

Ф. Цюпко, І. Полюжин, В. Срібний, М. Ларук, Й. Ятчишин (Львів, УКРАЇНА)

УТИЛІЗАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЛІТІЄВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Національний університет «Львівська політехніка»,

79013, м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, електронна пошта: ihor.p.poliuzhyn@lpnu.ua

Дослідження та промислова реалізація технологій утилізації відпрацьованих літєвих хімічних джерел струму (ХДС) є актуальними [1-5]. На початку 1990-х літій-іонні батареї (ЛІБ) вважалися найбільш перспективними джерелами енергії для мобільних пристроїв. На сьогодні (ЛІБ) повністю замінили NiCd та NiMH (метал-гідридні) батареї в мобільних телефонах, оскільки у порівнянні з іншими типами акумуляторних батарей вони мають такі принципові переваги: висока робоча напруга, висока питома енергія і тривалий термін служби. Повідомляється Bloomberg New Energy Finance [6], що ціна електроенергії, де задіяні ЛІБ, зменшилася на 73 % за шість років з 2010 р. і в 2016 році ціна однієї кіловат-години складала \$273.

За основними галузями застосування ЛІБ поділяються на батареї для: 1) комунікаційних пристроїв; 2) зберігання енергії (сонячні електростанції); 3) джерела високої електричної потужності (електромобілі, електровелосипеди). Відомо [1], що матеріал позитивного електрода ЛІБ є основним компонентом, ціна якого складає 40 % вартості усієї батареї і якість якого визначає експлуатаційну ефективність ЛІБ. Класифікація за матеріалом позитивного електроду виділяє такі типи ЛІБ: літій-кобальт оксидні (LiCoO_2); літій-залізо фосфатні (LiFePO_4); літій-марганець оксидні (LiMn_2O_4); літій-нікель оксидні (LiNiO_2) та інші, зокрема, наприклад, такий трьох компонентний оксидний матеріал, як $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$.

На виробництво ХДС витрачається більше 25 % літію в структурі світового споживання цього елемента. Середній склад літєвих ХДС є таким [3]: графіт -14 %; мідні деталі – 21 %; розчин електроліту – 10 %; пластик – 8 %; $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ – 18,5 %. Постійно зростаюче використання ЛІБ призводить до збільшення брухту цих батарей, який необхідно утилізувати, враховуючи екологічну і економічну доцільність. Ідеально утилізація за схемою замкнутого циклу повинна дозволяти матеріальну рециркуляцію для виробництва нових батарей. ЛІБ містять велику кількість цінних металів, таких як літій, кобальт, нікель, марганець, мідь, алюміній і залізо. Законодавство Європейського Союзу стосовно ХДС ґрунтується на кількох директивах (EC Directive 91/157/EEC, 2006/66/EC, 2008/103/EC) і зокрема згідно базового документу [7] термін рециклінг акумуляторних батарей означає "обробку відходів батарей та акумуляторів для виробництва продуктів, які можуть бути використані безпосередньо у виробництві батарей або в інших застосуваннях чи процесах". Цими документами встановлено, що держави-члени ЄС зобов'язані досягти мінімального рівня збирання для використаних батарей та акумуляторів 25% до 2012 року та 45% до 2016 року. Крім цього процеси переробки ЛІБ повинні досягти мінімальної ефективності переробки 50% за масою. Відомі компанії світу, які займаються утилізацією літєвих ХДС в Північній Америці: 1) Toxco – переробка; 2) Rechargeable Battery Recycling Corporation (RBRC) – збір сировини; в Європі 3) Unicore (Бельгія); в Азії (Японія) 4) Sony; 5) Sumitomo Metal та інші.

В даній роботі за інформаційними матеріалами розглянуто технології утилізації літєвих хімічних джерел струму та проблеми, які при цьому виникають. Зокрема конструктивна та хімічна різноманітність сировини висуває певні вимоги до її підготовки перед утилізацією. Різні технологічні способи відрізняються ефективністю рециркулювання матеріалів та енергії. Економіка технологічних процесів суттєво залежить від початкової сировини. Розглянемо три компанії, які фактично надають достатньо інформації, що може бути корисною у представленому порівнянні технологій утилізації ЛІБ, а саме: 1) Umicore (<http://www.umicore.com/en/>) - процес Val'Eas; 2) Retriev Technologies - процес Toxco (<http://www.toxco.com/>); 3) OnTo - процес Eco-Bat (<http://ecobatgroup.com/ecobat/rp/>)

Umicore - це європейська компанія, яка переробляє всі типи використаних ХДС. Ця компанія збирає відпрацьовані ХДС і відправляє їх на свій завод в Hofors, (Швеція). Зібраний матеріал подають у плавильну піч без попередньої обробки. Органічні компоненти, які є в батареях (пластмаси, розчинники електроліту і вугільні електроди), згоряють. Процес Val'Eas спрямований на вилучення кобальту і нікелю і це не тільки економить близько 70% енергії, яка є необхідною для їх первинного виробництва металів із сульфідних руд, а також дозволяє уникнути значних викидів SO₂, які утворюються при первинному виробництві. Літій та алюміній у процесі Val'Eas з плавильного цеху в даний час йдуть в шлак. Газові викиди плавильного цеху піддаються впливу високих температур, щоб уникнути викидів в повітря небезпечних органічних сполук таких, як фурани і діоксини. Частина органічного матеріалу використовується як паливо для отримання тепла, а вуглець служить для відновлення деяких з металів у плавильній печі. Компанія Umicore стверджує, що рівень утилізації матеріалів з відпрацьованих літєвих-іонних ХДС досягає 93%, зокрема з них на окремі складові припадає: метали - 69%, для енергії з вуглецю - 10% та пластмас 14 %. Однак для процесу Val'Eas показник утилізації до високо вартісних матеріалів стосовно ЛІБ є набагато нижчим.

Процес Toxco (компанія Retriev Technologies) має такі стадії, які відображає принципова схема, що приведена на рис.1: 1) з міркувань безпеки автомобільний акумуляторний пакет розряджають; 2) вилучення пропіленгліколю, який знаходився в охолоджуючих трубках; 3) електронні схеми для керування роботою цього акумуляторного пакету знімають і перевіряють на можливість повторного використання; 4) відокремлення мідних провідників і деяких частин, які містять інші метали для подальшої переробки; 5) якщо необхідно, тоді ці батареї обробляються згідно криогенного процесу - тобто вони охолоджуються до приблизно мінус 200 °C і літій, хоча зазвичай реакційно вибухонебезпечний при кімнатній температурі, поводить себе майже інертно при цій низькій температурі; 6) акумулятори потім безпечно механічно подрібнюються і далі проводиться розділення матеріалів. Отримується три продукти: 1) пластик; 2) суміш металів, яка дає товарні метали такі, як кобальт, алюміній, нікель, мідь; 3) кобальт в осаді після фільтрування, який можна повторно використовувати при створенні покриттів. До фільтрату додають карбонат натрію для осадження карбонату літію.

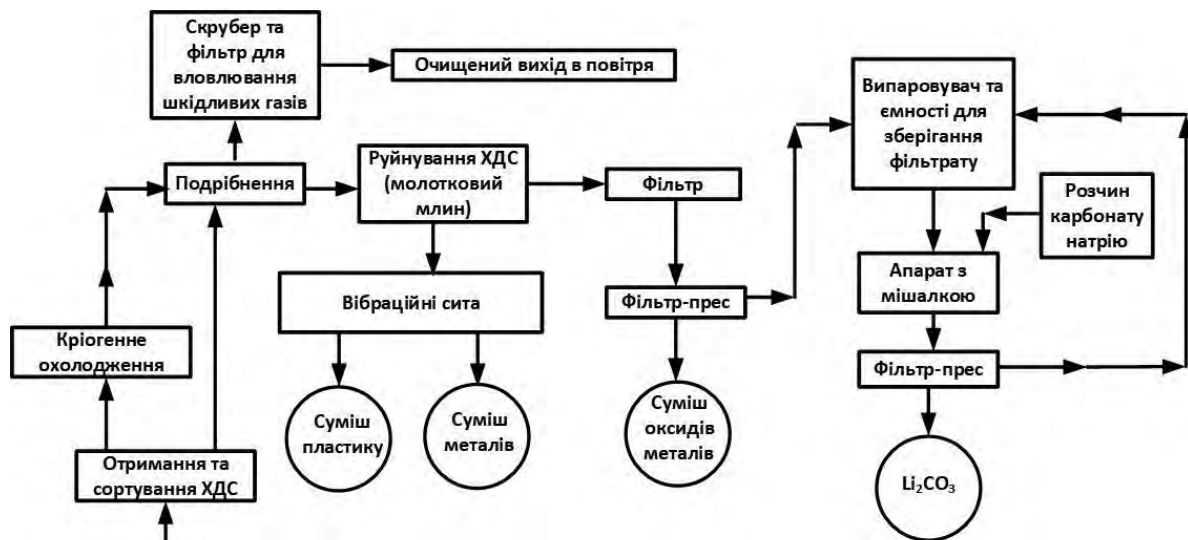


Рис. 1. Принципова схема процесу Toxco для утилізації використаних ЛІБ

Оскільки процес Toxco складається в основному з механічних та хімічних стадій, тому викиди в атмосферу є зведені до мінімуму, а також використання енергії є низьким при відсутності високотемпературної обробки. В процесі Toxco 60% матеріалів автомобільного пакету ЛІБ утилізується з подальшим рециклінгом, а 10% можуть бути використані повторно, зокрема електронні схеми для керування. Пластик, що складає близько 25% від маси такого акумуляторного пакету, вивозиться на початковому етапі для складування, і пластик, очевидно, доцільно утилізувати тоді, коли його кількість буде достатньою для рентабельної переробки цього пластику.

Процес Eco-Bat (компанія OnTo) збирання нових функціональних літій-іонних елементів (батареї) з відпрацьованих ХДС на основі принципу «один тип батарей за один раз». Можуть бути повторно використані: розчинник електроліту і солі, вугільний анод і літєва сіль з катодного матеріалу. Для компенсації втрат солі літію необхідним є деяка додаткова кількість карбонату літію для повторного покриття катодного матеріалу. Сепаратор не може бути повторно використаний, оскільки неможливо при обробці отримати його в правильній фізичній конфігурації, однак рециркулювання матеріалу сепаратора є можливим. Металеві деталі вилучаються з ХДС для переробки. Контейнери для пакету ХДС потенційно можуть бути повторно використані, це залежить від конфігурації цих контейнерів. Процес Eco-Bat - це приклад принципу «розроблено для рециркулювання» - тут фактично реалізовано термін «повторне використання», однак цей процес є працевитратним і призначений для малих обсягів переробки.

Огляд [4] дає характеристику промислових варіантів та нових розробок для утилізації різних видів ХДС станом до 2002 року і відзначає, що для утилізації ЛІБ застосовується процес Toxco, принципова схема якого коротко описана вище.

В роботі [5] за 2012 рік розроблено рециклінг матеріалів при утилізації ЛІБ, який ґрунтується на послідовному використанні піро- та гідро- металургійних процесів. Запропоновано [5] таку послідовність технологічних стадій для утилізації ЛІБ: 1) відокремлення електронних компонентів керування та пластику з використаних ЛІБ; 2) термічна обробка брухту ЛІБ при температурі 250°C і випаровування леткого

органічного електроліту з отриманням конденсату, основними компонентами якого були етилметилкарбонат (70 %) і етиленкарбонат (10 %); 3) подрібнення брухту ЛІБ (млин та дезінтегратор); 4) класифікація подрібненого матеріалу за розміром частинок з використанням сит, магнітного барабанного сепаратора та повітряної сепарації і отримується фракція, що містить залізо, нікель та алюміній, електродна фольга та фракція дрібних частинок. 5) фракція дрібних частинок, яка містить майже весь кобальт та літій у формі оксидів, а також графіт, агломерується до палет з допомогою меляси, як зв'язуючого агента; 6) гранули, які містять 30 % кобальту та 3 % літію та 30 % графіту, обробляють в обертовій печі при 800 °С і при цьому вміст графіту зменшується до 15 %; 7) пірометалургійний процес при 1500-1800°С з отриманням кобальтового сплаву та концентрату літію; 8) концентрат літію (шлак печі та димовий пил з фільтрів), обробляють гідрометалургійно у послідовності: розчинення в сульфатній кислоті та осадженням карбонату літію з допомогою розчину соди і при цьому утворюється сульфат натрію, який знаходиться у фільтраті. Важливим є те, що згідно [5] димовий пил з промислової установки має вміст літію біля 20 %, у той час як шлак містить тільки 1,4 % літію, а початковий вміст літію в електроді складає 3,9 %. Отже з метою належної утилізації літію необхідно встановлювати відповідні фільтри для вловлювання пилу з димових газів пірометалургійної стадії. Відзначається [5], що економічна ефективність утилізації ЛІБ суттєво залежить від ціни кобальту при мінімальній утилізації брухту ЛІБ обсягом 1000 тонн/рік.

Література

1. *Reuse and recycling of lithium-ion power batteries / Guangjin Zhao (Laboratory of Grid Waste Treatment and Resource Recycle Technology, State Grid Corporation of China). - Singapore; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2017.– 414 pages.*
2. *Review of Recycling Technologies for Spent Lithium-ion Batteries / Li Li, Feng Wu (Beijing Institute of Technology) - 7-th US-China Electric Vehicles and Battery Technology Workshop, April 4-5, 2013*
3. *Paper No. 11-3891. Life-Cycle Analysis for Lithium-Ion Battery Production and Recycling. / Linda Haines, John Sullivan, Andrew Burnham (Center for Transportation Research) and Ilias Belharouak (Chemical and Engineering Sciences Division), Argonne National Laboratory (Argonne, Illinois, USA, <http://www.anl.gov/>) - Submitted August 1, 2010 for presentation at and inclusion in the compact disc of the 90-th Annual Meeting of the Transportation Research Board Washington, D.C. January 2011*
4. *An overview on the current processes for the recycling of batteries / Denise Croce Romano Espinosa, Andréa Moura Bernardes, Jorge Alberto Soares Tenório. - Journal of Power Sources. – Vol.135 (2004) P.311–319.*
5. *Development of a recycling process for Li-ion batteries / Georgi-Maschler T., Friedrich B., Weyhe R., Heegn H., Rutz M. - Journal of Power Sources. – Vol. 207 (2012). -P.173– 182.*
6. *Curry Claire. Lithium-ion Battery Costs and Market / Squeezed margins seek technology improvements & new business models (July 5, 2017) - Bloomberg New Energy Finance - <https://data.bloomberglp.com/bnef/sites/14/2017/07/BNEF-Lithium-ion-battery-costs-and-market.pdf>*
7. *EC Directive 91/157/EEC: Council Directive of 18 March 1991 on batteries and accumulators containing certain dangerous substances (91/157/EEC).*