnují čtyři hlavní procesy: mechanická separace, pyrometalurgie, hydrometalurgie a biologická úprava (bioloužení). Mechanická separace je počáteční přípravou materiálu k následným metalurgickým metodám a zahrnuje úvodní třídění individuálních částí baterie na frakce. Současné studie se zaměřují primárně na znovuvyužití kovových elementů (lithium, kobalt, hliník nebo měď) [6,7,8].

Menší pozornost je věnována plastové části baterie, kterou tvoří mj. separátor. Na rozdíl od plastového obalu baterie, kterou lze snadno podrobit mechanické recyklaci, je separátor v těsné blízkosti elektrod a elektrolytu, díky čemuž obsahuje vysoký obsah kovových i nekovových nečistot, které mají negativní dopad na recyklační proces [9]. V této práci je popsán optimalizovaný proces čištění dezintegrovaných separátorů, které jsou dále pyrolyzovány. Purifikace významně zvyšuje výtěžek pyrolýzního oleje z 8 % na 62 %, otevírá tedy cestu pro znovuvyužití separátorů.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiál: Použité baterie z elektrických vozidel a plug-in hybridů byly získány od firmy IBG Česko, s.r.o. ve formě modulů, ze kterých byly vyjmuty články a po vybití odstraněn elektrolyt. Moduly LIB byly nadrceny na dvouosém mlýnu (provedeno firmou Litech GmbH v Rakousku) na kusy o hraně cca 20 mm. Bateriová drť byla louhována v 2 M kyseliny citronové (1 kg drti/ 10 l kyseliny) při 40 °C po dobu 40 minut za stálého míchání v

termostatovaném reaktoru. Pevná nehomogenní směs po loužení představuje vstupní materiál pro níže uvedené experimenty. Všechny vzorky byly analyzovány metodami FTIR, STA, ICP-MS, GC-MS, ISE a elementární analýzou.

Způsob purifikace: Surová vstupní směs nadrcených separátorů byla loužena třístupňovým procesem pro odstranění nežádoucích příměsí. Prvním krokem bylo loužení v DMF (100 ml/10 g) při 60 °C po dobu 2 h. Směs byla poté zfiltrována a promyta horkým DMF a poté vodou. Druhý krok představoval loužení v 4M kyselině sírové (100 ml/10 g) v přítomnosti 10 % kyseliny askorbové jako redukčního činidla při 80 °C po dobu 2 h. Poté byla směs zfiltrována a promyta vodou do neutrálního pH. Třetí krok zahrnoval loužení v 10 % roztoku NaOH při 80 °C po dobu 1 h. Poté byla směs zfiltrována a promyta vodou do neutrálního pH. Na Obr. 1 je porovnání vzhledu surových a přečištěných separátorů.

Obrázek 1: Surové separátory (vlevo) a přečištěné separátory (vpravo)

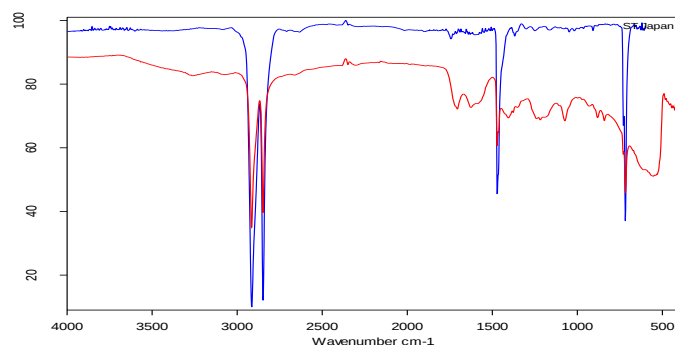


VÝSLEDKY A DISKUSE

Vstupní materiál

FTIR analýzou surových separátorů bylo zjištěno, že se jedná o polyethylen, STA analýza doplnila, že jde o vysokohustotní PE [10]. Obě analýzy také potvrdily příměs dalších polymerů – PET a polyvinylidendifluoridu [11]. Na Obr. 2 je FTIR spektrum vstupních separátorů.

Obrázek 2: FTIR spektrum vzorku (červená linie) a porovnání se standardem PE (modrá linie)



Intenzivní absorpce při vlnočtech 2920 a 2850, 1470 a 720 cm^{-1} potvrzuje přítomnost PE jako majoritní složky, vzhledem k existenci píků v oblasti 1170 a 880 cm^{-1} , které PE nepřísluší, je přepokládána i přítomnost malého množství PVDF. Tento polymer představuje zdroj fluoru v materiálu (dle výsledků analýzy ISE v koncentraci okolo 6 %) a během pyrolýzy pak může dojít k uvolňování fluorovodíku a následně korozi zařízení [12]. Před pyrolýzou je třeba PVDF i PET, jehož molekuly obsahují kyslík, účinně odstranit. Obsah kovů a jiných prvků je shrnut v Tab. 1.

Tabulka 1: Koncentrace vybraných prvků v surových separátorech (průměrné hodnoty)

ICP-MS analýza				Elementární analýza	
Surový separátor	c (g/kg)	Surový separátor	c (g/kg)	Surový separátor	%
Li	5,42	Mn	0,81	C	66
Na	1,50	Co	0,91	H	11
Al	48,8	Ni	1,89	N	<DL
P	20,9	Cu	2,31	S	<DL

Z původně naměřených hodnot dvou desítek prvků byly vybrány pouze ty analyty, které se vyskytují ve vyšších koncentracích. Z nich největší zastoupení ve vstupních vzorcích měl hliník a fosfor, ale vyšší hodnota byla zaznamenána i pro měď a lithium.

Optimalizace loužení pro odstranění příměsí

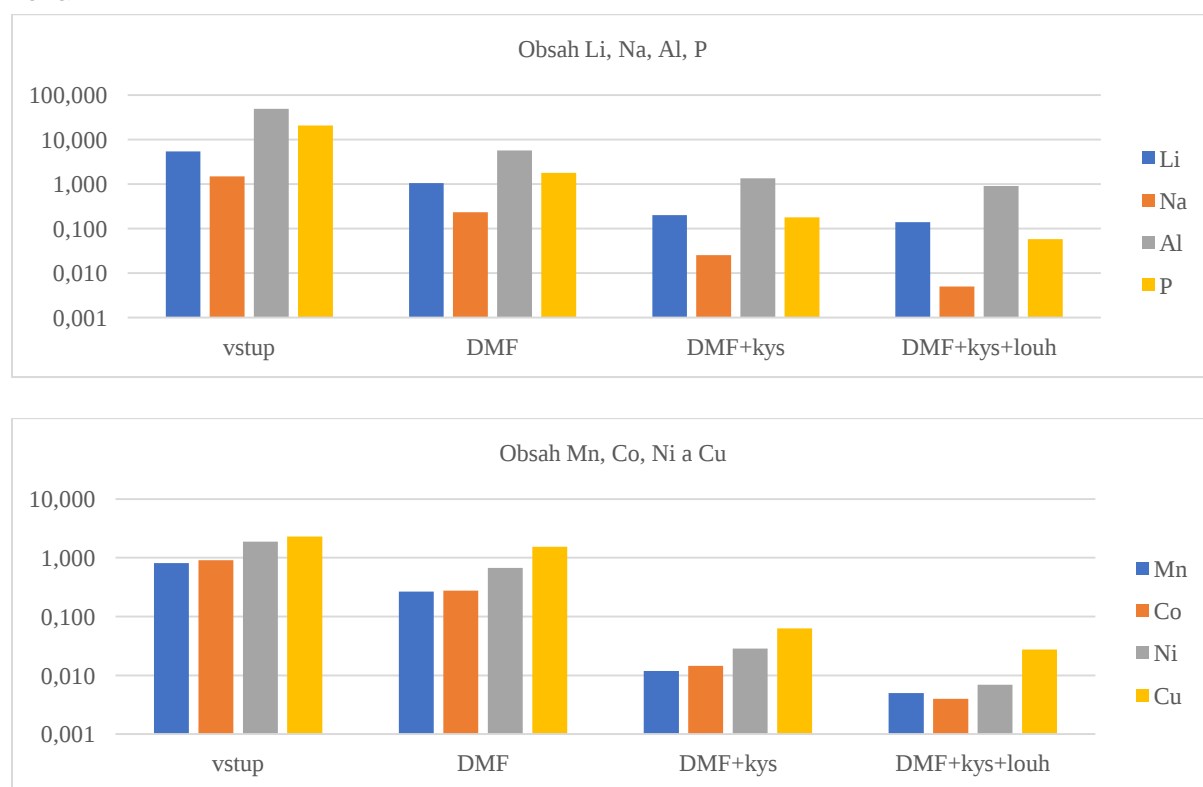
Surový vstupní materiál byl purifikován nejprve polárním organickým rozpouštědlem kvůli odstranění PVDF. Byly prováděny pokusy s DMF, DMAC, NMP a DMC; jako nejlepší rozpouštědlo se osvědčilo DMF, které nejen funguje jako rozpouštědlo pro PVDF, ale také dobře solvuje kovy [13]. Spolu s PVDF přešly do rozpouštědla také některé prvky, především fosfor, hliník, uhlík a sodík, které tvoří materiál elektrod. Dalším krokem bylo kyselé loužení a solvolýza. Byly porovnávány kyselina sírová a lučavka královská, zkoušeny různé koncentrace kyseliny sírové, jak s přidavkem redukčního činidla, tak bez něj. Nejlépe

dopadly pokusy s horkou 4M kyselinou sírovou a přidavkem kyseliny askorbové jako redukčního činidla, kdy se do kyseliny vyloužilo největší množství příměsí. Posledním krokem bylo loužení a solvolýza v bazickém prostředí pro odstranění zbytků hliníku a PET folií. Zvolená koncentrace louhu a teplota zahřívání reakční směsi již byla na našem pracovišti již dříve používaná pro rozpouštění textilních vláken, obsahujících PET.

Výsledky třístupňové purifikace

Obsah prvků v materiálu je shrnut v Obr. 3. Graf s logaritmickou stupnicí na ose Y srovnává obsah vybraných analytů ve vstupním materiálu a ve všech třech čistících stupních a vyplývá z něj, že obsah všech příměsí účinně klesá. Experimenty také potvrzují silnou solvataci většiny analytů pomocí DMF a odstranění většího podílu příměsí již během prvního čistícího kroku.

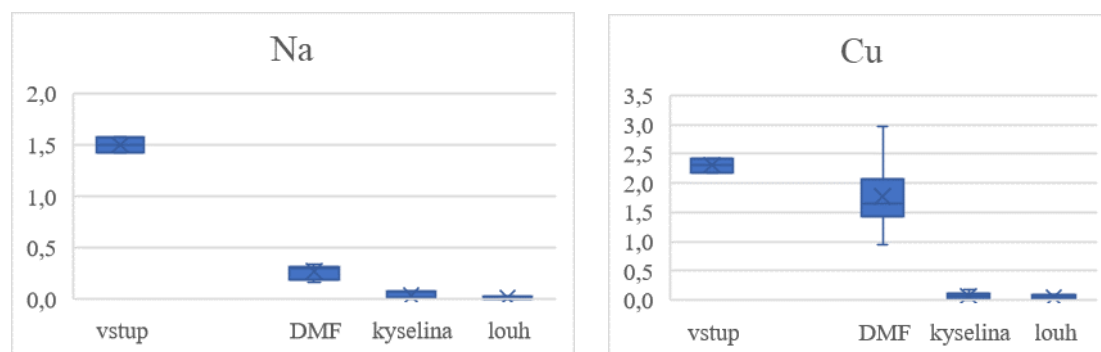
Obrázek 3: Obsah kovů ve vstupním separátoru a ve všech třech purifikačních krocích (hodnoty na ose y jsou koncentrace v g/kg)



V případě lithia došlo k vyloužení většího množství již při použití DMF, jak naznačuje graf na Obr. 3, po solvolýze v kyselině sírové koncentrace klesla na průměrnou hodnotu 0,22 g/kg. Po loužení v NaOH klesla koncentrace na průměrnou hodnotu 0,14 g/kg. Pro sodík byla rovněž účinná extrakce v DMF, kdy průměrná koncentrace sodíku ve vstupním vzorku klesla po tomto loužení téměř o 85 %. Solvolýza kyselinou poskytla podobné výsledky jako u lithia. U

fosforu a hliníku, se projevil stejný trend jako u předchozích analytů, kdy došlo opět k výraznému snížení koncentrace ve vzorku již po loužení v DMF. Toto chování však neplatí pro měď a částečně pro mangan, kobalt a nikl; přechod těchto prvků do DMF není tak významný jako u jiných prvků a stále relativně velký podíl zůstává v separátorech. Větší podíl těchto prvků je však odstraněn loužením v kyselém prostředí, po kterém jejich obsah v separátorech účinně klesá. Na Obr. 4 je vidět rozdíl v účinnosti odstraňování sodíku a mědi, zatímco sodík je velmi dobře vyloužen již do DMF, obsah mědi po úpravě v DMF příliš neklesá, měď přechází do rozpouštědla snadněji až v kyselém prostředí.

Obrázek 4: Rozdíl v účinnosti loužení sodíku a mědi (hodnoty na ose y jsou koncentrace v g/kg)



Pyrolýza

Jak purifikované, tak surové separátory byly podrobeny pyrolýze na poloprovozním zařízení pro termický rozklad látek TDU 2000® - LP-5.3 ENRESS. Toto zařízení je řešeno jako vsádková jednotka s objemem reaktoru max. 5 litrů, který je ohříván v muflové peci. Vsádka činila 150 g materiálu, maximální teplota v pyrolýzní komoře byla 480 °C a rychlost ohřevu byla 20 °C/min. Následně byl porovnáván výtěžek pyrolýzního oleje vzorků bez předešlé úpravy a vzorků po třístupňovém loužení a solvolýze. Jak ukazuje Tab. 2, vstupní surové separátory obsahují výrazně méně uhlíku a vodíku, což je způsobeno obsahem příměsí, které pak při pyrolýze snižují výtěžek kapalné frakce [14] na pouhých 8 %. Obecně se výtěžky pyrolýzního oleje v rozmezí teplot 400–500 °C u HDPE pohybují v rozmezí od 80 hm% a výše [15].

Tabulka 2: Obsah dusíku, uhlíku, vodíku a fluoru v separátorech

Prvek	% N	% C	% H	% F
surové separátory	-	65,6 ± 0,9	10,9 ± 0,1	6,37 ± 0,07
purifikované separátory	-	81,2 ± 0,8	13,8 ± 0,1	0,31 ± 0,01

Větší obsah uhlíku a vodíku v purifikovaných separátorech znamená menší koncentraci příměsí a vysvětluje tak větší výtěžek pyrolýzy, která dosahuje u přečištěných separátorů přes 60 %. Tab. 3 ukazuje srovnání výtěžků pyrolýzních produktů surových a čistých separátorů.

Tabulka 3: Porovnání výtěžků pyrolýzních produktů vstupních a přečištěných separátorů

pyrolýzní frakce	pevný podíl	pyrolýzní olej	plynná složka
surové separátory	62 %	8 %	30 %
purifikované separátory	18 %	62 %	20 %

Zatímco pyrolýzou nepřečištěných folií vzniká majoritně pevná frakce doplněná především plynným podílem a žádoucí kapalná frakce neposkytuje ani 10 hm. %, pyrolýzou čistých separátorů získáme většinově pyrolýzní olej, kdežto pevná i plynná frakce tvoří menší část produktů. Zvýšení kapalné frakce je důsledkem poklesu obsahu kovů v pyrolyzovaném materiálu; kovy působí jako inhibitor vzniku pyrolýzního oleje. Na Obr. 5 jsou fotografie pyrolýzních olejů surových a přečištěných separátorů.

Obrázek 5: Pyrolýzní olej surových (vlevo) a přečištěných separátorů (vpravo)



ZÁVĚR

Purifikace plastových separátorů z baterií elektrických vozidel a plug-in hybridů může mít velký význam pro znovuvyužití těchto plastů. Separátory získané z baterií jsou znečištěny obsahem látek z katody, anody, či elektrolytu. Tyto látky jsou jak polymerního charakteru (PET, PVDF, PP, aj.), tak jde o anorganické soli nebo samotné prvky. V práci je uveden způsob třístupňového čištění separátorů pomocí DMF, kyseliny sírové s redukčním činidlem a konečně pomocí alkalického prostředí. Byly sledovány analyty s největší koncentrací – Li, Na, Al, P, Mn, Co, Ni a Cu. Použitím optimalizovaných podmínek se podařilo vyčistit dostatečné množství separátorů pro pyrolýzní experimenty, obsah příměsí po třetím čisticím kroku je o několik řádů nižší než v surových separátorech. Purifikace významně zvyšuje

výtěžek žádoucího kapalného produktu pyrolýzy z 8 % procent u surových separátorů až na 62 % u přečištěných separátorů. Pyrolýzní olej má uplatnění v petrochemickém průmyslu, a představuje tak cestu pro zhodnocení použitých separátorů.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla vytvořena díky dílčímu projektu TN02000051/016 Repobat v rámci Projektu TN02000051 Národní centrum kompetence polymerních materiálů a technologií pro 21. století, který je spolufinancován se státní podporou Technologické agentury ČR v rámci Programu Národní centra kompetence.

LITERATURA

- [1] Tong Z, Wang M, Bai Z, Li H, Wang N: *ChemPhysMater*. 2025, **4**, 30.
- [2] Zhang J, Zhu X, Zhang T, Liu X, Cao XE, Shen J, Shan M, Yang H, Shu X, Xu G, Zhu M: *Chem. Eng. J.* 2024, **496**, 154031.
- [3] Weber CJ, Geiger S, Falusi S, Roth M: *AIP Conf. Proc.* 2014, **1597**, 66.
- [4] Martins LS, Guimarães LF, Botelho AB, Tenório JAS, Espinosa DCR: *J. Environ. Manage.* 2021, **295**, 113091.
- [5] Lander L, Cleaver T, Rajaeifar MA, Nguyen-Tien V, Elliott RJR, Heidrich O, Kendrick E, Edge JS, Offer G: *iScience*, 2021, **24**, 102787.
- [6] Zhao X, Li X, Gao Q, Li X, Wei G, Yan S, Zhu X, Ren Y: *Sep. Purif. Technol.* 2025, **359**, 130885.
- [7] Jiang Y, Chen X, Yan S, Oua J, Zhou T: *Green Chem.*, 2022, **24**, 5987.
- [8] Wang M, Tan Q, Liu L, Li J: *J.Clean. Prod.* 2021, **279**, 123612.
- [9] Zeng X, Li J, Singh N: *Crit. Rev Environ. Sci. Technol.* 2014, **44**, 1129.
- [10] D'Amelia RP, Gentile S, Nirode WF, Huang L: *World J. Chem. Educ.* 2016, **4**, 25.
- [11] Abdullah IY, Yahaya M, Jumali MHH, Shanshool HM: *AIP Conf. Proc.* 2014, **1614**, 147.
- [12] Liu W, Zhong X, Han J, Qin W, Liu T, Zhao C, Chang Z: *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, **7**, 1289.
- [13] Zhou X, He W, Li G, Zhang X, Huang W, Zhu S: *2010 4th ICBBE*, 2010, 1.
- [14] Zheng K, Wu Y, Hu Y, Wang S, Jiao X, Zhu J, Sun Y, Xie Y: *Chem. Soc. Rev.* 2023, **52**, 8.
- [15] Jahirul MI, Rasul MG, Schaller D, Khan MMK, Hasan MM, Hazrat MA: *Energy Convers. Manage.* 2022, **258**, 115451.