

Értékes fémek kinyerése a Li-ion akkumulátorok hulladékából

Extraction of valuable metals from the waste of Li-ion batteries

ILLÉS ISTVÁN BALÁZS

doktorandusz

DR. KÉKESI TAMÁS

egyetemi tanár

Miskolci Egyetem, Anyag- és Vegyészmérnöki Kar, Metallurgiai Intézet

A Li-ion akkumulátorok (LIB) elterjedése, a várható hulladéktömeg nagysága indokolja a feldolgozási módszerek vizsgálatát és fejlesztését. Ehhez ismerni kell a fontosabb akkumulátortípusok szerkezetét és értékes összetevőit. Attekintve az alapvető piro- és hidrometallurgiai eljárások fő jellemzőit, érdemesnek láttunk laboratóriumi kísérleteket végezni a kloridos rendszerek alapján. A jelenleg preferált és perspektivikus LCO, illetve NMC811 katódanyagok mellett a hagyományos LFP-típusú hulladék akkumulátort sem zártuk ki a hidrometallurgiai kezelésre előkészített black mass mintákból. A sósavas kioldás hatékonynak bizonyult, valamint a kloridos közeg előnyösnek mutatkozott az anioncserés kromatográfiával kialakított fő elválasztási művelet során. Ezt kombinálva oxidatív precipitációs módszerrel is lehetett mind a Co, Ni és a Mn komponenseket is tiszta hidroxid/oxid alakban külön kinyerni. Az elektrolitikus fémkinyerés a kloridos oldatból szintén ígéretes lehetőségnek mutatkozott a laboratóriumi kísérletek alapján.

The production and use of the Li-ion batteries is growing rapidly, entailing a future surge of the related scrap mass. It justifies the investigation and development of their processing, enabling the recovery of the valuable metals and avoiding the environmental hazards. The special features (long life, high number of efficient cycling, fast charging, high energy density, stable voltage) of the most developed types guarantee their bright future in such important applications as consumer electronics and electric vehicles. Depending on the actual type, the cathode material usually contains critical – thus highly valuable – metals, like Co, Ni, and Li. The carrier of these materials, the Cu and the Al current collector foils are also of economic interest to be recovered. The best performing batteries are based on the more expensive common transition metals, whose primary supply is limited. Thus recycling is getting a key issue in achieving the ambitious plans of electrification.

Hydrometallurgical processing of the black mass, containing the active electrode materials and obtained by physical separation of the shredded and ground scrap, offers the recovery of the valuable metals either in compound or elemental states. The fine black mass powder of mixed vehicle Li-ion batteries may contain 4–22% Co, 10–18% Ni, 0.5–15% Mn, and 3.5–4% Li in the complex Li-transition metals oxide cathode material, beside 1–2% Al and Cu as residues of the metal foils, also a few per cent of Fe and 20–30% graphite from the anode. The latter is inert in the aqueous processing and can be easily separated as a by-product. In order to recycle the valuable transition metals (Ni, Co, and Mn) for producing new cathode materials, it is also possible to adjust the final steps of the hydrometallurgical procedure to obtain just the required composition of the mixed hydroxides or oxides of these metals. Due to less stringent economic and environmental conditions, the recovery of Li from the cathode material is not common yet, although it is also possible by a multi-step hydrometallurgical scheme, in either the carbonate or the hydroxide forms, however it requires more energy input.

The hydrometallurgical procedure starts with leaching in usually sulphuric acid of moderate concentrations, requiring the addition of a mild reducing agent to bring the higher oxidation states of the transition metals to the soluble divalent state. According to our laboratory results, however, hydrochloric acid can be an even more efficient lixiviant and the contained chloride ions act as reducing agents. However, it also implies the use of more expensive structural materials. An important further advantage of the chloride solution is the possibility of controlled complex formation, which can convert the targeted metals into anionic species to be sorbed by strongly basic anion-exchange resins. Such a scheme has been developed in our laboratory to produce a pure Co-chloride solution, while Ni and Mn are released from the anion-exchange column during the loading and the first rinsing steps. Cobalt can be precipitated as a pure hydroxide compound from the eluate, while Mn and Ni are separately obtained as oxide and hydroxide products in a subsequent oxidative precipitation treatment. After re-dissolution, pure electrolytes can be produced from these precipitated compounds for depositing metals, as alternative products, by cathodic reduction, also optimised in our laboratory.

1. Bevezetés

A modern elektronikai eszközök és hordozható kisgépek erőforrásként már általánossá vált a japán Sony cég által 1991-ben a kereskedelmi forgalomba bevezetett Li-ion akkumulátor (LIB) [1]. Ez viszonylag kis tömegben jelentős kapacitást és elektromos energiát sűrítve tud áramot szolgáltatni. Azonban a közlekedésben és a stacioner energiátárolásban is egyre nagyobb szerepet kapnak a nagyobb teljesítményű és nagy tömegű akkumulátorok. Az Európai Unió 2006/66/EC direktívája az akkumulátortechnológia fejlesztését stratégiai jelentőségüként emeli ki a tiszta energiafelhasználás tekintetében. A Li-ion akkumulátorok jövőjét több kedvező tulajdonságuk adja, mint például a jó töltésmegtartó képesség, a „gyors újratöltés” lehetősége, nagy töltés- és energiasűrűség, széles hőmérsékleti tartományban biztosított működés és a viszonylag stabil kisütési feszültség. Ilyen tulajdonságokat eltérő mértékben biztosítva, különböző katódanyagokkal jelzett LIB-típusok is kialakultak. A kiváló használati jellemzőkhöz drága nyersanyagok is tartoznak. A gyártás és felhasználás gyorsan növekvő üteme nyomán várható a LIB-hulladéktömeg nagyarányú növekedése, ami a feldolgozási technológiák fejlesztését igényli. Az értékes fémtartalom valamilyen formában történő kinyerésének a környezetvédelem szempontjából is nagy a jelentősége. Az aktív katódanyagban kritikus és nagy értékű átmenetifémek is szerepet kapnak a lítium mellett, míg az aktív anódanyag csak korbont tartalmaz. A Li-ion akkumulátorok működését, valamint az egységek minél egyenletesebb állapotát az elektronikus felügyelőrendszernek kell biztosítania. Továbbá a LIB-hulladék sajátossága a kibontásnál fellépő heves hőfejlődéssel és gázképződéssel is járó reakciók lehetősége, ami védőburkolatot is megkövetel. Az összetett modulokból, vagy a még nagyobb telepekből álló hulladékok csak szigorú feltételek betartásával kezelhetők. A feldolgozás során már az első mechanikai lépések után elkülöníthetők a burkoló fémes és polimer anyagok. Ezek értéke nem

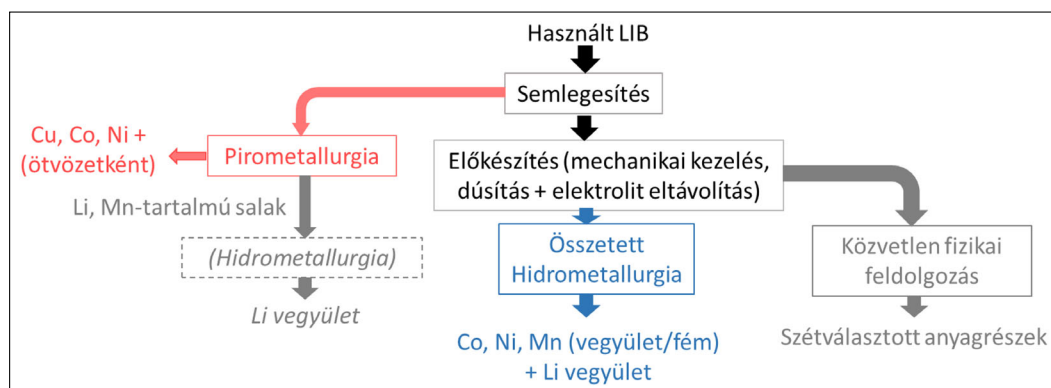
jelentősebb gazdasági tényezőt, azonban környezetvédelmi okokból is kezelendők.

Az aktív katódanyag értékes alkotóit a bontást és aprítást is jelentő mechanikai feltárással kell a metallurgiai műveletek reagensei számára hozzáférhetővé tenni. A LiB-cellák felnyitásával járó hő- és gázfejlesztő reakciókból adódó veszélyeket nedves, illetve száraz közegű ártalmatlanító technikákkal lehet elkerülni [2]. A nedves közeg sóoldatokat jelent, míg a száraz módszer védőgázokkal hígított nyugvó, vagy áramoltatott atmoszférát, illetve vákuumot alkalmazhat. A bontás után jelentős nehézséget jelent a szerves alapú elektrolit eltávolítása akár emelt hőmérsékletű illósítók, akár hideg kioldó módszerekkel. A LIB-hulladék feldolgozására három különböző megközelítés is lehetséges, amelyeket az 1. ábra mutat vázlatosan:

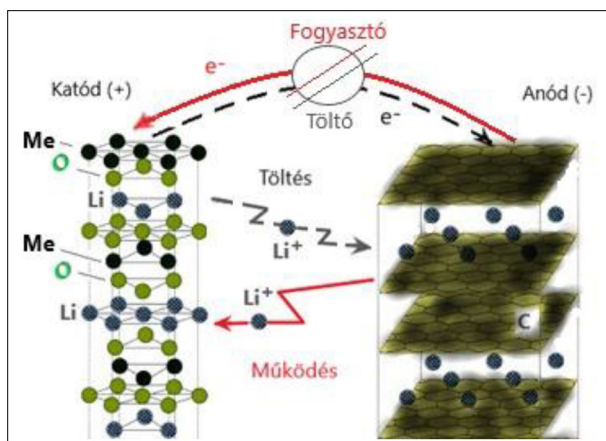
A meglévő primer színesfémkohászati üzemek képesek fogadni LIB-hulladékot is, azonban az értékes alkotók jelentős része (pl. a Li és a Mn) elsalakul, valamint ez a módszer mérgező gázok emissziójával és nagy energiafogyasztással jár. Így a többlépcsős hidrometallurgiai kinyerést alkalmazó középső vonal fejlesztésén dolgoznak, ami az értékes fémeket tiszta állapotban, elemi vagy vegyület formában képes előállítani. A harmadik irányzat csupán a LIB szerkezeti alkotóinak az újrahasznosítását célozza. A hulladékfeldolgozás gazdaságosságához nemcsak a fémtartalom értéke, hanem a környezetvédelmi ösztönzési rendszer is hozzájárulhat. A hulladékfeldolgozási technológiák kialakításánál alapvető a LIB értékes alkotóinak az ismerete.

2. A lítium-ion akkumulátorok működése és fő alkotói

Már az első kereskedelmi Li-ion akkumulátorokban [1] a kiemelkedő jelentőségűvé vált LiCoO_2 -összetételű (LCO) katódanyag szerepelt. Később azonban a kritikus elemként számon tartott és drága kobaltot más átmeneti fémekkel is igyekeztek részben helyettesíteni. Egy külön esetet jelent a LiFePO_4 -típusú – kisebb energiájú és feszültségű – katódanyag, ami a

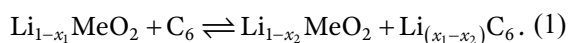


1. ábra. A használt Li-ion akkumulátorok feldolgozási lehetőségei és termékei



2. ábra. Egy modern (LiMeO₂) katódanyaggal működő LIB-ciklusai

tartóssága mellett az olcsósága miatt kedvelt, főleg a kínai gyártóknál. Bármelyik típus esetében is, a réteges szerkezetű grafit anódon a feltöltéssel kialakított Li_xC₆ interkalált szerkezet a kisütéskor x elektronnak a külső áramkörön keresztül hasznosítható leadásával x Li⁺-iont bocsát az elektrolitba. A feltöltve magasabb oxidált állapotú átmenetifémet (Me) tartalmazó – réteges szerkezetű – katódanyag pedig kisütéskor x elektront felvéve Li⁺-ionokat épít magába interkalálódva az elektrolitból, amivel újra alapállapotba jut. Így az akkumulátor ciklusait az alábbi reverzibilis bruttó folyamat jellemezi a standard (LiMeO₂) katódanyagok esetében:



Ezt szemlélteti vázlatosan a 2. ábra.

Az elektroliton keresztül csak az egyik vagy a másik elektród interkalációs kötéseiből szabadabbá váló lítiumionok mozognak, míg az elektronok a külső áramvezetéken követik ezt a mozgást. A két elektród fizikai érintkezését, vagyis a hirtelen hőfejlődés és kisebb robbanás veszélyével is járó rövidzárlatot egy mikropórusos polimer membrán gátolja meg, amin keresztül az elektrolitban oldott Li⁺-ionok szabadon áramolhatnak. A katód komplex oxid anyagában az értékes átmenetifém általában Co, Ni, vagy Mn, ami az akkumulátor állapotától függő arányban oszlik meg a különböző oxidációs számokkal jellemezhető állapotai között. Például a tiszta LiCoO₂ alapállapotú anyagban a +3 oxidációs számú kobalt arányos része (mint általában az átmenetifém alkotó) a töltéskor +4 oxidációs számú peroxid vegyületté alakul, kisütéskor ez a folyamat megfordul. A folyamatokban kémiailag átalakuló finomszemcsés rétegeket szerves kötőanyag rögzíti a fémes áramkollektor fóliákhoz. A zárt és belül is ép cella nem jelent veszélyt, de a tűzveszélyes és illékony szerves elektrolit, valamint az abban oldott – fluortartalmú – lítiumsók veszélyes anyagnak számítanak [3].

A LIB-hulladék értékét a katódanyag határozza meg. A jellemző felhasználások fő szempontjai szerint, az alábbi összetételű katódok terjedtek el hagyományosan:

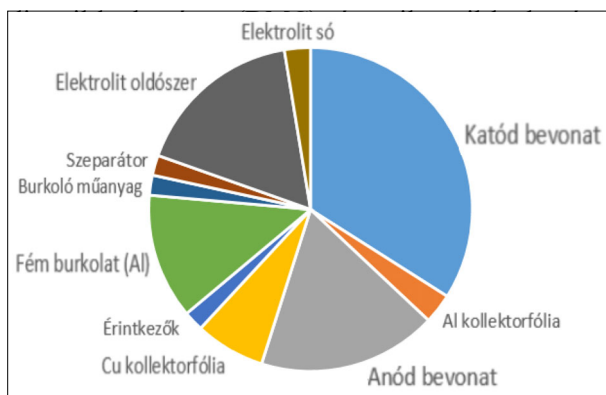
- LiCoO₂ (LCO),
- LiFePO₄ (LFP)

illetve, újabban egyre inkább:

- Li(Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1})O₂ (NMC811) és a
- Li(Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05})O₂ (NCA).

Utóbbi két fejlettebb típusnak ~15%-kal nagyobb, az LFP-nek pedig ~15%-kal kisebb a fajlagos kapacitása, mint a standard LCO-nak. Az NMC811 jelenti az autóipar számára a legjobb perspektívát, hiszen olcsóbb katódösszetétel és biztonságosabb működés mellett kínál jó teljesítményt. Az NCA-típus kevésbé biztonságos, az élettartama is korlátozottabb, de fejlesztés alatt áll. A feldolgozás szempontjából az NMC-típussal együtt kezelhető.

Az aktív katódanyag 30–40%-át teszi ki általában a különböző típusú akkumulátorok burkolaton belüli tömegének. A jelenleg legkedvezőbbnek tartott NMC811-típusú aktív katódanyag átmenetifém (Ni+Co+Mn) összetevői közel 60%-át adják a tömegének és értékének is, míg a Li azonos kémiai mennyiséget és kb. 10%-os értékhányadot képvisel. Ezért a LIB-hulladék feldolgozását motiváló cél jelenleg csak az aktív katódanyag értékes átmenetifém tartalmának a valamilyen formában történő kinyerése. Ugyanakkor a globális Li-felhasználás háromnegyed részét képviseli a LIB-gyártás. A földkéreg még bőséges Li-készletei azonban erősen fogynak, így a Li kinyerése (hidroxid, vagy karbonát vegyület formában) szintén cél lesz a LiB-hulladékfeldolgozás során. A katódanyag tartalmaz még vezető adalékként kormot és az agresszív körülményeknek is ellenálló szerves (polivinilidén difluorid, azaz PVDF) kötőanyagot is, ami a finomszemcsés keveréket – 0,1 mm vastag – rétegben egy Al áramkollektor-fóliára rögzíti. Ezek a segédanyagok előbb fizikai, majd a maradványuk kémiai elválasztó lépésekkel elkülöníthetők. Ugyanilyen szerepet tölt be az anódanyagot hordozó Cu-fólia. Ezek a század milliméter vastagságú fémfóliák is hordoznak értéket. Az anódanyag a grafit mellett kisebb mennyiségben tartalmaz még adalékokat, pl. sztirol-butadién gumit, Na-karboximetil-cellulózt is. Az elektródok közvetlen érintkezését, a rövidzárlat kialakulását szeparátor fólia gátolja meg. Ez egy poli-etilénből, vagy polipropilénből készített mikropórusos anyag. Mivel az elektródok közötti nagy potenciálkülönbség a vizes rendszert kizárja, az ionvezető elektrolit alapját – nagy dielektromos állandójú és a Li-sókat is oldó etilén – vagy propilén-karbonátot (EC, illetve PC), amihez a viszkozitás csökkentésére

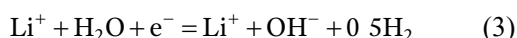
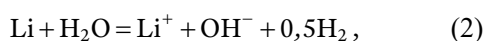


3. ábra. Bruttó anyagmérleg-diagram egy elektromos járműben használt modern alumíniumházas NMC (Samsung SDI, 94 Ah/3,7 V, 2 kg) típusú cella alkotóira

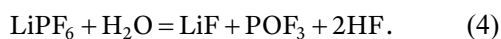
3. Az értékes fémtartalom kinyerése

Kifejezetten tűzveszélyes és mérgező anyagként kezelendő a szerves elektrolit. Ennek az eltávolítása a felnyitott akkumulátorok belsejéből alapvető feltétele a fémtartalom ezt követő kinyerésének. A nyersanyag fémkinyerést zavaró komponenseinek az eltávolítására alkalmazható a pirolízis. A kb. 600 °C-ra hevítéssel a cellák deaktiválódnak, a szerves alkotók (elektrolit, szeparator, kötőanyag) roncsolódnak, illetve elégnak, azonban a fluoridos sóból és a kötőanyagból HF-gáz keletkezik. A gáztisztításból mérgező por származik, ami nehezen helyezhető el. Ezt követően a mechanikai lépésekkel az Al és a Cu fémes alkotók elválaszthatók és a hidrometallurgiai feldolgozásra alkalmas finomszemcsés black mass állítható elő.

Alternatívjaként a még töltést is hordozó LIB-hulladék víz alatt shredderezhető. Így elkerülhető a termikus eljárásoknál hátrányos CO₂-emisszió, de a képződő szennyvíz kezelése jelentős teher. Az ilyen kezelés az esetleges túltöltéssel képződött fémes Li és a még töltéssel rendelkező anódban interkalált Li⁺-ionok miatt exoterm reakciókkal is jár:



A fluoridtartalmú vezetősóból pedig HF keletkezik:



Ez Ca-hidroxid bekeverésével semlegesíthető, ami CaF₂ csapadék keletkezésével jár. Az így kapott black mass azonban még részben aktív, valamint a CaF₂-szennyezés zavarja a hidrometallurgiai feldolgozást. Továbbá a black mass szárítása gáztisztítást is igényel.

A német Duesenfeld-eljárás [5] viszont a LIB-hulladékot inert atmoszférában shredderzi, miközben az anyag biztonságos módon passzívulódik. Vákuumos, vagy védőgázos szárítással a szerves elektrolit tisztán kinyerhető kondenzáltatva, és elkerülhető a káros emisszió. Az aprított száraz anyag osztályozásával az Al- és Cu-kollektor, illetve a szeparator fóliadarabok, valamint a finomszemcsés black mass mechanikai osztályozással elkülöníthető. Utóbbiból hidrometallurgiai módszerekkel szelektíven kinyerhetők az értékes fémek.

A szerves elektrolit kioldására – noha még a nagyüzemi megoldás nem ismert – alkalmazható folyékony, illetve szuperkritikus CO₂-oldószer is nagy nyomáson. A LiPF₆ vezető só alkotó is oldható a folyékony CO₂-közeggel, de ennek érdekében egyéb oldószer (dietyl-karbonát és propilén-karbonát) adalékot is kell adni [6]. Az értékes fémeket tartalmazó aktív katódanyagot – valamint az anódanyagot – a kollektorfóliákról a PVDF kötőanyag szerves (N-metil-pirrolidon – NMP) vegyszeres oldása, illetve termikus roncsolása szabadítja fel.

3.1. Anyagelőkészítés az értékes fémek kinyerésére

A metallurgiai kezelés előtt fontos a szerves alkotóktól megszabadított és őrölt anyag szemcseméret szerinti osztályozása. Így finom porként megjelenik a black mass, ami feldúsítva tartalmazza a katódeértékes LiMeO₂ és az anód grafitbevonó anyagait. Ez képezi az értékes alkotók kémiai metallurgiai kinyerésének a nyersanyagát. A finomszemcsés black mass frakcióba is bekerülő fémes (Cu, Al és Fe) szennyeződések a lehető legkisebb szintre igyekeznek a fizikai előkészítéssel lezoritani, egyben az így kinyert fémes Cu és Al értékesíthető melléktermék. A black mass fő értékhordozója a LiMeO₂-típusú aktív katódanyag átmeneti fémtartalma (Me). Illetve külön eset a csupán a lítium alkotó tekintetében értéket hordozó, de a kevert anyagban szintén előforduló LiFePO₄-típusú LiB katódanyag.

A LIB-hulladék feldolgozására kézenfekvő lehetőséget kínál a létező nikkell-kobalt-kohászati technológia. A belga Umicore cég – az akkumulátorok alapvető szétszerelése után – a pirometallurgiai utat alkalmazza. A közvetlen pirometallurgiai feldolgozás a még részlegesen aktív elektródanyagot is roncsolja, valamint a szerves anyagok egyszerre elégnak és a füstgázba kerülnek a fluortartalmú vegyületekkel együtt. Az aknáskemencét alkalmazó karbotermikusan redukáló munkamód esetén Co-Ni-Cu ötvözettermék nyerhető, míg a Fe, Li és Mn alkotók elsalakulnak. Más megoldás szerint, a LIB-hulladékot a primer Cu-Ni kohászatból származó nyers rezes nikkell kéneskövel együtt adagolják a konverterbe, ahol egy Cu-Ni ötvözetet állítanak elő, míg a Co nagy része, valamint

1. táblázat. A black mass jellemző fémtartalma különböző esetekben [7–11]

LIB-típus	Mennyiség, %						
	Al	Co	Cu	Li	Ni	Mn	Fe
Autóipari vegyes	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
LCO, NMC mix	0,58–1,06	24,43–35,8	0,05–2,05	3,42–6,5	0,68–10,06	0,72–11,6	0,06–1,41
NMC	4,64	8,53	11,74	3,05	10,8	6,8	0,5

a Li, Mn és az Al teljes egésze elsalakul. A Co a salakból pirometallurgiai úton erősen redukáló atmoszférában színtíthető, míg a Li a salakban marad, ahonnan általában karbonát alakban hidrometallurgiai úton nyerhető ki. Ez viszont nem gazdaságos. A pirometallurgiai módszer csak ötvözet formában képes az értékes átmenetifémeket kinyerni, nagy energiaigény, a nagy mennyiségű gáz kezelése és a rossz kihozatali hatások mellett. Így ma már ez legfeljebb előkészítő eljárást jelenthet egy ezt követő szelektív hidrometallurgiai kinyeréshez.

3.2. Az értékes fémek kinyerése hidrometallurgiai eljárással

A finomszemcsés black mass anyagból az értékes átmenetifémeket, valamint a lítiumot hidrometallurgiai módszerekkel lehet nagy tisztaságú elemi, illetve vegyület alakban kinyerni. A különböző típusú hulladék

akkumulátorok kísérleti feldolgozása során a black mass frakcióban tapasztalt jellemző fémtartalmakra az 1. táblázat foglal össze néhány példát.

Az Al és a Cu a kollektorfoliák nem tökéletes fizikai elválasztásának a maradékként van jelen, az értékes fémek pedig a katódanyag komplex oxid vegyületében vannak rejtve. Inert anyagként van még jelen a black mass tömegének több mint egy harmadát kitevő grafit. Az ilyen összetett nyersanyagból tiszta termékeket hidrometallurgiai módszerekkel lehet előállítani. A kioldással kapható nyers oldatot mindenképpen szükséges szelektív (precipitációs, oldószeres extrakciós, illetve ioncsérés) technikával tisztítani, vagyis az oldott fémeket külön oldatrészekbe, illetve elválasztott fázisokba kell vinni. Ezt követően, a tiszta oldatrészekből értékes fémvegyületek nyerhetők hidrolitikus, illetve más csapadékképző reakciókkal, illetve kristályosítással. Lehetőség van fémes termék kinyerésére is elektrolitikus redukcióval. Ezek az alapvető lépések

2. táblázat. Ismert nagyipari LIB-feldolgozó technológiák jellemzői

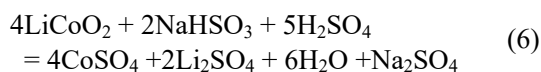
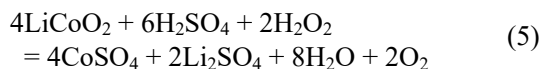
Üzem	Betétanyag	A technológia vázlatja
Umicore	NiMH, LIB	Szétzerelés, majd mérsékelten redukáló olvasztás. A szerves anyagok a füstgázba kerülnek. Termék: Co-Ni-Cu ötvözet melyet hidrometallurgiai úton tovább kezelnek. (Fe, Li, Mn, Al elsalakul).
Retriev (Toxco)	LIB	Szétzerelés majd folyékony nitrogénben hűtve shredderezés. A fém Li- és a vízoldható Li-vegyületek kioldása vízzel. A black mass hidrometallurgiai feldolgozása.
Recupyl	LIB	Kékes nyírógépben inert atmoszférában (Ar, CO ₂) aprítás, shredderezés. A fém Li- és kevésbé kötött Li-vegyületek kioldása vízzel. A black mass hidrometallurgiai feldolgozása.
Duesenfeld (LithoRec)	LIB	Shredderezés inert atmoszférában, majd az elektrolit eltávolítása, kondenzáltatása és visszanyerése. Őrlés és mágneses szeparálás. Hevítés 400–600 °C-ra az aktív anyag elválasztására a Cu, ill. Al alaptól. Utána szelektív hidrometallurgia.
Inmetco	NiCd, NiMH, LIB	A nemesebb fémek redukciója, a reaktívak elsalakitása.
Sony-Sumitomo	LIB	Nagy hőmérsékletű (1000 °C) kiégetés, így a szerves alkotók (vele a Li egy része) eltávozik, majd a Co hidrometallurgiai kinyerése.
Battery Resources (BR)	LIB mix	Az elektroilit és a LiPF ₆ , majd a PVDF szerves oldása, a black mass kén-sav-hidrogén-peroxidos oldása, grafitregenerálás, oldattisztító hidrolízis, majd átmenetifém-só adagolás és kollektív hidrolízis, végül Li ₂ CO ₃ -kristályosítás, ammónia-visszajáratás.

minden hidrometallurgiai eljárásban szerepelnek. Az ipari fejlesztések elsősorban Kínában, az USA-ban és Európában folynak. A LIB-feldolgozásra kialakított működő technológiák jellemzőit a 2. táblázat foglalja össze tömören.

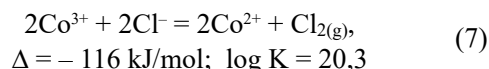
A LIB-hulladék feldolgozására kifejlesztett új technológiák a fizikai előkészítéssel kapott finomszemcsés black mass hidrometallurgiai feldolgozásával hasznosítják az aktív katódanyag értékes fémtartalmát.

3.2.1. Fémkioldás

Az alapvető cél általában egy hatékony oldatba vitel, ami azonban optimális esetben biztosítja az értékes és a kísérő alkotók lehető legnagyobb fokú szelektivitását is. A hidrometallurgiai LIB feldolgozó eljárások eddigi fejlesztése az LCO- és az NMC-, illetve NCA-típusú akkumulátorok értékes átmenetifém alkotóinak a kinyerésére fókuszált. A kioldására elsősorban a nagy tömegben hozzáférhető ásványi savaknak az alkalmazása jöhet szóba, noha végeznek kísérleteket ammóniás ammónium só oldatokkal, lúgos komplexáló közeget alkalmazva is. Utóbbi módon [12] a Ni-Co és Li teljes mértékben kioldható, míg a Mn oldódása visszaszorítható. A kénsav határozott előnye, hogy olcsó és egyszerű saválló anyagokból készült, illetve bélelt tartályokban könnyen használható, de a kioldó hatékonysága mérsékelt. Azonban kis mennyiségű hidrogén-peroxid hozzáadásával (pl. 2M H₂SO₄ + 5% H₂O₂) a kevésbé reakcióképes fémek, illetve vegyületek oldása is jelentősen fokozható. A meglehetősen költséges hidrogén-peroxid helyettesíthető – gyakorlatilag azonos hatékonyság mellett – nátrium-biszulfittal is. A black mass anyagból történő kénsavas kioldásánál az adalék feladata a nehezen oldható magasabb oxidációs fokozat megfelelő mértékű redukciója [13].



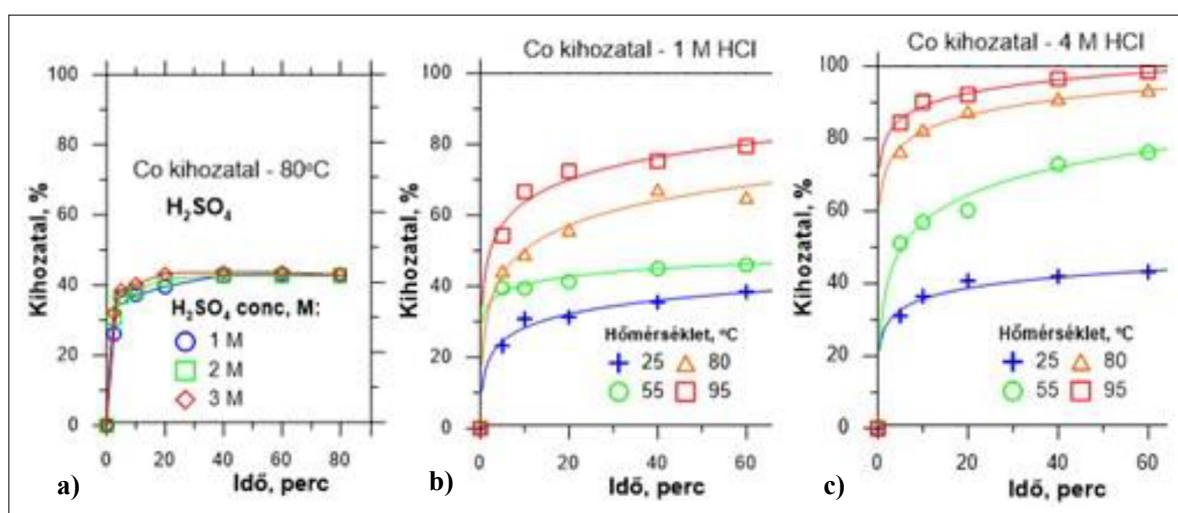
Ugyanakkor, a sósav kiváló oldó képességgel rendelkezik, sőt, a Cl⁻ ionok a redukáló hatást is szolgáltatják, azonban drágább – általában műgyantaalapú – saválló anyagokból készült berendezésekre van szükség [14]. A HCl reagens esetében a Cl⁻ ionok képesek redukálni a Co³⁺- (illetve a Ni³⁺- és Mn⁴⁺-) ionokat:



A reakció nagy egyensúlyi állandója jó hatékonyságot sugall, noha klórgáz keletkezését is mutatja. Ennek az ártalmatlanítása NaOH-oldatba történő buborékolatással egyszerűen megoldható. A mechanizmusok összehasonlítására alkalmasak a 4. ábrán bemutatott – a Miskolci Egyetem Metallurgiai Intézeténél végzett kísérletekkel kapott – kinetikai görbék, amelyek a hőmérséklet jelentős hatását is mutatják.

Egy gazdaságosságot célzó kombinációval, a kénsavas oldatok felhasználását NaCl-adalékolással is vizsgáltuk. A H₂SO₄-NaCl-oldatok hatékonysága erősen elmaradt a tisztán sósavas oldatokétól. Ezt magyarázzák a NaCl-oldatoknak a tiszta sósavas oldatokénál lényegesen kisebb közepes aktivitási koefficiensei. A két alapvető sav és egyéb reagens árait – a nyilvánosan elérhető források alapján – a 3. táblázat foglalja össze.

A 2 M H₂SO₄-oldószeret és 5% H₂O₂-adalékot tartalmazó oldószer adott térfogatának az ára kb. duplája az adalékot nem igénylő 2 M HCl-oldószerének, noha ennek kb. a fele is lehet az 1% NaHSO₃-adalékot tartalmazó kénsavas oldószer ára.



4. ábra. Az LCO-katódanyag kioldási vizsgálataival kapott kinetikai görbék a) – adalékmentes kénsavval (80 °C) és b), c) – sósavval az ábrákon jelölt körülmények mellett

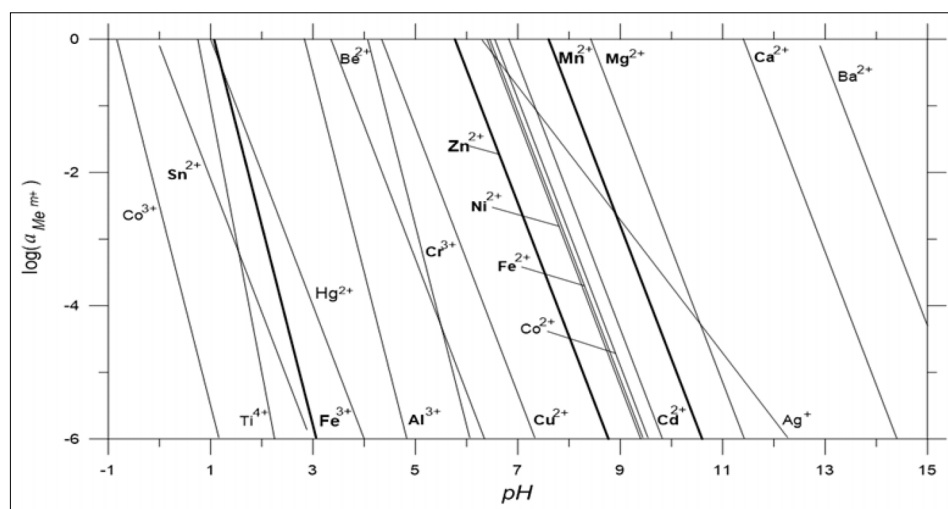
3. táblázat. Alapvető vegyszerek közelítő árai (nagy tételben) [15–18]

Vegyszer	Szerep	Ár, EUR/t
H ₂ SO ₄ (98%)	Kioldó reagens	50
HCl (37%)		130
NH ₄ OH (25%)		390
H ₂ O ₂ (30%)	Redox reagens	620
NaHSO ₃		250

3.2.2. Oldatkezelés

A kioldás – és szűrés – után kapott oldat fizikai értelemben lehet tiszta, vagyis már a maradvány lebegő szilárd szemcséit nem tartalmazza diszperz formában, azonban a nyersanyag összetételétől és a kioldás szelektivitásának a mértékétől függően jelentős koncentrációban tartalmazhat különböző oldott fémeket. A kinyerhető termék tisztasága érdekében összetett oldattisztító, illetve elválasztó lépésekre van szükség. A leggyakrabban alkalmazott savas kioldások után szabályozott semlegesítéssel (pH-emeléssel) először az oldott vas és az alumínium – nagy részben – leválasztható hidroxid csapadék formájában. Ennek érdekében az oldott vas magasabb, Fe(III) oxidációs állapotát is biztosítani kell megfelelő oxidáló körülményekkel. Nehézséget jelent azonban a finomszemcsés, részben kolloid jellegű, csapadék szűrése. Sőt, a nagyobb mennyiségű vascsapadék képződésekor lokálisan megemelkedő pH az értékes átmeneti fémek részleges hidrolízisét is előidézheti.

A hidrolitikus elválasztási lehetőségek alapja az egyensúlyi fémion aktivitásoknak ($a_{Me^{m+}}$) koncentrációknak az oldat pH-értéke szerinti változása. A számított oldhatósági értékeket adja meg az 5. ábra.

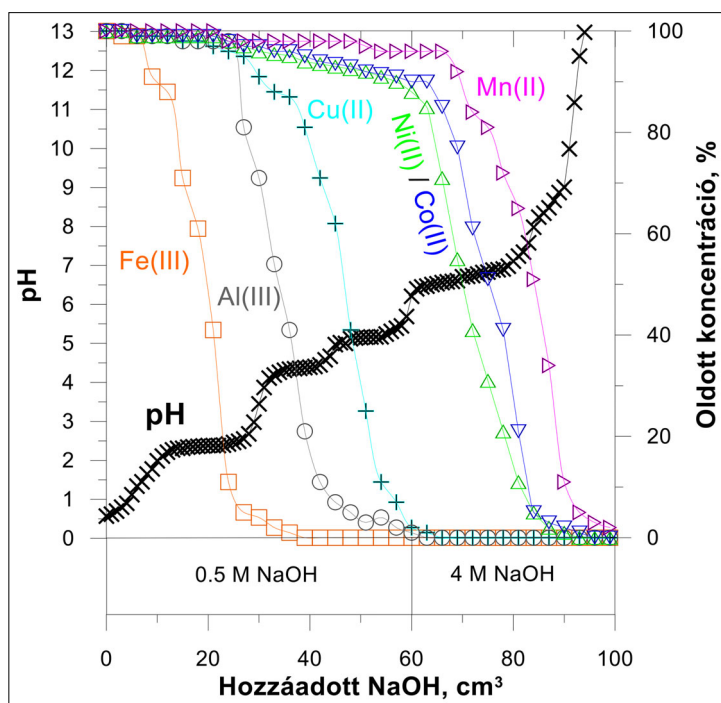


5. ábra. Az oldott fémionok stabilitásának pH-függése

Az egyensúlyi állandók alapján szerkesztett 5. ábra szemlélteti, hogy oxidált állapotú vas, valamint az alumínium az értékes átmenetifémeket oldatban tartva előzetesen kicsapható a pH ellenőrzött emelésével. Az Al jelenléte valamelyest kedvező is, mivel a vasas csapadék koagulációját az Al(OH)₃ keletkezése elősegíti. A Co³⁺- és a Ni³⁺-ionok képződése a közönséges oxidáló hatások mellett – az erősen pozitív redox potenciálok miatt – nem léphet fel. Ezt követően azonban a Ni és Co egyszerre, és a Mn-től alig elkülönülve lenne hidrolízissel leválasztható az oldatból. A LIB-feldolgozás esetében a neutralizálószer típusát gondosan kell kiválasztani, ugyanis a katódanyagban jelen lévő idegen ionok (Ca, Na) csökkentik az akkumulátor teljesítményét. Az oldott fémek elválasztását célzó precipitációs lehetőségeket a kísérletekkel kapott gyakorlati eredmények szemléltetik a 6. ábrán.

Látható, hogy a Fe-Cu-Al-tartalom teljes eltávolítása egyben magával vonja jelentős Co-, Ni- és Mn-tartalom részleges kicsapódását is. A keverési sebesség, hőmérséklet és a semlegesítő szer bevitelének módja és sebességének optimalizálásával javítható a szelektivitás. A savas közegből így akár néhány százalékos veszteséggel is megoldható az elválasztás, de a Ni és a Co együtt kerül csapadékba.

A Ni és Co elválasztására az iparban legelterjedtebben a szelektív szerves reagenst alkalmazó oldószeres extrakciós (SX) technikát alkalmazzák. Jellemző a specifikusan kifejlesztett Cyanex 301 és 302 reagenst használata. A Ni-Co elválasztás önmagában is több egymás utáni lépésből áll, melyekben ellenáramban érintkezik a szerves extraháló fázis és a fémtartalmú vizes oldat. A megfelelő kinetikai feltételek biztosítására az aktív szerves reagenst egy olcsó szerves anyagban (pl. petróleumban) oldva hígítják, és egyéb adalékokkal módosítják (emulzió diszpergálás). Az extraháló reagens alapvetően drá-

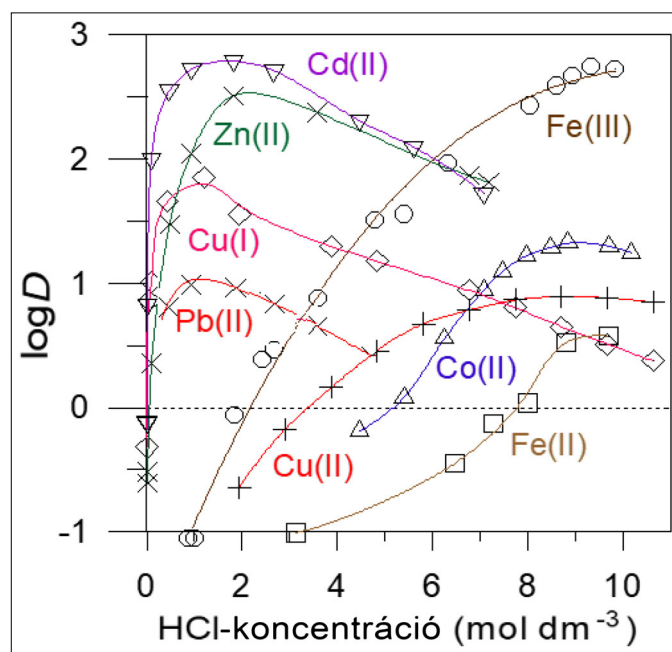


6. ábra. Savas LIB-oldatok fokozatos semlegesítése során tapasztalt precipitáció

ga, noha a reextrahálásnál regenerálódik, de egy része veszteségbe megy és a degradációja is felléphet. Érzékeny az oxidációra, így a Fe(III)-ionok eltávolításáról is előzőleg gondoskodni kell. Jelentős nehézséget és többletköltségeket okoz a szerves extrahálószer illékonyasága, tűzveszélyessége. Az SX műveletek pontos pH-beállítást igényelnek (általában a 3–7 tartományban), ami egyrészt nem könnyű, másrészt nátrium- vagy ammónium-szulfátos hulladékoldat keletkezésével jár. A bepárlás általában gazdaságtalan,

főleg nátriumos-szulfát effluens esetében, hiszen ezt a sót már alig használják az iparban.

Tekintettel az oldószeres extrakció technikai nehézségeire és gazdasági hátrányaira, a Miskolci Egyetem Metallurgiai Intézetében a szilárd fázisú ioncserés módszerben kerestük a LIB-hulladék oldataira alkalmazható finom elválasztási eljárások lehetőségeit. Az ioncserelő gyanták szilárd anyagok, általában <1 mm átmérőjű gyöngyök formájában kerülnek értékesítésre. Nem mérgezők, nem illékonyak és nem tűzveszélyesek. Az ioncserelő gyanták mátrixa divinil-benzol



7. ábra. A LIB-hulladékban szereplő átmenetifémek anioncserés megoszlási függvényei

keresztkötött polisztirol, amire fajtától függő (savas, bázisos, illetve speciális kelátos) típusú funkciós molekulacsoportok kötődnek. Az elválasztásokban leghatékonyabban és legáltalánosabban használható erősen bázikus gyanta esetében ez a kvaternér ammónium csoport. Az erős bázisú I. típusú anioncserélő gyanta kémiai stabilitása és ioncserélő kapacitása viszonylag nagy, széles pH-tartományban használható és jól regenerálható. A fémek elválasztását nagymértékben segíti a változatos stabilitású komplex ionok képződési lehetősége:



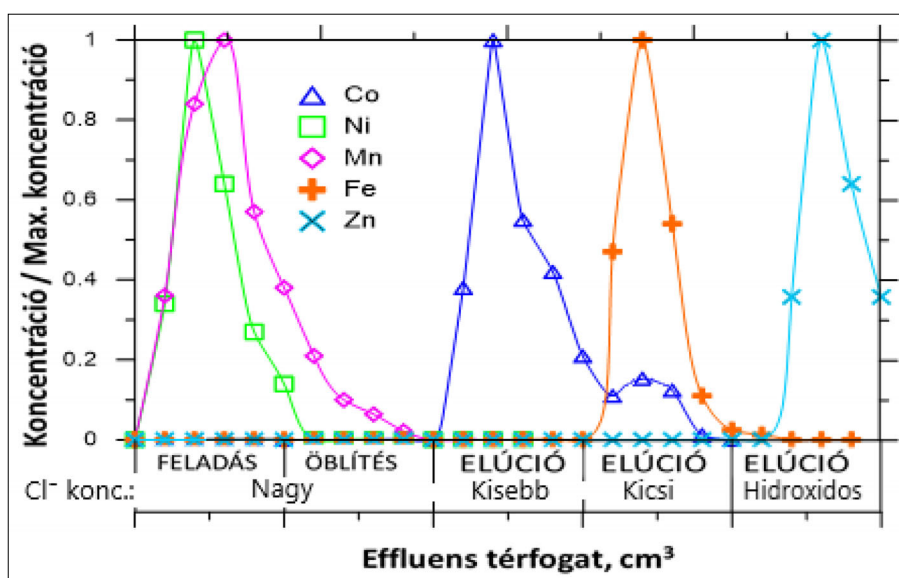
ahol z a fém- (Me-) ion töltésszáma és x a komplex koordinációs száma. A kioldás szempontjából ez előnyös, hiszen az oldódás során elsődlegesen keletkező aquoion aktivitása jelentősen lecsökken, így a reakció termodinamikai és kinetikai szempontból is előnyösebben képes lejátszódni. A fém-kloro-komplex ionok a kloridion koncentráció függvényében negatív töltést is nyerhetnek, így alkalmassá válnak az anioncserélő gyanta fázisban történő megkötésre, illetve a kationcserélő gyanta fázisból történő gyors elúcióra. A kloro-komplexalódás az átmenetifémek esetében változatos mértékű. A különböző töltésű komplex ionok jellemző stabilitási állandói [19] és az ezeknek is megfelelő anioncserés megoszlási függvények [20] már jól ismertek, de az értékeket az újabb kutatások tovább is korrigálták [21]. Az anioncserés megoszlási hányadosok a komplexképző reagens koncentrációja szerint minden fém esetében eltérő módon változnak. Erre mutat példát a 7. ábra.

Ugyanakkor a Ni esetében nincs számottevő anioncserés kötődés. A kloridos közegben tapasztalható anioncserés megoszlások előnyösen kihasználhatók

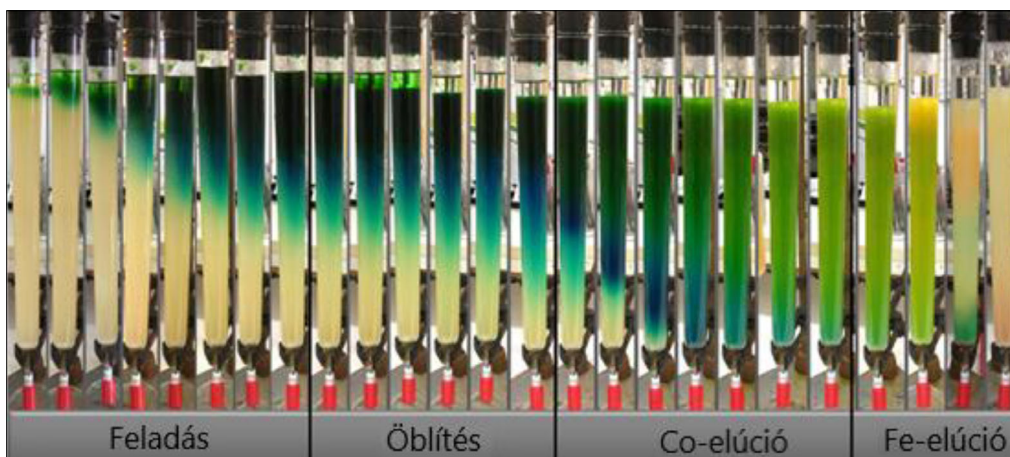
akár kémiai tulajdonságaikban hasonló elemek elválasztására és tiszta oldatok előállítására [22].

Erősen bázikus anioncserélő gyantával töltött oszloppal végeztünk kromatográfias elválasztásokat erősen vegyes (LCO, NMC811 és LFP) Li-ion akkumulátorok kézi bontásából származó nyersanyaggal. Az aprítás, szitálás, osztályozás és hevítés után kapott black mass keverék sósavas kioldása után az oldatot beállított Cl⁻-ion-koncentráció mellett adtuk fel az oszlopra. A kobalt megkötését a feladott oldatból biztosító, valamint a további lépésekben a megfelelő komponensek tervezett elúcióit eredményező influens oldatok Cl⁻-ion-koncentrációit az anioncserés egyensúlyi megoszlások 7. ábrán bemutatott kísérleti függvényei alapján állítottuk be. Végül hidroxidos közeggel távolítottuk el a maradék fémionokat a gyantából. A laboratóriumi szinten kifejlesztett anioncseres-kromatográfias módszer fő lépéseit a 8. ábra diagramja vázolja, illetve a 9. ábra képsorozata szemlélteti.

A fényképek és a megfelelő elúciós görbék összhangban vannak. A feladásnál és öblítésnél – az anionos komplexeket gyakorlatilag nem képező – Ni és a Mn könnyen eltávozik az effluens oldattal. A sötétzöld sáv a 9. ábrán a vas és kobalt együttes megkötődését jelzi, míg alatta a tisztán kék sáv mutatja a Co elhelyezkedését a gyantaágyban. Mivel a beállított paraméterek mellett a Fe erősebben képes kötődni és anionos komplexeket képezni, így lejjebb tudja szorítani a viszonylag gyengébben kötődő kobaltot. Viszonylagos hiányosság csak a Co-elúció tekintetében létezik, hiszen a Fe(III) visszatartása érdekében nem lehet a kloridkoncentrációt tetszőlegesen változtatni. A módszer tovább is finomítottuk a megfelelő lépéseknél NaCl-, illetve HCl-adagolással beállított kloridkoncentrációt tovább változtatva, illetve a fő elú-

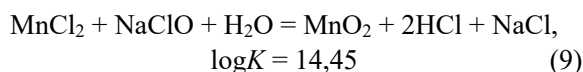


8. ábra. NMC–LCO–LFP black mass kloridos oldataiból a Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) és a Fe(III) elválasztása anioncsere-kromatográfiával egyszerű kloridos közegben



9. ábra. NMC–LCO–LFP black mass kloridos oldatainak anioncsere-kromatográfias tisztítása egyszerű kloridos közegben

ciónál a komplex formát is megváltoztatva. Ezáltal a tiszta kobaltkihozatal tovább is javítható volt. Az első effluátumba került Ni mellől a mangán oxidatív precipitációval eltávolítható:

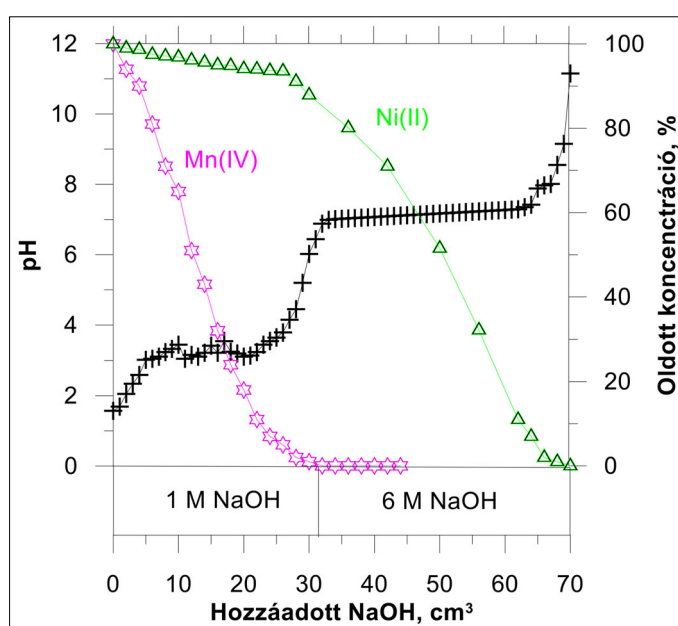


Ez esetleg jelentős savtartalom semlegesítését igényli, ami csak olcsó semlegesítőszerrel (pl. mésztejjel) és az ezzel járó végoldat-hasznosítással (pl. CaCl_2 -oldat közüti jégmentesítésre) lehet gazdaságosan megoldható. Továbbá, az oxidációs reakciók során keletkező savat is folyamatosan le kell kötni, erre a hipós NaOH-reagens alkalmazása kézenfekvő. Az ennek megfelelő laboratóriumi precipitációs eljárás során nagy érzékenység volt tapasztalható a kinetikai jellemzők iránt. Ahogyan azt a 10. ábra szemlélteti, a nikkelt precipitációja igen szelektív és hatékony ezen a módon.

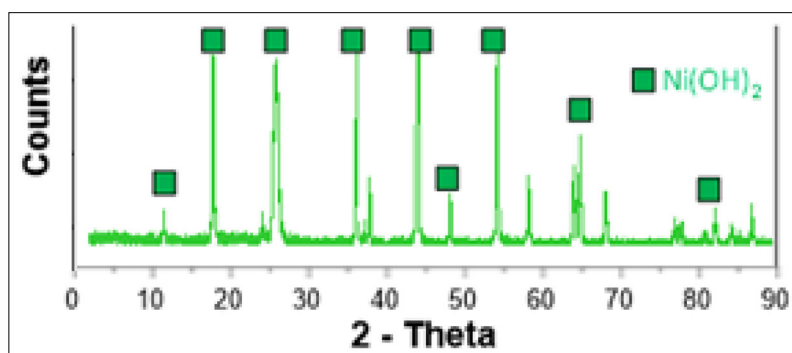
A Mn-kicsapás viszonylag szűk pH-tartományban lehet csak hatékony. Erősebben savas közegben ($\text{pH} < 2$) a hipokloritonok távozó klórgázzá alakulnak, így nem képesek számottevő oxidációt végezni. Az anioncsere kromatográfia lassabb módszer, mint a szakaszos (kevert) eljárás, de a tisztább elválasztások miatt érdemes megfontolni az alkalmazását. Azonban a kromatográfias eljárás gyakorlati hátránya a nem elhanyagolható mennyiségű átmeneti összetételű effluens oldattérfogatok keletkezése. Ugyanakkor, a kloridos közegben a Ni és Mn kötődése olyan gyenge, hogy a Co képes a kiszorítás módján segíteni az eltávolításukat.

3.2.3. Szilárd termék kinyerése

A mangán és a nikkelt kinyerése az anioncsere elválasztás első effluens oldatából egyben az oxid, illetve hidroxid alakú szilárd termék kinyerését is jelentette.



10. ábra. A Mn elválasztása oxidatív precipitációval, valamint a Ni lecsapása



11. ábra. A kinyert Ni-vegyület XRD-spektruma

A két szelektíven kicsapott anyag tisztaságát röntgendiffrakciós technikával igazoltuk. Erre példa az értékes nikkel-hidroxid kristályok 11. ábrán látható diffrakciós spektruma, míg a szintén tiszta MnO₂ inkább csak mellékterméket jelent.

Az anioncserélő gyantából elulált tiszta kobaltoldat egyszerű hidroxidos precipitációval CoO(OH), illetve Co(OH)₂ összetételű értékes szilárd terméket ad. Az így kinyert csapadékok tisztaságát a vákuumos szűrésük után még kétszeres öblítő szűrés is biztosította, így eltávolítva a tapadó oldatrészt. Az XRD-analízis nem mutatott ki semmilyen szennyező elemet egyik oxidos/hidroxidos termékben sem. Azonban ez az analitikai módszer csupán 1–3% felett képes szennyező elemeket detektálni, ezért a mintákat sósavban történő feltárás után atomabszorpciós spektrometriai (AAS) módszerrel is elemeztük. Az eredmények a 4. táblázatban láthatók.

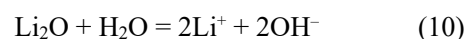
A legnagyobb tisztaságú termék a Ni(OH)₂, ami kedvező, hiszen a modern NMC-akkumulátorok molárisan 8-szor több Ni-t tartalmaznak, mint Co-ot. Ugyanakkor a Co-hidroxid 99,44%-os tisztasága is jónak tekinthető ilyen célú visszajátásra, sőt az ioncserés eljárás optimalizálásával akár tovább is növelhető.

Még nem tartozik a Li-ion akkumulátorhulladékok hasznosításánál az elsődleges célok közé a

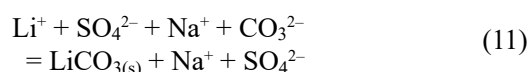
4. táblázat. Az előállított Co-, Ni- és Mn-vegyületek kémiai oldást követő AAS elemzése alapján kapott összetételek

Elem	Koncentráció, %		
	Co(OH) ₂	Ni(OH) ₂	MnO ₂
Co	99,44	0,031	0,78
Ni	0,301	99,94	0,11
Mn	0,259	0,029	99,11
Fe	<0,001	–	–
Zn	–	–	–
Li	–	<0,001	0,007
Al	–	<0,001	–

Li-tartalom kinyerése. Ezt indokolja a katódanyagban csupán kb. 7% körüli kis koncentráció, valamint a Li viszonylag energiaigényes kinyerhetősége a vizes oldatokból. A lítium a szelektív leválasztásokat megvalósító oldatkezelő lépéseknél zömében az anyaloldatban marad, noha tisztább Li-terméket a black mass előzetes Li-kioldó kezelésével lehet kapni. Ha a black mass erősen savas kioldása előtt egy gyakorlatilag neutrális vizes közeggel történik egy előzetes kezelés, akkor a Li szelektíven kerül egy tiszta oldatba:



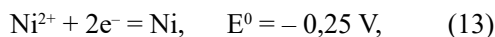
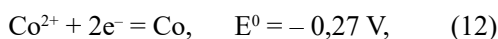
Mivel a Li standard elektródpotenciálja kiemelkedően negatív (≤ -3 V), vizes oldatból csak vegyület alakban lehet kinyerni. A hidroxidja még nagyobb pH mellett is viszonylag jól oldható. Azonban a karbonátjának a hőmérséklet növelésével rendhagyóan csökkenő oldhatósága kihasználható. A megfelelő oldhatóságú Na₂CO₃-ot alkalmazó módszer [23–26] bruttó kinyerési reakciója az alábbi ionos formában felírt egyenlettel foglalható össze:



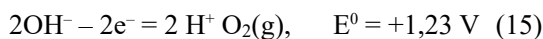
Az oldat Li-tartalmát a kristályosításig történő dúsítása – energiaigényes – bepárlással érhető el. A végoldatban ennek megfelelően ~60 g/dm³ Li-koncentráció mindenképpen visszamarad. Így a Li kinyerésénél alacsony az oldathatékonyság, valamint a karbonátos termék további kezelésével alakítható át a katódanyaggyártást szolgáló alapanyaggá. Továbbá, kellemetlen az általában Na-sót, Na-hidroxidot és még Li-sót is tartalmazó maradékoldat elhelyezése. A tiszta LiOH·H₂O kinyerése az oldatból közvetlen, vagy a karbonátos oldat meszes kausztifikálása utáni kristályosítással több energiát és technikai nehézséget igényel, mint a karbonáté, de maradéktalanul megvalósítható. Sőt, ioncserés kromatográfiával egy anionkonverziós módszer is kialakítható tiszta LiOH-oldat előállítására.

Az anioncserével, valamint szelektív precipitációval kapott tiszta Co-, illetve Ni-oldatokból fémes terméket is elő lehet állítani. Erre az inert anóddal

végzett katódos redukciót lehet alkalmazni [27]. Az ipari gyakorlatban a szulfátos oldatok használatosak a Co- és a Ni-elektrolízises kinyerésénél, ahol a:



illetve a:



folyamatok zajlanak a katódon, illetve az anódon. Azonban kloridos oldatokból közvetlenül is leválasztható ez a két igen értékes fém. Ebben az esetben viszont figyelembe kell venni az anódon esetleg fellépő klórgáz fejlődés lehetőségét:



A katódos reakciók esetében a kevésbé negatív, az anódosak esetében pedig kevésbé pozitív standard elektródpotenciálók a kedvezőbbek. A reakciók azonban nem standard körülmények között zajlanak, figyelembe kell venni a reagáló ionok transzportja miatt fellépő koncentráció gradienseket – amelyek diffúziós túlfeszültségeket okoznak –, és főleg a gáz fejlődésénél fellépő aktiválási túlfeszültségeket is. A fémionok katódos redukcióját – az elektrolízis paramétereitől függő mértékű – hidrogéngáz-fejlődés mindenképpen kísérheti. A H_2 leválás kedvezőtlen folyamat az áramhatásfok, a katódmorfológia és az üzemcsarnok levegőjének savkoncentrációja szempontjai szerint is. Éppen ezért a Co és a Ni eseteiben megfelelően nagy fémkoncentrációt kell biztosítani az elektrolitban. Azonban a Co és a Ni felületén a hidrogén viszonylag kis túlfeszültséggel képes leválni. Szerencsére a Co és

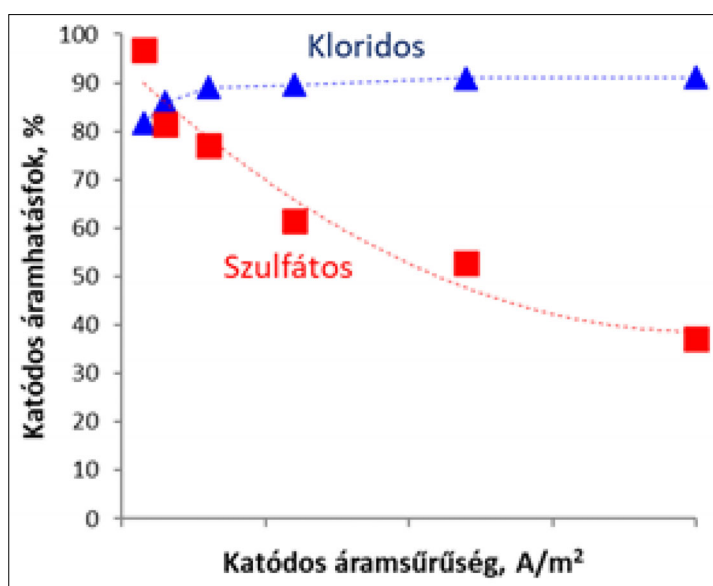
a Ni még semleges közegben is stabilan oldatban marad, így lehetséges kisebb H^+ -ion-koncentráció mellett is elektrolizálni.

A kloridos elektrolitok tisztaságban és energiafogyasztásban, valamint termelékenységben elérhető előnyei nem elhanyagolhatók, de a létező – kevés – ipari referencia a nehézségekre utal [28, 29]. A kobalt elektrolitok kinyerése tekintetében alig található részletes gyakorlati információ a folyamatok jellegéről. Laboratóriumi körülmények között DSA (nemesfémoxidokkal bevont Ti-alapú) inert anód és nyílt cella használatával vizsgáltuk az áramsűrűség hatását az áramhatásfokra enyhén savas kloridos és szulfátos elektrolitok eseteiben. A 12. ábrán látható eredmény a kloridos közeg elektromos energiaigény tekintetében megmutató előnyös tulajdonságát mutatja.

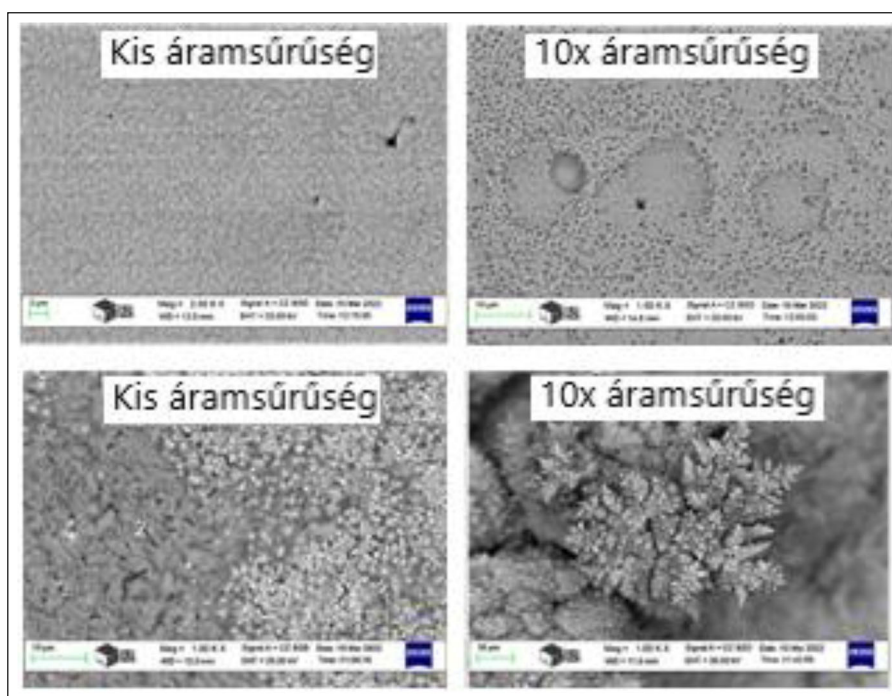
A szulfátos oldat esetében az áramsűrűség növelésével – erősebb katódos polarizáció mellett – nő a hidrogénleválás üteme, míg a kloridos oldatból durvábban leváló kobalt nagyobb fajlagos felülete kisebb túlfeszültségek mellett képes ugyanazt a látszólagos áramsűrűséget fenntartani.

A 13. ábrán láthatók a különböző áramsűrűségek mellett leválasztott katódok pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készített felvételei.

A nagyobb dendrites kinövések a katód felületén károsak, hiszen akár rövidzárlatot is képesek okozni, valamint erősen torzítják az árameloszlást, de a kloridos esetben is csak a szokásosnál jelentősen nagyobb áramsűrűségek esetén látható a már káros szerkezeti durvaságot jelentő dendrites kristályosodás. Továbbá, a Co-elektrolízis során nehézséget okozó katód-fém-lehasadás a kloridos fürdőből kisebb mértékben következett be a szulfátos elektrolittal szemben. Amennyiben a katódon nem alkalmazunk maszkolást,



12. ábra. Az áramsűrűség hatása az áramhatásfokra kloridos és szulfátos elektrolitokban (Ti-katód alaplemezzel, pH ~ 3, 100 g/dm³ Co)



13. ábra. A szulfátos (fent) és kloridos (lent) fürdőből leválasztott katód-Co-minták SEM-képei

hanem a Ti-lemezt teljesen körül képes nőni a Co, a réteg leválása elkerülhető, és akár nagy áramsűrűségeken is dendrites kinövések nélküli jó minőségű katódfelet nyerhető. Mivel a kloridos fürdők optimalizálása és fejlesztése nagyobb áramsűrűségek alkalmazásával termelékenységi növekedést és a kisebb cellafeszültségből eredően kisebb elektromos energiafelhasználást eredményezhet, valamint a katódfelet megfelelő morfológiája mellett tisztasági előnyöket jelenthet, a gyakorlatban is érdemes lehet ezt az irányt fejleszteni.

4. Összefoglalás

Várható a Li-ion akkumulátorokból származó hulladékok nagy tömegű felhalmozódása. A környezeti veszélyesség mellett, a tartalmazott fémek kiemelkedő értéke is jellemezi ezt a hulladékanyagot. Egyelőre csak az értékes átmenetifémek (Co, Ni és esetleg a Mn) kinyerése jelenti a feldolgozás fő motivációját, de a direktívák egyre növekvő mértékben írják elő a Li-tartalom hasznos formában történő kinyerését is. A feldolgozási lehetőségek a különböző típusú aktív katódanyagok összetételi jellemzőin alapulnak. A legértékesebb LCO-típus mellett jellemzően a kobaltot nagymértékben nikkellel kiváltó NMC811 katódanyagok feldolgozása jelenti a perspektívát, noha a hagyományos – és számottevő értéket csak a Li formájában hordozó – LFP-típus sem zárható ki a feldolgozásra kerülő anyaghalmazból. Az áttekintett módszerek között a termikus, illetve pirometallurgiai eljárások előkészítési fázisként alkalmazhatók, a szerves anyag eltávolítására egyszerű megoldást is

adnak, de tiszta eljárást és nagyobb értékű terméket jó kihozatalokkal csak a hidrometallurgiai módszerek biztosítanak. Noha a kénsavas közeg alkalmazó ipari módszerek a jellemzőek, a laboratóriumi kísérletek eredményei kedvezőbb kioldási és oldattisztítási lehetőségeket igazoltak a sósavas közeg alkalmazásával. A Cl⁻ionok szerepe nemcsak a kioldásnál, hanem a kloridos komplexek elválasztásán keresztül az anioncserés oldattisztításnál jelent különleges előnyöket. Kromatográfiai módszerrel tiszta Co-oldat kapható, valamint a Ni-Mn effluens egy viszonylag egyszerű oxidatív precipitációval kezelhető a szintén értékes Ni-oldat előállítására, miközben a Mn csapadékként kinyerhető. Az értékes átmenetifémek tiszta oldataiból az új katódok gyártására alkalmas nagy tisztaságú hidroxid vegyületek voltak kinyerhetők. A hidrometallurgiai eljárás fontosságát nemcsak ezek piaci értéke, hanem a kritikus fémek globális készleteinek, valamint a környezetnek a kímélése is indokolja.

IRODALOM

- [1] T. Yamahira, H. Kato, M. Anzai. Nonaqueous Electrolyte Secondary Battery. Szabadalom száma: U.S. Patent No. 5,053,297, 1 October 1991.
- [2] D. Werner, T. Mütze, U. A. Peuker. Influence of cell opening methods on organic solvent removal during pretreatment in lithium-ion battery recycling, Waste Manag. Res., 10, pp. 316–337, 2021.
- [3] X. Huang. Separator technologies for lithium-ion batteries, Journal of Solid State Electrochemistry, 15, pp. 649–662, 2011.
- [4] X. Zeng, J. Li, N. Singh. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review, Critical Rev. in Environ. Sci. and Technol., 44, p. 1129–1165, 2014.

- [5] E. Gerold, T. Nigl, A. Jandric, M. Altendorfer, B. Rutrecht, S. Scherhauser, H. Raupenstrauch, R. Pomberger, H. Antrekowitsch, F. Part. Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies, *Waste Management*, 138, pp. 125–139, 2022.
- [6] M. Grütze, X. Mönninghoff, F. Horsthemke, V. Kraft, M. Winter, S. Nowak. Extraction of lithium-ion battery electrolytes with liquid and supercritical carbon dioxide and additional solvents, *RSC Advances*, 5, pp. 43209–43217, 2015.
- [7] W. Honggang, B. Friedrich. Development of a highly efficient hydrometallurgical recycling process for automotive Li-ion batteries, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1, pp. 168–178, 2015.
- [8] Z. Takacova, T. Havlik, F. Kukurugya, D. Orac. Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach, *Hydrometallurgy*, 163, pp. 9–17, 2016.
- [9] C. L. T. X. et al. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries, *Hydrometallurgy*, 108, pp. 80–86, 2011.
- [10] M. P. P. B. D., M. T. R. Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium-ion batteries: Leaching and kinetic aspects, *Waste Management*, 45, pp. 306–313, 2015.
- [11] B. S. P. P. G. 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*, 147, pp. 37–43, 2017.
- [12] X. Zheng, W. Gao et al. Spent lithium-ion battery recycling – reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite, *Waste Management*, 60, pp. 680–688, 2017.
- [13] P. Meshram, Abhilash, B. D. Pandey et al. Comparison of different reductants in leaching of spent lithium ion batteries, *Journal of Metals*, 68, 2016.
- [14] J. M. L. R, 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*, 247, pp. 551–555, 2014.
- [15] statista.com, [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/675828/average-prices-sugar-worldwide/>
- [16] alibaba.com, [Online]. Available: <https://www.alibaba.com/showroom/glucose-price-per-ton.html>
- [17] echemi.com, [Online]. Available: https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Rock20578-hydrogenperoxide.html
- [18] alibaba.com, [Online]. Available: <https://www.alibaba.com/showroom/sodium-bisulfite-price.html>
- [19] L. G. Sillén, A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, London: The Chemical Society, 1964.
- [20] T. Kékesi, M. Isshiki. Anion Exchange Behavior of Copper and Some Metallic Impurities in HCl Solutions, *MATER. TRANS. JIM*, 35(6), pp. 406–413, 1994.
- [21] M. Uchikoshi. Determination of the Distribution of CobaltChloro Complexes in Hydrochloric Acid Solutions at 298 K, *Journal of Solution Chemistry*, 47(1), pp. 2021–2038, 2018.
- [22] T. Kékesi, M. Isshiki. Anion Exchange for the Ultra-High Purification of Transition Metals, *Erzmetall*, 56(2), pp. 59–67, 2003.
- [23] Z. S. G, H. W. Z. et al. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation., *Trans. Non-ferrous Met. Soc. Chine*, 22, pp. 2274–2281, 2012.
- [24] T. W. J, C. X. P. et al. Recovery of Ti and Li from spent lithium titanate cathodes by a hydrometallurgical process, *Hydrometallurgy*, 147, pp. 210–216, 2014.
- [25] C. X. P, C. Y. B. et al. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries, *Waste Management*, 38, pp. 349–356, 2015.
- [26] S. M. A., K. A. Hydrometallurgical recovery of metals from spent lithium-ion batteries, *Am. J. Mater. Eng. Technol.*, 1, pp. 8–12, 2013.
- [27] F. K. Crundwell, M. S. Moats G. Davenport, *Extractive metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, Elsevier, 2011.
- [28] J. Lu, D. Dreisinger, T. Glück. Cobalt electrowinning – A systematic investigation for high, *Hydrometallurgy*, Vol. 178 p. 19–29. DOI:10.1016/j.hydromet.2018.04.002, 2018.
- [29] K. G. Fisher. COBALT PROCESSING DEVELOPMENTS, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 6th South African Base Metals Conference, pp. 237–258, 2011.
- [30] E. Commission. Eur-lex, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020PC0798>.
- [31] EU. EUR-Lex, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32006L0066>.
- [32] L. Brückner, J. Frank, T. Elwert. Industrial Recycling of Lithium-ion Batteries - A Critical Review of Metallurgical Process Routes, *Journal of Metals*, %1. kötet10, %1. szám1107, 2020.
- [33] H. Wang, M. Vest, B. Friedrich. Hydrometallurgical processing of Li-ion battery scrap from electric vehicles, in Aachen University, Proceedings of EMC, 2011.
- [34] E. H, K. G. R. et al. Preparation and kinetic modelling of B-Co(OH)₂ nanoplates thermal decomposition obtained from spent Li-ion batteries, *Adv. Powder Technol.*, 28, pp. 2779–2786, 2017.
- [35] T. Or, S. W. Gourley et al. Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook, *Carbon Energy*, 2, 2019.
- [36] 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>.
- [37] T. Kékesi, *A kémiai metallurgia alapjai*, Miskolc: Miskolci Egyetem, 2018.
- [38] M. Uchikoshi, K. Shinoda. Determination of structures of cobalt(II)-chloro complexes in hydrochloric acid solutions by X-ray absorption spectroscopy at 298 K, *Structural Chemistry*, 30(3), 945–954, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1245-7>