

Міністерство освіти і науки України
Криворізький національний університет
Кафедра геології та екології

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
до кваліфікаційної роботи
за ступенем вищої освіти «Магістр»
зі спеціальності 101 Екологія

Тема роботи
«ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА МЕТОДІВ ЕКСТРАКЦІЇ ЛІТІЮ З
ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЇХ ЕКОЛОГІЧНО
БЕЗПЕЧНОЇ ПРОМИСЛОВОЇ УТИЛІЗАЦІЇ»

Виконала
магістрантка групи ЕО-24 м

Вероніка ЖДАНОВИЧ

Науковий керівник

Анатолій БОНДАРЕНКО

Нормоконтролер

Світлана ПАНОВА

В. о. завідувача кафедри

Світлана ПАНОВА

Кривий Ріг
2025

Криворізький національний університет
Гірничо-металургійний факультет
Кафедра геології та екології
Другий (магістерський) рівень вищої освіти
Спеціальність: 101 Екологія

ЗАТВЕРДЖУЮ

В. о. завідувача кафедри _____ Світлана ПАНОВА
«_____» _____ 20____ р.

ЗАВДАННЯ
на кваліфікаційну (магістерську) роботу

1. Тема: «Дослідження та розробка методів екстракції літію з літєвих акумуляторів для забезпечення їх екологічно безпечної утилізації». Затверджена наказом по КНУ № _____ від «_____» _____ 20____ р.

2. Термін подання здобувачем закінченої роботи: «_____» _____ 20____ р.

Вихідні дані по кваліфікаційній магістерській роботі

- технологічна схема механічного розбору та подрібнення відпрацьованих літій-іонних акумуляторів формату 18500 з виділенням активних матеріалів електродів;
- результати експериментальних досліджень процесу осадження літію у вигляді малорозчинного силікату з використанням силікату натрію як осаджувача;
- результати лабораторних досліджень можливості отримання карбонату літію шляхом додавання карбонату натрію до літєвмісних розчинів;
- дані експериментального вилучення та синтезу літєвмісного осаду під час розбору літєвої батареї типу 18500 з регулюванням кислотної середовища за допомогою оцтової кислоти;
- вимоги екологічного законодавства України та міжнародних стандартів щодо утилізації літій-іонних акумуляторів та безпечного використання хімічних реагентів.

4. Зміст пояснювальної записки

- аналіз сучасного стану проблеми утилізації відпрацьованих літій-іонних акумуляторів та екологічних ризиків, пов'язаних із вивільненням літію у довкілля;
- дослідження технологічних процесів механічного розбору та подрібнення літійових акумуляторів формату 18500 та переходу літію у водні розчини;
- експериментальне дослідження процесу утворення силікату літію у вигляді осаду з використанням силікату натрію як реагенту, оцінка повноти осадження та стабільності твердої фази;
- дослідження можливості отримання карбонату літію шляхом додавання карбонату натрію (соди) до літійових розчинів, аналіз впливу концентрації та розчинності продукту реакції;
- експериментальне вилучення та синтез літійового осаду під час розбору літійової батареї типу 18500 з регулюванням кислотної середовища за допомогою оцтової кислоти, з оцінкою екологічної безпечності процесу;
- порівняльна оцінка трьох досліджених методів екстракції літію з точки зору ефективності, керованості процесу та можливості промислового застосування;
- оцінка екологічної та економічної ефективності запропонованих рішень і аналіз ризиків їх впровадження.

5. Перелік графічного матеріалу:

6. Консультанти розділів проекту:

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Бондаренко А. М.	22.01.25	02.11.2025
2	Бондаренко А. М.	22.01.25	25.11.2025
3	Бондаренко А. М.	22.01.25	02.12.2025

7. Календарний план:

Етапи роботи	Термін виконання
Збір вихідних даних, опрацювання літератури	15.02.2025
Аналіз технологічних процесів та методів переробки літій-іонних акумуляторів	30.05.2025
Дослідження та розробка ефективних методів переробки літій-іонних акумуляторів	21.06.2025
Дослідження екологічної і матеріальної ефективності та оформлення висновків	15.10.2025
Оформлення пояснювальної записки та графічної частини	25.11.2025

Дата видачі завдання « ____ » _____ 20__ р.

Завдання видав
науковий керівник

Анатолій БОНДАРЕНКО

Завдання отримав (ла)
магістрант (ка)

Вероніка ЖДАНОВИЧ

Реферат

Магістерська робота викладена на 56 сторінках, містить 13 рисунків, 3 таблиць, 1 додаток, 15 джерел літератури.

Предмет дослідження - методи екстракції та осадження літєвмісних сполук.

Мета моєї роботи полягає у дослідженні та розробці методів екстракції літію з літєвих акумуляторів для забезпечення їх екологічно безпечної промислової утилізації та знаходження добре інтегрованого методу переробки використаних літій-іонних акумуляторів в промисловий комплекс, який займається певними стандартними методами їх утилізації з метою переходу на закритий життєвий ланцюг виробництва цих батарей, що в свою чергу значно знизить залежність від імпорту та видобування цього рідко-земельного матеріалу за допомогою його повторного використання, по друге, значно зменшить токсичний вплив на навколишнє середовище, розвиватиме новітні виробничі напрямки в галузі переробки електронних відходів та створенню до них основи за для поліпшення нормативно-правового підґрунтя.

Ключові слова: літій, утилізація, силікат літія, екстракція, осадження, реакція обміну, літій-іонні акумулятори, переробка, водні розчини, LiCl.

Вступ.....	7
Розділ 1 Аналіз існуючих методів екстракції літію з літєвих акумуляторів	10
1.1 Значення літію у сучасних технологіях.....	10
1.2 Дослідження процесу рециклінгу за допомогою очищення компонентів.....	12
1.3 Структурна характеристика літій-іонних акумуляторів.....	15
1.4 Проблематика реалізації утилізації літій-іонних акумуляторів	16
1.5 Новітні методи переробки літій іонних акумуляторів.....	18
1.6 Всесвітній досвід переробки літій-іонних акумуляторів.....	22
1.7 Основні процеси хімічного вилуговування металу літію з літій-іонних акумуляторів.....	23
1.8 Аспекти екологічного вилуговування та утилізації відходів.....	26
Розділ 2 Розробка методів екстракції літію з літєвих акумуляторів.....	29
2.1 Розробка інноваційного методу переробки літій-іонних батарей.....	29
2.2 Аналіз хімічного процесу.....	39
2.3 Дослідження взаємодії солей літія з карбонатом натрію у водному середовищі.....	46
2.3.1 Хід досліду.....	46
2.4 Порівняння двох проведених досліджень.....	48
2.5 Вилуговування літія з акумуляторних батарей 18500.....	49
Розділ 3 Економічні критерії розроблених методів екстракції літію з акумуляторів.....	53
3.1 Економічна доцільність дослідження	53
Висновок.....	54
Практичні рекомендації.....	55
Список використаних джерел.....	56
ДОДАТОК А.....	58

Вступ

Через стрімкий розвиток технологій в сучасному світі, з'являються все нові методи використання енергетичних ресурсів фокусуючись на такі критерії, як компактність, високу енергоефективність та на одну із найголовніших питань сучасності це екологічну безпеку. Через питання стосовно екології та її збереження доцільно звернути увагу на ключеві деталі в сучасних ресурсозберігальних пристроях, а саме, на метал літій, який в свою чергу є ключовим елементом літій-іонних акумуляторів. Літій-іонні акумулятори є найпоширенішим видом акумуляування енергії, який використовується в багатьох електронних пристроях, а саме, в смартфонах, електроінструментах, електромобілях та безперебійних джерелах енергії, що в наш час в країні коли йде війна є дуже розповсюдженим способом акумуляування енергії. Але разом популярністю такого виду накопичення енергії все більше постає питання їх екологічної утилізації відпрацьованих літій-іонних акумуляторів, а саме, їх компонентів безпосередньо, металу літія та інших, щоб не лише зробити це дешевше а насамперед екологічно.

Моє дослідження ґрунтується на історії розробки методів за допомогою яких реалізується вилучення літія з літієвих акумуляторів, яка пов'язана з багатьма дослідниками діяльність яких було сфокусована на розробці ефективного з точки зору екології та енергетики технології з переробки літій-іонних акумуляторів. Шлях дослідження та розробки методу спрямованого на так звану регенерацію літія було розпочато ще у 1990-х роках, де було вперше запропоновано інженерами компанії Sony та Asahi Kasei переробляти катодний матеріал у промислових масштабах. Розвиток гідрометалургійних методів вилуговування літія відноситься до дослідників з університету Токіо, Осаки та інших наукових спільнот саме Японії, де за допомогою професорів Тосуо Касівагі та Кадзуо Міягави була вперше зроблена пропозиція реалізовувати кислотне вилуговування літія з літій-вмісних катодних елементів при низькотемпературних умовах проведення цієї роботи з отриманням осадження у вигляді карбонату або фторалумінату літія. В той час Європейське наукове товариство внесла свій ключовий внесок за допомогою команди дослідників із німецького інституту Fraunhofer UMSICHT, а саме, науковців під керівництвом Гаральда Страусса змогли досягти розробки вдосконаленого гідрометалургійного методу під час реалізації якого здійснюється мінімальний вплив на навколишнє середовище та рециклінг водних ресурсів. Навіть зараз ця технологія не рідко використовується для утилізації акумуляторів з електромобілів.

Краутом Джорджем, було запропоновано селективно реалізовувати розчинення літія у водній середі з концепцією безпосереднього відновлення катодного елементу. Сам Джордж є громадянином США та керував групою дослідників Національної наукової лабораторії Аргон, робота яких сприяла виникненню сучасних методів вибіркового осадження силікату літію,

карбонату літію та різноманітних фосфатів з використанням невеликої кількості реагентів. Також значний внесок внесли науковці автомобільної компанії BYD яка спеціалізується на виробництві електрокарів, в яких в свою чергу використовується велика кількість литій-іонних батарей, які в свою чергу компанія виготовляє у тому числі на своїх підприємствах, тому разом з китайськими університетами Гуанчжоу та Сучжоу під керівництвом професорської групи Лі Цзяньфен та Чженьяна була розроблена технологія вибіркової екстракції літія за допомогою органічних реагентів та сорбентів з наноструктурованим складом, їх метод дозволив значно зменшити вплив на екологію та енергетичні витрати.

Актуальність теми

Наш теперішній світ перебуває в часі глобальної цифрофікації та шаленого розвитку електротранспорту, електрообладнання та всієї електроенергетики, що призводить до дуже значного збільшення попиту на литій-іонні акумулятори. Через те що саме литій-іонні акумулятори є унікальними в своєму роді накопичувачами енергії вони стають незамінними в більшості електрофіцизованих галузях, від портативного електрообладнання до електромобілей закінчуючи системами накопичення енергії. Все це сприяє виникненню ключової проблеми їх експлуатації, а саме, сприяє накопиченню великої кількості відпрацьованих батарей, що створює значну загрозу навколишньому середовищу.

Другим по важливості питанням є нескінченність корисних ресурсів, а саме металу літію, який вже встиг стати стратегічним в нашому світі, видобуток якого з часом стане все більш дорогим. Спираючись на це утворюється висновок, що питання стосовно утилізації є подальшою переробкою та повторним використанням стає все більш необхідним з економічно-екологічних причин. Тому пропонується використовувати метод екстракції літія з відпрацьованих литій-іонних акумуляторів, що дозволить знизити потребу щодо первинної сировини в наслідок чого зменшить негативний вплив на навколишнє середовище, через мінімізації викиду небезпечних відходів з їх звичайної утилізації.

Саме тому дослідження та розробка екологічно безпечних та сучасних інноваційних методів вилучення металу літія має велике значення для реалізації ефективного сталого розвитку країни, що в свою чергу підвищить енергетичну безпеку та зменшить забруднення навколишнього середовища шляхом стимуляції інновацій до промислового сектору переробки відпрацьованих батарей.

Наукова новизна дослідження

Ключова наукова новизна мого дослідження полягає у розробці інноваційного методу переробки литій іонних акумуляторів, що включають в себе розуміння впливу різноманітних хімічних реагентів та характеристик вилуговування на найбільш ефективно отримання літію.

Наступним ключовим аспектом моєї роботи є оптимізація процесу та його умов з метою отримання найселективнішого методу вилучення літія при мінімізації виділення шкідливих речовин.

Впровадження екологічно доцільних рішень, що мають задовольняти сучасні стандарти сталого розвитку країни.

Тому наукова новизна моєї роботи полягає в розширенні галузі переробки відпрацьованих літій-іонних батарей за допомогою розробки новіших методів їх вилуговування, що значно сприяє збереженню ресурсів.

Розділ 1

Аналіз існуючих методів екстракції літію з літійових акумуляторів.

1.1 Значення літію у сучасних технологіях.

За допомогою проведеного дослідження дослідницькими агентствами в 2024 році було зроблено наступні висновки, за минуле десятиліття видобуток та використання літію зросло майже на 25% і в майбутньому таке зростання залишиться не змінним, якщо ще не збільшиться. Таке зростання зумовлене популяризацією та переходом на електричний транспорт та введення альтернативних джерел енергії таких як сонячна енергетика, вітрова і т.п., для чого необхідно мати системи які будуть ефективно зберігати електричну енергію з подальшим віддаванням її до споживача. Через всі вище перелічені фактори літій-іонні батареї сприяють значному зростанню небезпечних відходів, що в свою чергу утворює серйозну загрозу навколишньому середовищу, через свої токсичні компоненти, а саме, нікелеві сполуки, марганцеві, кобальтові та літійові якщо не буде створено належних методів утилізації.

Літій, який використовується в літій-іонних акумуляторах є стратегічною речовиною для будь-якої сучасної країни через велику економічну його цінність, то доцільніше розглянути не звичайні методи утилізації, а методи, за допомогою яких можна буде використовувати метал-літій повторно проходячи рециклінг, що дасть нам зменшення тиску на екологічну сферу шляхом зменшення його видобутку та іншими факторами, та економічною, що для того щоб добути літій, не потрібно видобувати земельні надра, а достатньо розробити стабільний метод його переробки. Саме тому створення доступних, ефективних та найголовніше екологічно безпечних способів реалізації екстракції літія з відпрацьованих акумуляторів є дуже актуальним направленням науково-технічних досліджень.

Сьогодні людству відомо лише кілька методів переробки літій іонних акумуляторів, серед яких популярнішими є пірометалургійний та гідрометалургійний методи.

В основі пірометалургійного методу лежить плавлення металів, з яких складається літій-іонний акумулятор, за допомогою високої температури з подальшим їх вилученням, такий метод має ряд недоліків таких як, не велика ефективність вилуговування літія, низька енергоефективність, та великим викидами шкідливих речовин в атмосферу. Наступним методом є гідрометалургій він є методом хімічного вилуговування металу в якому використовуються високо активні сполуки, як кислоти або комплексоутворювання, через що дає результат більшого проценту вилученого літія у вигляді сульфато-карбонатів. Але й гідрометалургійний метод має ряд недоліків таких як токсичність реагентів, які застосовуються як основний інструмент за допомогою якого і реалізується вилуговування через яких виникає необхідність очищення стічних вод куди потрапляє відпрацьовані хімічні елементи. Саме тому більшої актуальності набуває методи які зможуть поновністю замінити всі вище перераховані, або ж

вдосконалити існуючі способи утилізації відпрацьованих літій-іонних акумуляторів.

Окрему увагу набувають ті методи, які здатні реалізувати вилучення цільового літію або інших металів та поєднують в собі економічну вигоду і екологічну безпеку. Сучасній науці відомо о кількох новітніх методів, які мають потенціал до заміщення існуючих методів переробки, а саме, застосування розчинників органічного походження, іонних рідин, вилуговування за допомогою біологінга, регенерації за допомогою електрохімічного втручання та селективної сорбції.

Велику перспективу має напрям, за допомогою якого виникає можливість отримати високо-очищений розчин де майже не має домішок та отримати літій в формі фосфату та карбонату, це стає можливим коли дослідники комбінують кислотне вилуговування з методом під час якого використовують окислювання металів вторинного значення-кобальту де наступним кроком буде реалізація селективного осадження металу літія. Через реалізації багатоступеневого очищення та фракційного розділення цей метод можна реалізувати в промислових масштабах. Аналізуючи всесвітній досвід щодо переробки літій-іонних акумуляторів можна зазначити, що багато країн працює над системами програм для переробки відпрацьованих батарей в них робиться акцент на навколишнє середовище та екології тобто не лише тільки прибуток, такі програми мають більше розповсюдження в найрозвиненіших країнах, а саме, Китаї, Японії та Америці. В таких програмах реалізується принцип ре-циркуляції, це означає, що при закінченні терміну використання такої продукції де використовуються літій-іонні акумулятори, компанії де вони були створені мають реалізувати повернення та переробку своєї продукції після фактичного закінчення терміну їх експлуатації. Тому виникає необхідність у зв'язку з зростаючим попитом на акумуляторні батареї в Україні розробити власні методи переробки літій-іонних батарей, які будуть враховувати вітчизняні національні еколого-технічні стандарти. Для реалізації переробки літій-іонних акумуляторів перш за все необхідно розуміти хімічну структуру цих батарей, складність полягає в вилуговуванні літію серед якого є складні сполуки літій-залізо-фосфат (LiFePO_4), літій-нікель-манган-кобальт-оксид, що має хімічну формулу у вигляді (LiNiMnCoO_2) та інші полімерні компоненти, через що виникає гостра потреба в розумінні хіміко-фізичній взаємодії цих сполук між собою, що дозволить зробити прогноз майбутніх дій під час процесу екстракції та обрати умови, які будуть найбільш доцільні для вилуговування металу літія.

Наступним по значимості є безпековий критерій під час реалізації переробки літій-іонних накопичувачів енергії. Як правило навіть якщо літій-іонний акумулятор вже не має достатнього зарядку для нормальної роботи він може мати залишкову енергію, другим фактором є електроліт який має підвищену реактивність та, як наслідок токсичність сполук. Тому насамперед під час їх переробки до переходу безпосередньо до екстракції металів, необхідно реалізувати безпечну дезактивацію щоб була можливість без ризику їх розібрати. Існують два види заходів по зниженню ризиків під

час їх переробки, це хімічний та термічний вид обробки, за допомогою якого можна значно знизити вірогідність займання з утворенням шкідливих речовин або вибуху. Необхідно приділити увагу охороні праці під час роботи з літій-іонними накопичувачами енергії.

З усього вище перерахованого можна розділити процес утилізації шляхом переробки літій-іонних батарей на кілька етапів, а саме:

- Логістика (реалізація збирання та перенесення транспортування непридатних до використання літієвих акумуляторів).

- Механічна переробка та сортування елементів.

Реалізація вилуговування та екстракції металів літія з батарей, що має бути оптимізовано під енергетичні, екологічні, часові та матеріальні аспекти і нюанси

1.2 Дослідження процесу рециклінгу за допомогою очищення компонентів.

Від рециклінгу батарей також залежить й геополітика країни через те що літій один із найзатребуваних металів в сучасному світі, від якого залежить стратегія сталого розвитку багатьох країн, через те що від нього залежить багато стратегічних напрямків, таких як зелена енергетика, яка повністю має залежність від значних літій-іонних накопичувачів, безперебійні джерела енергії на підприємствах та електротранспорт. Саме тому реалізація рециклінгу літію є одним із важливіших напрямків будь якої розвинутої економіки, що призведе до зменшення видобутку, шкідливих викидів та зменшенні витрати та зберігання та утилізацію літій-іонних акумуляторів. Вище перераховане стає все більше актуальне для України, яка в свою чергу має великий потенціал до створення власної системи переробки літієвих акумуляторів, що не лише дасть змогу зменшити залежність від імпорту такої продукції, а й розвиватиме українську хімічну та екологічну промисловість. Процес переробки літієвих акумуляторів поєднує в собі наукові дисципліни з електрохімії, способи переробки металів та їх вилуговування, електроінженерії та екології. Цей напрям має дуже великий аспект новизни, результати якої можуть бути покладені в розробку новітніх способів переробки літієвих акумуляторів та нормативно-правових документів, які будуть юридичною основою в системі регулювання утилізації небезпечних компонентів.

Дослід в якому реалізується вилуговування екстракції літію з акумуляуючих батарей дає можливість не лише зменшити небезпечний вплив на екологію країни, але й дає можливість для створення новітніх напрямків в сучасної промисловості, які будуть направлені на сталий розвиток країни. Вже існують сучасні підприємства, які впровадили процеси повної утилізації акумуляторних батарей навіть з повним відновленням електроліту та катодних і матеріалів з деякими іншими видами металів, що є прикладом для створення, ще більш сучасних та ефективних видів таких підприємств які стосуються літій-іонних акумуляторів. Розробка та впровадження таких процесів в промисловому вигляді не лише економічно вигідні, але й дають можливість використовувати перероблені матеріали повторно в виробництві

акумуляторних батарей, що в свою чергу замикає цикл використання матеріалів.

Ведуться пошуки більш економічного способу екстракції літєвих батарей з точки зору використання хімічних реагентів, за допомогою їх регенерації та шкідливих викидів в атмосферу. Дослідження та розробки таких методів дають потенціалу можливість значно мінімізувати антропогенний слід на навколишнє середовище, а саме зменшити викиди до водойм та забруднення ґрунту через потрапляння важких металів та токсичних матеріалів в них. Необхідно враховувати соціальний аспект розповсюдження літій-іонних акумуляторів, обсяги яких зростають зі збільшенням попиту до електромобілей, різноманітної електроніки, яка використовуються у всіх сферах нашого життя від побуту до роботи, яка все більш переходить до незалежних джерел енергії відносно побутової та промислової мережі. Тому виникає необхідність створення ланцюгу переробки літєвих акумуляторів починаючи з розробки інфраструктури зі збиранням батарей в доступних для людей місцях та подальшої їх переробки. Необхідно також розробити нормативно-правову базу відносно нашої країни використовуючи напрацювання європейських країн, яка буде регулювати етапи експлуатаційного циклу починаючи від виготовлення, закінчуючи їх збиранням та утилізацією. Багато європейських країн мають відповідні вимоги в яких закладається відповідальність виробників за кінець життєвого циклу цих батарей із всіма рівнями безпеки, щодо їх утилізації саме тому для нашої країни стратегічно необхідно розробити подібний документ, який буде давати можливість впровадити новітній спосіб екстракції літій-іонних акумуляторів.

Дана магістерська робота присвячена розгляду існуючих і розробці та дослідженню новітніх методів екстракції літію з літій-іонних акумуляторів.

Через те що літій поєднує в собі високу хімічну активність в той час коли має досить низьке значення густини він являється хімічним елементом який має одну із найбільших перспектив в сучасному світі це пояснюється завдяки в тому числі його значенням в періодичній таблиці Менделєєва де він фактично позиціюється, як метал що має найменшу масивність з неявно-вираженими редуційними функціями. В електрохімічних аспектах літій має дуже високу ефективність з точки зору анодного матеріалу у вторинних електрохімічних накопичувачах електричного струму через свою надзвичайно високу здатність літія віддавати електрони саме тому літій іонні акумулятори стали провідними елементами сучасною електротехніки та електроніки.

Літій-іонні акумулятори мають високі показники енергетичної щільності, а саме, до 250 Вт*год/кг що значно виділяється з точки зору фізико-хімічних властивостей від інших елементів, також видатковим показником можна назвати довговічність таких батарей, а саме, більше 1000 циклів заряду-розряду, що дуже не значно впливає на ємність батареї, при низькій масі кінцевого продукту відносно інших аналогів пояснює їхню домінацію на ринку накопичувачів енергії. За допомогою своїх надзвичайно

позитивних характеристик літій-іонні є універсальним джерелом енергії, що відкриває можливість к їх найбільш ефективному використанню в електронних пристроях , енергетиці, в системах безперервного живлення та в електричному транспорті. Також великої популярності літій-іонні акумулятори отримали в сегменті стабілізаційного обладнання, що використовується для балансування навантажень в генеративних потужностях альтернативних джерел енергії.

Через такі аспекти, як диджиталізація інфраструктури людського побуту та збільшення виробництва електромобілей причиною якого є їх світова популяризація, як транспорту майбутнього попит на метал під назвою літій дуже стрімко росте. До порівняння можна взяти дослідження провідних аналітичних організацій міжнародного рівня, які стверджують, що в порівнянні з 2020 роком обсяги споживання у 2030 році зростуть в принаймні у 5-8 разів, що в свою чергу ставить цей метал на рівень стратегічної сировини для будь якої сучасної країни, від якого залежить національна безпека та енергетична незалежність для більшості розвинених країн. Одною з таких країн можна назвати Австралію, яка видобуває переважно 50% всього світового об'єму літія у вигляді рудної сировини, в той час коли Чилі та Аргентина до прикладу має спеціалізацію у видобутку літія за допомогою підземних соляних розсолів (у світі ці три країни мають назву “Літієвий трикутник”), але є і така країна яка має повний цикл створення ЛПБ, а саме, Китай , він видобуває, переробляє та експортує вже кінцевий продукт у вигляді літій-іонних батарей далі ЛПБ. Через таку стрімку популяризацію літій-іонних акумуляторів, наслідком якого є збільшення видобутку та переробки літія виникають значні екологічні неприємності у вигляді виснаження підземних водоносних горизонтів, що несе собою деградацію природних екосистем через необхідність значної кількості води під час реалізації екстракції літія з природних розсолів. Стосовно іншого виду видобутку літія, рудникового, він також має значні екологічні негативні наслідки у вигляді значного порушення земельного ландшафту, накопиченням відходів які мають високий рівень токсичності через певні небезпечні елементи у їх складі, та пиловим забрудненням. Через всі вище перераховані негативні наслідки видобутку літія, в науковому середовищі все більш актуальнішим стає питання розробки новітніх, безпечних, екологічних методів видобутку літія в тому числі рециклінгу ЛПБ мета якого буде намагання зменшення значної залежності від первинної сировини, та впровадження цих методів в промисловий рівень. Тому літій є ключовим критично важливим хімічним елементом, який має велике значення в технологічному суспільстві для реалізації його сталого розвитку, що вимагає не тільки нарощування його видобутку але й оптимізації його всього життєвого циклу починаючи від видобутку та закінчуючи переробкою ЛПБ з дотриманням усіх ключових економічних, екологічних та соціальних аспектів.

1.3 Структурна характеристика літій-іонних акумуляторів

Літій-іонна батарея є складна електрохімічна система, структура якої складається з таких компонентів: аноду, катоду, електроліта та сепаратора. Задля забезпечення ефективних експлуатаційних характеристик розрядження та заряджання кожен з цих елементів виконує критичні ролі її подальшого використання, а саме, такі як термін служби, енергетичну щільність, що визначає її майбутню ємність, безпековий аспект та загальну ефективність накопичувача енергії. Одним із ключових елементів є катод, він позиціонується як позитивний електрод, склад якого зазвичай базується на метал-оксидів літій-вмісних груп, найбільшого поширення з яких отримуємо літій-залізофосфатний (LiFePO_4), літій-кобальтовий (LiCoO_2), літій-марганцевий (LiMn_2O_4), та літій-нікель-залізофосфатний оксид (NMC). Відбір катодного елементу, а саме матеріалу з якого він буде створений, є ключовим для вибору в діапазоні яких напруга буде експлуатуватись ця батарея та яку питому енергетичну ємність буде мати опираючись на такі оперативні характеристики, як діапазон робочих температур та запас міцності в контексті циклічних навантажень. До прикладу можна взяти літій-залізофосфатний катод, який показує високу стабільність при значному діапазоні робочих температур через що має підвищений термін експлуатації, що впливає на його понижено відносно інших матеріалів, енергетичну щільність. Наступним ключовим елементом є анод літій-іонної батареї який позиціюється, як негативний електрод який в більшості літійових батареях створений з графіту, який складається зі шару вуглецю, який має здатність інтеркальовувати під час процесу заряджання іони літія. Але вже ведуться розробки щодо заміни графіту на кремній, літій-титанат або графен, які зможуть реалізувати значно вищу анодову місткість. Ще одним ключовим аспектом матеріалу якого створюється анод є його можливість віддавати іони літія без втрати ємності акумулятора під час великої кількості циклів заряджання та розряджання. Реалізацію функції транспортування іонів літія між катодом та анодом в літій-іонній батареї бере на себе електроліт, який в класичних акумуляторах має рідкий стан. Зазвичай склад електроліту основна на органічних карбонатах, таких як, димети-карбонат та йому подібні в розчин, яких входять літійові солі. Від вибору складу електроліта залежить багато безпекових факторів, таких як температура займання, електродосумісність, експлуатаційна стабільність, та провідність. Ведуться дослідження щодо впровадження електролітів твердого або гібридного типу мета яких мінімізування вірогідності займання шляхом підвищення термічної стабільності. Для запобігання короткому замиканню використовується такий елемент, як сепаратор, який реалізує фізичне відокремлення аноду та катоду та дає можливість вільно рухатись іони літію через пори з на полімерному шарі з якого він і складається. В класичній реалізації він виготовляється з поліпропілену або поліетилену, які мають контрольовані параметри пор, властивостями яких має бути забезпечення хімічної інертності, термічної нейтральності, механічної та хімічної міцності до

розчинників.

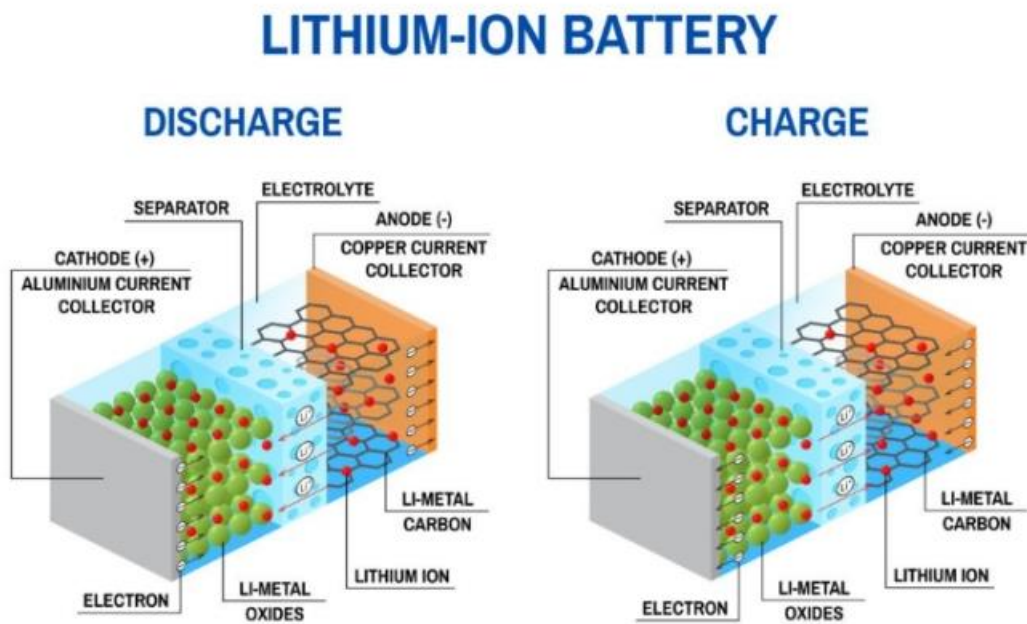


Рис.1.1- Схематичне зображення літій-іонної батареї

Процеси зарядки та розрядки реалізуються за допомогою оборотних електрохімічних процесів, що відбуваються в середині літій-іонних акумуляторів, які пов'язані з транспортуванням іонів літія від анода до катода та в зворотному напрямку. Коли експлуатаційний термін акумуляторної батареї підходить к кінцю, вона переходить до розряду електрохімічних відходів з підвищеним рівнем небезпеки через токсичні елементи такі як органічні розчинники та фторвмісні сполуки, в той же час є надзвичайно цінні з точки зору наявності рідко-земельних елементів стратегічного значення: літій, кобальт, нікель, графіт, марганець. Саме тому відпрацьовані ЛІБ позиціюються не тільки як небезпечні електрохімічні відходи, але й як джерело вторинної сировини з якої можна вилучити стратегічні рідко земельні матеріали.

1.4 Проблематика реалізації утилізації літій-іонних акумуляторів

Спостерігається протягом останніх кількох десятиліть багаторазове збільшення кількості створених літій-іонних акумуляторів, що мають застосування в багатьох сферах починаючи від мікроелектроніки закінчуючи електромобілями та стабілізуючими системами, що використовуються в альтернативній енергетиці. Експлуатаційні масштаби літій-іонних акумуляторів з кожним днем стають більшими разом з цим зростають й обсяги споживаних батарей, які вже вичерпали свій ресурс, які після цього переходять до розділу техногенних відходів, що створює нові екологічні виклики для людства.



Рис.1.2- Графік зростання річного обсягу виробництва / попиту на літій-іонні батареї (GWh) за 2020–2024 р

Через наявність у складі літій-іонні батарей токсичних елементів, таких як важкі метали, фторвмісні сполуки, належать до відходів небезпечного характеру згідно з міжнародних класифікації. Через їх активне внутрішнє середовище виникає вірогідність неконтрольованого самозаймання та вибуху, зазвичай це виникає через неналежне зберігання або механічне пошкодження відпрацьованих літій-іонних акумуляторів, в наслідок таких дій утворюються токсичні парові утворення та виділення дуже високої температури, що в свою чергу становить пряму загрозу людині та навколишньому середовищу. Знаючи всі вектори небезпеки, які можуть створювати без контрольована утилізація літій-іонних акумуляторів заходи для збільшення рівня організації є вкрай невеликим, як і в нашій країні так і в Європейських. В загальному це обумовлено недостатньо пропрацьованою стратегією щодо створення необхідної інфраструктури для контрольованого збору, ефективного нормативно-правового регулювання та держконтролю зі сторони держави. Тому більшість відпрацьованих акумуляторів доставляється на звичайні звалища побудови відходів або експортується за кордон де ситуація з утилізацією літій-іонних батарей є кращою.[2]

Вище перераховані небезпечні та мало проработані аспекти щодо поводження з відпрацьованими літій іонними акумуляторами становить справжню економічну та екологічну проблему для нашої країни і для усього світу. Якщо ефективно реалізувати процес рециклінгу, то за попередніми розрахунками можна вилучити від 90 до 95 відсотків корисних металів за допомогою якого можна значно зменшити процес видобутку первинною сировини та створити концепцію замкненого циклу в економіці країни. Спільнота світових науковців, активно працюють над пошуком більш ефективних методів утилізації. На теперішній час відомо про два найрозповсюджених методів переробки ЛІБ гідрометалургійний та пірометалургійний, вони дають можливість рециркуляції цінних металів зі

збереженням їх основних властивостей, але нещодавно стало відомо про знаходження перспективних методів утилізації літій-іонних батарей, а саме, біовилуговування, в основі цього способу лежать органічні сполуки мікроорганізмів або мікрохімічна активізація, та первинного демонтажу батарей, що значно збільшить безпекові характеристики праці для персоналу. Катастрофічним для екології є фактор стихійного накопичення літій-іонних акумуляторів на ділянках побутового сектору, через потенційне потрапляння важких металів та електролітів, що може призвести до тривалого забруднення водних ресурсів, земельних ділянок, ґрунту та екології в цілому в наслідок чого можливе акумулювання цих речовин в живих організмах тварин та людей. Через термохімічну реактивність компонентів з яких складається літій-іонна батарея також виникає великий ризик виникнення пожеж, що неодноразово було зафіксовано в інших країнах. Тому реалізація впровадження інформаційно -просвітницьку методику повідомлення громадян щодо правильного поводження з акумуляторними батареями у яких вийшов термін експлуатаційної придатності є вкрай важливим.

Можна підсумувати, що проблема утилізації та правильного поводження щодо відпрацьованих акумуляторів має багатошаровий характер та потребує загально дисциплінарного характеру з заохоченням як звичайних громадян так і місцевих самоврядувань, як наукових та і громадських діячів. Лише за допомогою розробки та впровадження ефективних методів утилізації як системного підходу можна реалізувати часткове повернення рідких земельних копалин зменшивши їх видобуток та негативний вплив на навколишнє середовище.

1.5 Новітні методи переробки літій іонних акумуляторів

Ефективне використання земельних ресурсів та пошук шляху до сталого розвитку не є ефективним без реалізації переробки літій-іонних батарей в яких закінчився термін придатності. Кількість відпрацьованих батарей стрімко зростає через популяризації електротранспорту та мікроелектроніки яка стає все більш портативною та автономною завдяки літій-іонних батарей, систем зберігання енергії, що є актуально в наш час разом зі всім цим зростає є кількість відпрацьованих батарей, що несуть собою реальну загрозу навколишньому середовищу. Виникає необхідність вилучення компонентів літій-іонних батарей через їх склад в який входять цінні метали такі як: літій, марганець, нікель та інші, це дозволить також зменшити навантаження на видобуток первинних копалин та мінімізувати екологічну небезпеку, яка існує з використанням цих акумуляторів. Нас сьогоднішній момент існує кілька видів переробки літій-іонних акумуляторів, а саме, гідрометалургійний в основі якого лежить хімічна дія на метали, які входять до складу батареї та с подальшим їх вилуговуванням за допомогою електролізу, що задовольняє більшість критеріїв щодо їх ефективності, але через це вимагає значної складності чистки розчинів. Пряме відновлення де реалізується ретельне сортування активних компонентів та попередні діагностичні процеси батарей результатом якого є можливість зберігання їх первинної структури та мінімізації витрат на

повторне виробництво. Пірометалургійний метод переробки літій-іонних акумуляторів передбачає високотемпературний вплив на компоненти батареї, метою якого є вилучення металів, що вимагає високих енергетичних затрат та значного втручання в екології у вигляді викидів шкідливих речовин. Необхідно створити сучасну систему збирання відпрацьованих літій-іонних батарей для успішного впровадження ефективного методу їх переробки. [3]

Одним із найпопулярнішим та простим методом переробки літій-іонних акумуляторів є механічний. Цей метод є першим кроком в процесі їх переробки. Це обумовлено тим, що його реалізація не вимагає високотехнологічного, хімічного або енергетичного впливу, тому що здійснюється фізичне потреблення та розподілення елементів акумуляторної батареї, після чого вони підготовлюються до подальшої переробки хімічним або температурним впливом. Відносна простота та можливість автоматизації процесу в якому задіяне обладнання порівняно не великої вартості позиціонує цей метод, як високоефективний. Процес механічної переробки розподілений на три етапи. Першим етапом є безпосередній демонтаж акумуляторної батареї, яка в свою чергу розбирається на окремі модульні елементи, це обумовлено заходами безпеки від короткого замикання, витік електроліту та можливим займанням елементів. Другим етапом після реалізації демонтажу окремих модулів є фізичне подрібнення компонентів таких як корпусу, електродів та сепаратора батареї за допомогою дробарок або млинів до заданого розміру. Третім етапом є сортування подрібненого матеріалу на пені класифікації за такими характеристиками, як магнітність, щоб відокремити металеві частини та електропровідність для розділення металів на мідь, фольгу та алюміній. Для реалізації третього етапу також можуть використовувати вібростоли та сепаратори.

Кінцевим продуктом механічної обробки є відокремлені фракції, пластик, струмопровідні, електродні матеріали один від одного. Після чого певні фракції піддаються до більш технологічної гідро та пірометалургічної переробки. Одним із найнегативнішим аспектом такої переробки є утворення пилу, що складається з мікродисперсного пилу в якому знаходяться шкідливі речовини та їх сполуки, але це можна мінімізувати за допомогою фільтраційних заходів та збереження працівників за допомогою засобів індивідуального захисту. [4, с.45]

Наступним методом утилізації є пірометалургійний, який є найрозповсюдженим способом термічної обробки літій-іонних акумуляторів. В основі цього методу лежить температурний вплив на акумуляторну батарею температури вище 1500 градусів за допомогою чого виникає можливість відокремлення цінних металів з активних компонентів. За допомогою цього методу можна переробити акумулятори склад яких не є відомим в той час коли попередня переробка не є економічно доцільна. Цей метод поділяється на 3 етапи. Перший етап - це попереднє нагрівання акумуляторної сировини з метою відокремлення органічної сировини, електроліту, допоміжні речовини тощо, що значно зменшує ризик неконтрольованого займання. Другим етапом є процес основного плавлення який реалізується під час

нагрівання акумуляторних батарей більше 1500 градусів, через, що утворюються металеві сплави основа яких є металеві сполуки з заліза, кобальту, нікелю та шлакових фаз в состав яких входить оксиди літія, марганцю та алюмінію. Потім рідкісні метали концентруються в сплаві та рафінуються. Третім та кінцевим етапом є рафінування, а саме, з метою їх подальшого використання у виробництві проводиться очищення металевих сплавів від домішок які утворились під час основного плавлення, реалізується це за допомогою електролізу, хімічного та інших методів.

Універсальність є перевагою пірометалургійного методу над іншими, це обумовлено тим що він підходить до різних типів акумуляторних батарей не залежно від параметрів їх сталості та составу. Але через високу енергоємність цього методу особливо під час підтримання необхідної температури та в коштовному обладнанні цей метод не є ефективним з матеріальної точки зору через втрату літія, частина якого утилізується під час процесу вилучення, що значно знижує його доцільність. Ще одним із негативних факторів є виділення токсичних парів таких як оксидів сірки та азоту і інших що потребують в очищенні. Але завдяки універсальності та незважаючи на всі мінуси цього методу він охоче застосовується на промислових спеціалізованих підприємствах.

Розглянемо ще один популярний метод більш детально, а саме, гідрометалургійний, який по суті є одним із більш ефективним методом переробки літій-іонних акумуляторів, не рідко зустрічається на промислових підприємствах по масштабах не поступається від пірометалургійного. Даний метод базується на використанні хімічних реагентів за допомогою яких реалізується екстракція металів. Саме завдяки високого показника ефективності та можливості ретельного налаштування параметрів керування цей метод здобув популярності в промисловості. Гідрометалургійний процес поділяється на три основні етапи. Перший це процес вилуговування металів, це застосовується після механічної переробки, мілко подрібнені частинки кобальту, нікелю та літію додають в хімічний розчин, таких реагентів, як сірчаної кислоти, соляної або азотної або можуть в комбінацію з відновниками цих елементів для поліпшення проходження процесу, після чого виконується їх екстракція. Кінцевим результатом цього етапу є високовідсоткового вилучення літія до 90% та кобальту до 98%.

Після закінчення процесу вилуговування металів починається їх фільтрація шляху центрифугування відокремлюються частини шляхів та інших матеріалів, що не розчинились, від рідкого розчину. Результатом цього етапу є чисті та концентровані іони металів що були вилучені після першого етапу. [5]

Третій етап є відокремлення металів в середині розчину один від одного, мета якого є їх подальша обробка за допомогою карбонатів для реалізації осадження, яку можна реалізувати декількома способами. Перший спосіб можливий з розчином екстракції або осадження за допомогою карбонатних сполук де другий спосіб можна зробити за допомогою електролізу. Метою та результатом будь якого способу є одержання солі які

можна використовувати в повторному виробництві акумуляторів. Інколи використовуються для вилуговування металів лужні методи, основа яких складається з NaOH, KOH, які є більш доцільні для отримання літію. Саме ці технології мають менш небезпечний вплив на навколишнє середовище але мають вищий відсоток втрати реагентів та меншу можливість відокремлення металів.

Основною перевагою гідрометалургійного методу є можливість отримання кінцевого результату у вигляді металів із високим рівнем частоти для повторного використання у виробництві літій-іонних акумуляторів, та низьким рівням шкідливості навколишньому середовищу відносно того ж пірометалургійного. Але цей метод вимагає ретельного контролю та ефективної утилізації реагентів з можливістю їх повторного використання.

На рисунку зображена таблиця з порівняльними характеристиками різних методів.

Таблиця 1.1

Таблиця з порівняльними характеристиками різних методів

Параметр	Механічні	Пірометалургійні	Гідрометалургійні
Стадія процесу	Початкова	Основна / термічна	Основна / хімічна
Складність обладнання	Низька	Висока	Середня
Вилучення літію	Низьке	Низьке	Високе
Вилучення кобальту/нікелю	Низьке	Високе	Високе
Екологічність	Висока	Низька	Висока
Собівартість	Низька	Висока	Середня

Сучасні методи утилізації можна поєднувати кількома методами переробки одночасно, таких, як механічна переробка та хімічне вилуговування. В сучасній літературі такі методи мають назву гібридні схеми переробки, за допомогою яких виникає можливість покращити процес вилучення металів та значно зменшити матеріальні витрати на енергообладнання та шкідливої дії на навколишнє середовище. Ще одним перспективним методом можна вважати біовилуговування в якому

застосовуються живі мікроорганізми, що надає подальші перспективи розвитку в цій сфері.

1.6 Всесвітній досвід переробки літій-іонних акумуляторів

По всьому світі питання щодо переробки літій-іонних акумуляторів в яких закінчився ресурс стає все більш гострим особливо з точки зору екології, стратегії сталого розвитку та створення економіки замкненого циклу. Це обумовлено стрімкою популяризацією електротранспорту та мобільних систем зберігання енергії зокрема в яких використовуються переважно тільки акумулятори основа яких є літій. Локомотивом розробки та впровадження технологій переробки акумуляторів є як раз ті країни на яких відсоток їх споживання припадає найбільше, а саме, Японія, США, Південна Корея, Європейський Союз та Китай. Якщо взяти до прикладу Японію та Європейську країну Німеччину можна зазначити, що в них системи обов'язково збору шляхом повернення літій-іонних акумуляторів має дуже високий розвиток на рівні споживачів та виробників де законодавча база зобов'язує обох передавати їх до пунктів утилізації де спеціалізовані компанії реалізують переробку з дотриманням всіх необхідних екологічних стандартів. Саму в таких країнах активно впроваджуються технології гібридної переробки літій-іонних батарей, що можуть включати в себе механічні, хімічні та термічні методи переробки, що збільшити ефективність вилуговування цінних металів таких як, кобальт, нікель, літій тощо з наступним поверненням їх до виробництва батарей. Якщо взяти до прикладу Японську компанію Sumitomo Metal Mining, яка спеціалізується на переробці літій-іонних акумуляторів використовуючи багатошарову переробку за допомогою якої відсоток вилучення кобальту та літію досягає 98 та 90 відповідно.



Рис. 1.3. Завод з переробки літій-іонних акумуляторів Sumitomo Metal Mining

У європейському союзі розвиток екологічного законодавства теж активно спрямовано на мінімізацію негативних наслідків відпрацьованих ЛІБ на навколишнє середовище та стимуляцію використання їх у

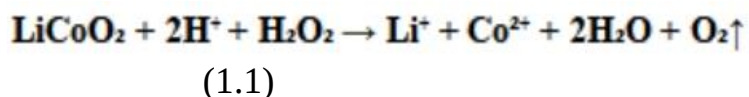
повторному циклі виробництва. В той час в Україні розробка та впровадження подібних технологій не має високої популяризації та має лише початковий характер через майже повної відсутності системної інфраструктуру щодо збирання, сортування та подальшої переробки ЛПБ. Відносний занепад технологічного потенціалу щодо переробки ЛПБ пояснюється ще незацікавленістю державних та промислових структур в створенні необхідного підґрунтя у вигляді грантів, пілг та різних видів інвестицій, ці фактори є причиною недостатнього виділення фінансування для науково-дослідницької діяльності, що значно гальмує розробку та впровадження будь-яких інноваційних рішень в цій сфері. А існуючі рішення, що були реалізовані, були розроблені та впровадженні ентузіастами або невеличкими компаніями, які мають дуже обмежені ресурси.

Ще одним аспектом, який значно гальмує будь які ініціативи на рівні держави, є відсутність розробки нормативно-правової бази за допомогою якої можливо було б реалізувати контроль над збиранням, транспортуванням та переробкою ЛПБ. Але треба підкреслити що в останні роки в Україні, зі збільшенням інтеграцією до Європейського Союзу у сфері екології, почався збільшуватись інтерес щодо тем пов'язаних з методами утилізації батарей з залученням досвіду міжнародних лідерів в цій сфері що може слугувати двигуном розвитку та впровадження екологічних програм в нашій країні. Підсумовуючи можна сказати, що хоч Україна і перебуває лише на початку шляху розробки системи утилізації ЛПБ, але наявний потенціал створює всі умови для активного розвитку і цій сфері з умовою всебічної підтримки держави та суспільства.

1.7 Основні процеси хімічного вилуговування металу літію з літій-іонних акумуляторів

Ключовим етапом є гідрометалургійної переробки ЛПБ є процес вилуговування за допомогою якого можна перевести рідкісні метали, такі як літій у рідку форму з можливістю подальшого відокремлення та очищення. Зазвичай літій присутній у катодних матеріалах ЛПБ в суміші з іншими металами, а саме, в таких сполуках як літій-кобальтового, літій-марганцевого оксиду або фосфат. Хімічний сенс процесу вилуговування полягає в взаємній хімічній реакції лужних сполук з катодними матеріалами з метою руйнації кристалічної решітки з подальшим вивільненням іонів металів у розчин. Найпопулярнішими реагентами, що використовуються під час хімічного вилуговування є кислоти мінерального походження на прикладі сірчаної, соляної, азотної кислоти. Для збільшення ефективності процесу інколи додають відновники типу перекисі водню або глюкозу з метою зменшення активності процесу окиснення кобальту й збільшення реакції розчинення металів.

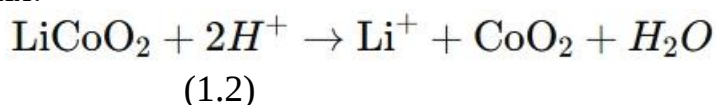
Класична реакція вилуговування LiCoO_2 у середовищі H_2SO_4 виглядає так:



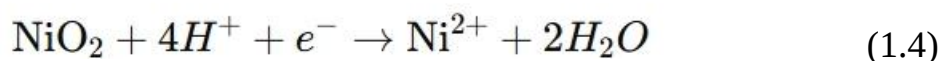
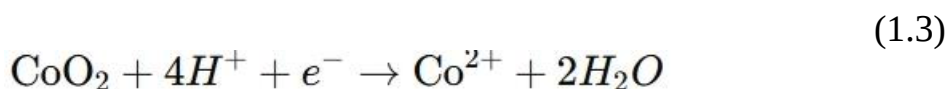
Такі розчини, як NaOH або KOH можна використовувати як альтернативні лужні розчини що використовуються під час процесу вилуговування металу літія, які мають підвищену ефективність для певних видів катодів в особливості фосфатних в той час коли інші метали не можуть перейти до розчинного вигляду. Лужне вилуговування має низку негативних аспектів у вигляді малої швидкості та селективності процесу але перевершує в екологічних. Також ефективність вилуговування залежить від таких параметрів, як температура, яка має бути на рівні 50-90 градусів для збільшення пришвидження хімічної реакції, концентрації хімічних реагентів від яких залежить глибина розчинення, час контакту з реагентами зазвичай він складає від 30 хвилин до кількох годин в залежності від співвідношення сполук та перемішування для покращення обміну масі між фазами.

Якщо оптимально підібрати умови під час якого буде реалізовуватись процес вилуговування літія, можна досягти рівня 90-95 відсотків, що є дуже важливим для повторного використання критичних ресурсів під час виробництва нових батарей.

Хімічне розчинення металів та відокремлення складних оксидних сполук, що лежать в основі катодних матеріалів зазвичай лежить основою процесу вилуговування ЛІБ. Під час реалізації процесу вилуговування проводиться розчеплення оксидних металів за допомогою хімічних реагентів на іони, які потрапляють до розчину. Прикладом є хімічна реакція літія під час процесу вилуговування:



У формулі описується процес вилучення літія у кислотному середовищі з твердого катодного матеріалу LiCoO_2 де кристалічна решітка осаду літія-кобальту взаємодіє з протонами (H^+) та шляхом заміни літія транспортує іони Li^+ до розчину. В той же час залежно від умов з метою подальшого збереження твердого стану або розчинення синтезується кобальт оксид (CoO_2). Процес описаний в реакції вище є головним в отриманні літія з метою подальшого його використання, швидкість проходження реакції в першу чергу залежить від концентрації кислоти використовувану в процесі синтезу та температури напряду впливає на вилуговування та вибірковість. Але разом із розчиненням літію також в реакцію входять кобальт, нікель та марганець які разом із літієм розчиняються в кислотному середовищі, цей процес значно ускладнює вибірковість в розчині, тому найголовнішою метою вилуговування та подальшого селективного процесу є максимальна концентрація розчиненого літія з мінімальною кількістю переходів нікелю, марганцю та інших металів до розчину. Одною із головних умов кращого селективного вилуговування є вибір кращих залежно від умов розчинів та реагентів. Якщо взяти до прикладу сірчану кислоту, то реакція набуває наступного вигляду:



Реакції вище описують процес вилуговування з оксидів в кислотному середовищі таких металів як нікель та кобальт. Під час цієї реакції реалізується підтримка переходу металів Co^{2+} і Ni^{2+} у розчин, що мають вигляд двовалентних іонів, за допомогою протонів та електронів, що надходять за допомогою процесів що виникають в катодах та або відновників. Недоліком такого процесу є те що процес селективності під час реалізації вилуговування металів є меншим відносно літія, що може змусити пристосовувати додаткові етапи очищення металів з розчину. За допомогою впровадження контрольованого процесу проходження реакцій можна отримати значне зменшення втрат металів з оптимізації технології їх вивчення.

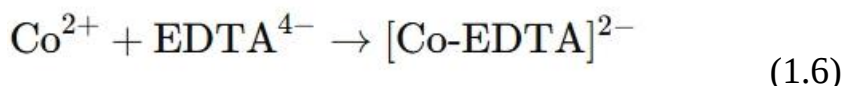
Саме лужне вилуговування за допомогою гідроксиду натрію надає можливість селективного отримання літія у вигляді гідроксиду літія.



В зрівнянні зазначеному вище наведено реакцію лужного вилуговування в якому катодний матеріал LiCoO_2 вступає в реакцію з гідроксидом натрію (NaOH) на виході якої отримаємо синтезований гідроксид літія (LiOH), який має гарні показники розчинності в H_2O та в твердому стані кобальтовий натрієвий комплекс. Різниця цього методу від кислотного в тому, що з'являється можливість на вибір вилуговувати метали наприклад літій в той час коли інші залишаються в нерозчинну вигляді, що значно полегшує подальшу селективність. Відносно цих двох видів вилуговування, саме лужне вимагає більшої кількості часу та витрачених на цей процес реагентів.

Найголовнішим в процесі вилуговування є доцільне керування параметрами часу, температури та хімічної концентрації реагентів з дотримання співвідношення рідких та твердих фаз, це можна уявити з модулювавши процес підвищення температури з 70 до 90 градусів, ми отримаємо значну більшу швидкість реакції та зменшення параметру селективності вилуговування через більш інтенсивне розчинення більшості металів. Щоб збільшити параметр селективності розбивають цей процес на декілька етапів, а саме, на першому етапі можуть використовувати лужні розчини або хімічно менш активні кислоти, що здебільшого можуть розчиняти тільки літій в той час коли інші метали залишаються не розчинені. На другому етапі поетапного вилуговування застосовують вже більш концентровану кислоту та відновники, прикладом є перекіс за допомогою якого відокремлюють такі метали як нікель та кобальт, під час реалізації цього методу виникає можливість контролювати іонну розчинність металів з мінімізацією до-мішків. Останнім етапом вилуговування в цьому поетапному

процесі є застосування комплексоутворювачів на прикладі EDTA, які створюють можливість керувати розчинністю певних груп металів таких як іони кобальту:



В цій реакції проходить процес комплексного сполучення між іонами кобальту та лігандом EDTA, що є потужним комплексним утворювачем. Саме комплекси EDTA займають роль стабілізуючого механізму іонів металів, що знаходяться у розчині, які можуть змінювати їх хімічні параметри у тому числі їх розчинність. Це надає можливість мати вибірккову можливість утримання та відокремлення іонів металу кобальту від інших. Тому застосування такого підходу до реалізації селективності металів після процесу вилуговування з подальшим використанням їх в виробництві нових акумуляторів є більш ефективним ніж інші.

Впровадження технологій на основі сорбентів або мембранів дає змогу застосовувати фізичну селективність іонів металів в залежності від заряду, розміру або хімічної спорідненості серед розчину в якому вони знаходяться. До прикладу можна взяти процес поглинання іонів кобальту або нікелю під час процесу іонообмінну смоли, коли в той момент іони літія пропускаються заради отримання хімічно чистіших сполук. Через радіуси іонів кобальту, марганцю та нікелю та їх близькі хімічні параметри виникають певні труднощі в їх селективності та подальшого розділення. Через такі домішки як алюміній або мідь може виникати не розчинний осад, що ускладнює отримання цільового металу та зменшує якість кінцевого матеріалу. З неоднорідністю матеріалу, який ми отримаємо на кінці процесу може виникати потреба в використанні комплексних методів ,які часто комбінуються з пірометалургійною метою якого є структурне руйнування сировини за для покращення його вилуговування. Тому для отримання процесу з високим відсотком селективності під час вилуговування металів необхідно здійснити оптимізацію хімічних реакцій з ретельним вибором реагентів та використанням фізико-хімічних комплексних методів з метою селективного розділення металів. Саме це є основою до екологічної безпеки та сталого розвитку країн. [7]

1.8 Аспекти екологічного вилуговування та утилізації відходів

Різні види відходів таких як рідких, твердих та газоподібних утворюються в наслідок процесу вилуговування літій-іонних батарей через складність хімічного процесу. Тому основними екологічними ризиками токсичні стоки до складу яких входять сполуки важких металів таких, як кобальт, нікель та марганець разом з електролітними органічними залишками, подібні небезпечні джерела хімічного забруднення виникають в наслідок використання кислотних та лужних реагентів. Якщо не розробляти та впроваджувати спеціалізовані методи очистки, то такі відходи можуть спричинити значного зараджування ґрунту та водойм разом забрудненням

повітря, що спричинене значним негативним впливом для навколишнього середовища та тваринного світу разом із людьми. Через це питання стосовно екологічної безпеки є дуже актуальним.



Рис.1.4. Ілюстративна фотографія негативного впливу відпрацьованих літій-іонних батарей

Щоб зменшити вплив на навколишнє середовище сучасні технології прагнуть зменшити використання більше токсичних сполук та долучати до процесу викупування безпечніші альтернативи, що мають менш агресивнішу середу. Все більшу популярність набуває розробка методів переробки за допомогою використання органічних кислоти на прикладі щавеля, лимону або безпечні види комплексних утворювачів використання яких мінімізує токсичність викидів. Ще однією альтернативою вважається рециркулятивного використання розчинів, що застосовуються в процесах викупування, цей спосіб дає можливість значного зменшення негативного навантаження на навколишню середу та забезпечує ефективне використання ресурсів, що використовуються в процесі викупування. Одним із заходів, які направлені на нейтралізацію негативного впливу на навколишнє середовища в наслідок екологічного забруднення під час проведення процесу викупування є впровадження фізико-хімічних методів нейтралізації, коагуляції та біологічних фільтрів (бактерій, що здатні до біодеградації шкідливих речовин), які входять до системи багатоступеневого очищення, за допомогою якого виникає можливість безпечно утилізувати відходи у вигляді чистих вод у водні ресурси без шкоди для них. Важливим аспектом впровадження методів утилізації шкідливих речовин є енергоефективність таких процесів. Для зменшення вуглецевого сліду слід застосовувати оптимізацію параметрів процесу викупування таких як температура, концентрація використовуваних реагентів та час яких потрібен для повного перебігу реакції, наслідком комплексу таких заходів досягається зменшення споживання електричної енергії та як в наслідок і досягається першостепенева мета. Впровадження інноваційних рішень, як використання

ультразвукової або електрохімічної активації дасть можливість, ще збільшити питому ефективність системи та зниження некрологічної небезпеки для навколишнього середовища.

Широке впровадження та ефективність є одними із найсуттєвіших обмежень в впровадженні сучасних методів вилуговування в промисловому масштабі. Через значні енергетичні втрати, які виникають під час процесу вилуговування особливо у пірометалургійних методах, під час якого реалізується переробка матеріалів при температурі більше 1200 градусів по Цельсія, що вимагає значного енергетичного ресурсу, це в свою чергу підвищує собівартість яка має негативний вплив на рентабельність та екологічну доцільність посиляючись на парникові викиди, що є результатом виробництва енергоресурсів. Наступним моментом, який заважає впровадженню сучасних методів вилуговування є велика кількість токсичних викидів, а саме кислотних та реагентів до складу яких входять сполуки тяжких металів, які в свою чергу вимагають додаткової переробки задля уникнення забруднення водних та земельних ресурсів, щоб уникнути додаткової шкоди навколишньому середовищу. Наступним чинником є висока собівартість обладнання та реагентів, які необхідні для проведення процесу.[8]

2 Розділ

Розробка методів екстракції літію з літієвих акумуляторів

2.1 Розробка інноваційного методу переробки літій-іонних батарей

Існує певна кількість методів, за допомогою яких можна реалізувати вилуговування літія, але ми розглянемо найперспективніший, інноваційний метод, а саме, осадження літієвих сполучень за допомогою здійснення реакцій обміну у водному розчині. В ході реалізації хімічного дослідження та розробки методів екстракції літію з літієвих акумуляторів для забезпечення їх екологічно-безпечної промислової утилізації, було виявлено, що при використанні різних підходів, метою яких є вилуговування літія з відпрацьованих акумуляторів, які мають різні хімічні та економічні результати та доцільності при практичному використанні. За допомогою проведення трьох різних експериментів, що мають суттєві відмінності в шляхах досягання бажаного результату, через використання відмінних один від одного реагентів, а саме, силікату натрію, карбонату натрію та оцтової кислоти, використання яких надало нам змогу визначити найбільш технологічно повний та економічно доцільний метод отримання товарного продукту у вигляді силікату літія з першого досліду та карбонат літія з відпрацьованих літієвих акумуляторів типу 18500.

Згідно із завданням даної дипломної роботи було реалізовано експериментальне дослідження, яке поділяється на три окремо проведених експерименти, метою першого було отримання силікату літія, в результаті проведеної реакції між такими хімічними реагентами, як хлористий літій та силікат натрію. Наприкінці реакції нами було отримано осад у вигляді силікату літія, який можна використовувати, як сировину з метою повторного застосування при виготовленні нових акумуляторів. За допомогою фізико-хімічних властивостей хлористого літія, а саме, підвищеної розчинності у водній середі та можливістю реагентів силікатного походження до створення погано розчинних гелеподібних фазних сполук, де є присутність катіонів літія, тому вибір саме такої хімічної реакції є більш доцільним.

Відносно від інших, багатьох можливих методів, вірогідність отримання осаду, яку можна класифікувати за допомогою візуального спостереження (де видно помутніння та виділення гелю) з подальшим фактичним підтвердженням за допомогою проведення фізично-хімічного аналізу, саме цей метод є найбільш безпечний та простий. Дана дипломна робота полягає в собі дві цілі, перша, практична реалізація методу осадження сполук літієвмісного походження із водних розчинів на основі дистильованої води, та друга ґрунтується на моделюванні процесів, результатом яких стане розуміння, де саме можна буде використовувати цю технологію з утилізації літієвих акумуляторів та найголовніше з можливістю подальшого масштабування у промисловому масштабі, що дасть можливість значно зменшити залежність від видобувної сировини, наслідком чого стане мінімізування негативного впливу на навколишнє середовище.

Для реалізації мого дослідження були задіяні класичні методи проведення лабораторної роботи, що здатні забезпечити необхідну безпеку процесу, а саме, звичайні реагенти, посуд у вигляді пробірок та контрольно-вимірювальні прибори у вигляді звичайних терез для забезпечення необхідної точності вимірювання.



Рис.2.1 Лабораторний інвентар дослідження

Основним реагентом який слугував, як джерело іонів літія було 50 мг хлориду літія, який фактично являється літєвою сіллю, та має добрі розчинні властивості без виділення додаткового тепла та кольору, що надає можливість безпроблемного контролювання іонної концентрації Li^+ в дослідженні. Наступним реагентом який використовується в моєму дослідженні є водний розчин силікату натрію, що має комерційне походження з метою отримання силікатної фази. Додавання силікату натрію регламентується у вигляді одного к п'яти мілілітри дистильованої води де 10 мілілітрів другого, що забезпечує безперервний потік іонів силікату та дає можливість контролювати концентрацію осаду при додаванні літєвмісного розчину у вигляді хлориду літія. Через те, що дистильована вода не містить в своєму складі сторонніх іонів, за допомогою чого не має можливості впливати на перебіг хімічних процесів, усі розчини для реалізації дослідження готувались саме в ній.



Рис.2.2 Процес створення розчину силікату натрію

Для здійснення розчинення літія у водній основі була задіяна хлоридна кислота, яка мала концентрацію 0.5-1 М, за допомогою чого з'являється можливість впливати на кислотність середовища, що в свою чергу на пряму впливає на характеристики розчинення осаду з подальшим відновленням іонів літія у водному розчині. Було сформовано білий осад при проходженні реакції з Cl^- , що доказує відсутність хлоридів у твердій фазі, за допомогою додавання нітрату срібла в дозуванні 0.1 мілілітра для здійснення перевірки фільтратів на наявність іонів хлориду. До складу лабораторного посуду входили пробірки об'єм яких складав від п'яти до п'ятнадцяти мілілітрів, піпеток та скляних паличок, що використовувались для перемішання різноманітних сполук та їх контрольно вимірювальних дій. Використовувались фільтраційні воронки за допомогою яких було здійснено відокремлення твердих елементів від рідини та вологи, також була задіяна центрифуга, яка надавала можливість прискорити осадження. Ваги аналітичного походження надавали можливість точно робити замір LiCl для подальшого проведення дослідження. Для контролю кислотності середовища у розчині були задіяні рН-полоски. Також було застосовано засоби індивідуального захисту, такі як окуляри, рукавички та халат. Основні параметри реактивів, які були задіяні, надавали можливість наочно здійснити оцінку хімічних властивостей та функцій дослідження. Експеримент був проведений з дотриманням всіх заходів безпеки до навколишнього

середовища та здоров'я людей, розчини мали малу концентрацію тому не мали можливості здійснити негативний вплив на шкіру або інші ділянки тіла, реагенти використовувались не агресивного походження тому була можливість безпечної їх утилізації у звичайну каналізацію, що є безсуперечливим гарним безпековим фактором під час реалізації цього методу переробки літєвих акумуляторів.

Метою цього фізико-хімічного експериментального дослідження, який проводився у звичайних лабораторних умовах з використанням доступних реагентів у вигляді дистильованої води, класичного лабораторного посуду та звичайних методів контролю хімічного процесу, була реалізація методу результатом чого був силікат літія з низькими параметрами розчинності, який був отриманий з водного розчину літєвого хлориду та взаємодії водного розчину з силікатом натрію.

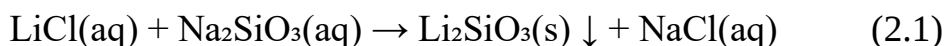
Перший етап складався з підготовки реагентів та підготовки необхідних для дослідження розчинів, а саме, розчин літія, який був реалізований за допомогою додавання 50 міліграм кристалічної літєвої солі, що була додана до 10 мілілітрів дистильованої води. Умовою реалізації цього розчину була повне розчинення літія у водній основі з рівномірною концентрацією іонів літія, про що свідчила про кінцеву прозорість та безбарвність водної сполуки. Щоб досягти повного розчинення солі літія за потреби було реалізовано обертання з малою інтенсивністю, з метою уникнення розбризкування вмісту розчину та реалізації контрольованого перемішання, після чого розчин було поділено на дві рівномірні частини, одна з яких залишається у первинному середовищі, в той час як інша була підготовлена для подальших перемішувань з силікатним розчином.



Рис. 2.3 Сіль літію

Другий етап експерименту складався з підготовки розчину в якому міститься силікату натрію. Першим кроком було додавання в пробірку №3 десяти мілілітрів дистильованої води та одного мілілітру розчину водню Na_2SiO_3 з подальшим перемішанням, з метою отримання однорідної субстанції. За для отримання явного осаду необхідно було досягти максимальної концентрації іонів силікату з рівномірним перемішанням для рівного розподілу SiO_3^{2-} в розчині та подальшої підготовки системи з

контролю її параметрів. На наступному етапі було реалізовано з'єднання суміші, яка знаходилась у третій пробірці з сумішшю другої, в якій знаходяться солі літія. З метою уникнення швидкого залипання частинок, що могло б значно погіршити фільтрацію через утворення гелю, процес переливання здійснювався поступово, буквально по краплям. Вже після додавання розчинів один до одного здійснювалась не інтенсивне їх перемішання, малими обертами та легким струшуванням, результатом цих дій вже через певний короткий час, який становив приблизно 10 секунд, було отримано помутніння розчину, яке свідчило про формування мало-розчинного силікату літія. Під час отримання осаду відбувалось хімічне перетворення по між позитивно зарядженими іонами літія та SiO_3^{2-} осад мав гелеподібну структуру та поступово осідав на дно лабораторного посуду, що являється пробіркою, в результаті проведених експериментальних дій було отримано хімічну реакцію процесу осадження:

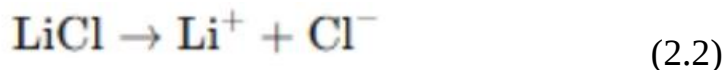


Рівняння реакції демонструє головні перетворення, такі як взаємодію катіонів літія с двовалентними сілікатіонами SiO_3^{2-} , що перетворюється у вигляд осаду, який опадає на дно пробірки та утворює силікат літію твердої фази з поганими показниками розчинності. Реакція сетасилікат у вигляді солі разом із знайденим натрієм синтезуються, який має дуже гарні властивості розчинності у водній середі. Послідовне виконання хімічної реакції дає результат у вигляді твердої форми літія, яка стає придатною для наступного етапу сушіння за допомогою термообробки або використання з метою подальшого вилучення інших сполук металу літія.

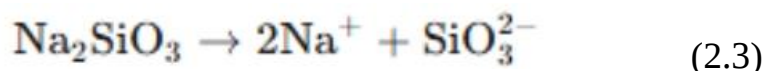


Рис.2.4.Силікат натрію

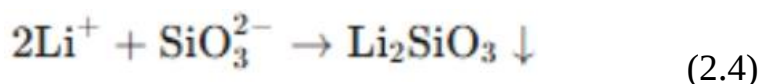
Теоретична основа виконання хімічного процесу передбачає отримання знань, що солі літія або хлорид літія є добре розчиненою сіллю, яка має гарні властивості дисоціації у водному середовищі:



Метасилікат натрію (Na_2SiO_3) що також має присутність у водному розчині та схемі дисоціює за наведеною схематичним рівнянням



Інертність катіонів натрію та аніонів хлориду залишається у водному розчині до явного утворення осаду, це аргументується гарною розчинністю солі літія, але через те, що іони силікати мають гарну властивість пов'язуватись із літієвими катіонами, виникає мало-розчина речовина доволі не з м'якою основою реакція якої представлена нижче:



Проілюстрована реакція демонструє процес селективного осаду літія з відсутністю вторинного утворення у вигляді газів або вторинних фаз.

Мало розчина фаза Li_2SiO_3 має певні особливості, вони характеризуються низькими властивостями розчинності у воді силікату натрію, що є головною причиною його осаду в пробірці. Кристалічна основа силікату літія Li_2SiO_3 не має схильності до руйнування у слабо-лужному середовищі, через що силікат літія стає дуже актуальною сировиною з можливістю подальшого вилучення та перетворення. Через властивість мало розчинності силікату літія, реалізується гарна селективність осаду навіть при звичайних кімнатних умовах, реакція проходить ефективно. Ще один шлях використання силікату літія є застосування, як вихідного компоненту у технологіях які спеціалізуються у створенні літій-керамічних та навіть катодних матеріалів, або пересинтезований у карбонат літія за допомогою обробки розчином вуглівцевого діоксиду.



Рис.2.5. Утворення осаду силікату літія

Якщо акцентувати на кінетичних властивостях та термодинамічних реакціях можна зазначити, що реакція під час якої проходить нейтралізація літія хлору за допомогою розчину Na_2SiO_3 не створює вторинних наслідків процесу, що можуть виникати у вигляді виділення газів або тепла. Ця характеристика хімічної реакції свідчить про контрольованість процесу, що є дуже важливим у роботах з літійовими сполуками. Відносно термодинамічного процесу, де кристалізований силікат літія отримує значно нижчу енергію Гіббса відносно вихідних іонів, які знаходяться у водному розчині. Сама ж кінетична реакція має залежність від таких параметрів, як:

- температура в якій знаходиться сам розчин
- в якій концентрації знаходяться вихідні солі
- кількість ступенів перемішування
- кислотність середовища

Оптимальною кислотністю середовища має вважатись легко лужний рівень, що лежить в діапазоні від 8 до 10 рН під час якого силікатіон має стабільність в той час коли літій майже повністю має переходити в фазу твердої матерії.

Проведена мною хімічна реакція була поділена на сім відокремлених етапів, як і в класичному технологічному процесі в якому реалізується осадження літія за допомогою силікату:

1. Перший етап класифікується, як підготовчий, під час його реалізації здійснюється підготовка хлористого літія у розчині, що був отриманий під час процесу вилугування літія із частин батареї, які служать як провідники струму (LiCoO_2 , LiFePO_4 тощо) за допомогою застосування розчинних сполук у вигляді кислот.

2. Другим етапом є цілеспрямоване очищення розчину за допомогою видалення непотрібних домішок таких як Cu , Al та інших за допоміжних сорбцій або відокремленого осадження.
3. Перемішання в розчині матасилікату в результаті якого Na_2SiO_3 у надлишку реалізує ефективне осадження літія.
4. Рівномірне перемішання розчину з метою рівномірного розподілу іонів з кінцевим результатом у вигляді дрібнодисперсного осадження.
5. Спостереження випадання осаду у вигляді силікату літія з попереднім помутнінням.
6. Фільтраційні дії з метою видалення надлишкових іонів натрій-хлориду
7. Та останнім етапом є сушіння розчину та отримання порошкової субстанції.

Головною задачею під час реалізації кожного етапу є дотримання необхідного кислотного середовища за допомогою контролювання рівня концентрації в результаті чого отримується висока чистота кінцевого продукту.

Як вже було згадано вище відсутність утворення виділень газів під час проведення реакції є дуже важливим аспектом безпечного проведення хімічної реакції, в наслідок чого не виникає необхідності створення газовідвідних систем та ризику неконтрольованого підвищення тиску, це обумовлено виключною взаємодією іонів в водному середовищі та отриманням виключно твердого силікату. Через відсутність різкої екзотермічності надається можливість проведення хімічної реакції без реалізації спеціальних умов з метою охолодження та тепло-відведення, що надає безпечності даному процесу.

На другому етапі першого дослідження відокремлення осаду від рідини здійснюється за допомогою фільтраційних заходів з використанням центрифуги. Реалізація цього способу фільтрації вимагає контролювання тиску, що здійснюється на осад у вигляді гелю, щоб його надмірність не пошкодила структуру з подальшим витрачанням матеріалу. Розуміння ступеня осадження літія реалізується за допомогою виділенням фільтраційного матеріалу від твердих частин, з метою подальшої переробки та аналізу. За допомогою реалізації досліду можна зрозуміти, що великий вплив на перебіг досліду, з подальшим отриманням осаду, є концентрація реагентів у розчині, швидкість переміщення та згідно з зазначеним алгоритмом буде здійснюватись введення компонентів під час дослідження. Наприклад якщо необхідно прискорити процес проведення досліду концентрація силікату натрію збільшується. Але недоліком у пришвидшенні процесу є вірогідність формування зернистих утворень в наслідок збільшення концентрації реагенту, що може значно ускладнити фільтрацію, в той же час, якщо вводити повільно до водневої середи, буде утворюватись однорідна колоїдна структура, де за допомогою не інтенсивного перемішання

можна отримати стабільний осад без вірогідного витрачання матеріалу. Під час проведення дослідження особливе значення необхідно було приділити об'єму та точності реагентів, які додаються у розчин, такий контроль реалізовувався за допомогою використання піпеток, мірних пробірок та вагів, вони гарантували точне відтворення результатів з необхідності. Під час виконання хімічного дослідження всі заходи технічної безпеки були дотримані за допомогою використання засобів індивідуального захисту, захисних окулярів, халата та рукавичок, що надавало можливість реалізувати контакт з реагентами до мінімуму. Нами розроблена методика надає можливість отримати стабільне формування осаджень на дні пробірці у вигляду силікату літія, який можна у подальшому перетворити до форми, що можна використовувати, наприкладі солі літія та інші, які можна реалізувати у замкнутому циклі відтворення літєвих батарей.



Рис.2.6. Реалізація процесу дослідження

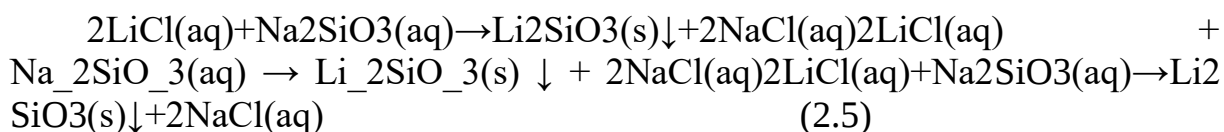
Спираючись на отриманні результати можна стверджувати, що реалізований процес осадження є ефективними та гарно контрольованим і найголовніше безпечним для дослідника та навколишньої середовища. Також на швидкість отримання осаду можна вплинути за допомогою температури, де її підвищення значно прискорює осадження, але в той же час може здійснювати вплив на морфологічну складову утворених частинок осаду та як в наслідок його стабільність. Температура надає можливість регламентувати кількість доданих реагентів та як в наслідок їх концентрацію разом зі швидкістю додавання, тобто по каплям або ні, і інтенсивністю перемішування, це надає можливість отримання однорідного осаду та можливість відтворення результатів. Проведене мною експериментальне дослідження доказує можливість ефективного отримання осаджень у вигляді літія та за допомогою цього створення наукового підґрунтя для реалізації подальшого технологічного процесу літієвих акумуляторів або матеріалів, які містять в собі літій. Також можна стверджувати, що взаємодія між розчином водного хлориду літія з натрієвим силікатом утворює осад у вигляді літієвого силікату у вигляді білуватого гелю. Сам процес відбувається, швидко майже одразу, після додавання розчину силікату, який видний ще протягом кількох секунд. В перший момент, осад приймає форму більш калумудну колоїдну фазу через його підвищений стан, але через певний час він значно ущільнюється та осідає на дні пробірки у формі гелю. Реалізується легке перемішування за для запобігання створенню осаду у вигляді пластівців, з метою максимального збереження матеріалу з можливістю масштабувати проведений процес.

Якщо більш детально описати отримані результати та перебіг процесу з метою детального розуміння процесу, то можна сказати, що при реалізації початкового етапу проведеного хімічного аналізу, де здійснювалось додавання силікату натрія до хлору літія. була отримана реакція у вигляді значного помутніння рідини, де саме така реакція є сигналом до отримання колоїдного осаду. Таке помутніння починає ставати помітним вже протягом 2 секунд після додавання реагентів. що свідчить про дуже швидкий початок хімічного процесу де беруть участь катіони літія та аніони силікату. Утворений осад має блідо білий колір, напівпрозорого характеру, що на початкових етапах має підвищений стану, що супроводжується формуванням каламутної субстанції після чого проходить процес ущільнення та осідання на дні пробірки у вигляді щільного гелеподібного шару. Де певна частина осаду залишається у підвищеному стані у вигляді тонкої каламутної фази, яка може легко міняти своє місце знаходження з метою рівномірного розподілення частинок, це дає можливість досягти певної однорідності отриманого продукту та відстороняє агломерацію.

Під час поетапного додавання силікату натрію досягається рівномірність процесу формування гелеподібного субстанції без ризиків формування грудок, в той час, якщо реалізовувати пришвидшене додавання реагенту, це може спричинити створення агрегатів великого розміру, які дуже складно піддаються процесу фільтрації та промиванню. Саме ці грудки можуть сприяти до зменшення виходу осаду та втручання негативного характеру в його морфологію. З метою перевірки наявності літія у твердій фазі, перші частини осаду піддаються впливу невеликої кількості кислотної речовини HCl, що надають можливість перетворення Li_2SiO_3 до розчинної форми LiCl. За допомогою реалізації цього процесу надається можливість підтвердити наявність літія в осадку з демонстрацією подальшого селективного розділення елементів. Після процесу фільтрації на фільтраті можна спостерігати іони натрію та хлору, які не були учасниками процесу у формуванні осаду, а просто залишались у водному середовищі, це показує, що сам процес являється вибірковою з великою ступеню селективності твердих й рідких фаз розчину. Саме така селективність дає можливість промити осад з метою видалення іонних залишків для подальшого отримання чистого продукту з регулюванням морфологічною основою. По при цьому хімічний процес показав, що не інтенсивне перемішування субстанції під час процесу відкладання осаду забезпечує підвищення однорідності та стабільності з досягненням нерівномірного відкладання під час оптимальних параметрів проведення фільтраційних заходів, та як наслідок висушування. Таким чином на початку експериментального дослідження було встановлено, що формування колоїдного осаду у вигляді силікату літія проходить миттєво, через швидке реагування на введення додаткових реагентів, їх концентрацію в тому числі силікату, та найголовніше умов, під час яких проводиться перемішування, де фільтрат містить тільки іони, які не брали участі у проходженні хімічної реакції. Ці аспекти дослідження показують дуже велику ефективність методу за допомогою якого з'являється можливість отримати літій у вигляді осаду однорідної гелеобразної субстанції, за допомогою якої надається можливість керувати фізичними та хімічними параметрами отриманого результату. [1]

2.2 Аналіз хімічного процесу

Реакція, що була реалізована в пробірці, під час якої було отримано осад у вигляді силікату літія, можна описати за допомогою хімічної реакції перетворення



Де ми бачимо катіони літія Li^+ , які взаємодіють з аніонами силікату SiO_3^{2-} синтезуючи їх один з одним у нову субстанцію у вигляді силікату літія

, який дуже стрімко впадає до осаду. Іони хлоридних сполук, які знаходяться у водному середовищі, залишаються вигляді хлору-натрію, що надає можливість забирати тверді фази з рідини. З метою отримання однорідного осаду молярне співвідношення різноманітних реагентів, які додаються або знаходяться у розчині є головним аспектом. Під час надлишкової кількості Na_2SiO_3 спостерігалось прискорення процесу формування осаду та в свою чергу значно пришвидшувало ризики утворення грудок, в той час коли недостатня кількість реагенту у вигляді силікату впливає на осад у вигляді зменшення швидкості та кількості його утворення. На першому етапі формування осаду він приймає більш гелеобразну колоїдну структуру фази та на кінцевому він стає більшої щільності, синтезуючи гелеобразну структуру на дні пробірки.

Із спостереження можна побачити, концентрація в якій знаходяться реагенти на пряму впливає на процес утворення осаду, де при збільшенні концентрації силікату натрію також прискорюється створення осаджень, та при надмірному перевищенні концентрації починається синтезування грудок, що дуже ускладнює процес фільтрації та значно зменшує кількість продукту на відході. Тому було отримано майже ідеальне співвідношення 2 до 1 молль хлору-літія до силікату-натрію, що і зазначалось у теоретичній формулі проходження хімічної реакції.

Таблиця 2.1

Демонстративна таблиця зміни концентрації силікату

Концентрація Na_2SiO_3	Час утворення осаду	Структура осаду	Примітка
0,05	15–20 сек	Однорідний гель	Оптимальна концентрація
0,1 M	5–10 сек	Легке утворення грудок	Прискорене осадження
0,2 M	<5 сек	Великі грудки	Утруднює фільтрацію

Дані, які демонструються у таблиці доказують, що саме надмірна концентрація реагенту у вигляді силікату є збудником прискорення процесу, але не як не покращує якість кінцевого осаду. Треба зазначити, що під час масштабування процесу з виділення силікату літія, необхідно враховувати цей аспект з метою отримання однорідного продукту.

Для більш глибокого розуміння процесу необхідно більш ретельно дослідити вплив температури на проходження експериментального дослідження. Зазначається, що температура навколишнього середовища є одним із головних процесоутворювачів в даному експерименті, тому що має безпосередній вплив на швидкість проходження хімічної реакції, а саме, в даному випадку формування кінцевого продукту у вигляді осаду. Під час реалізації експериментального дослідження було встановлено, що саме при кімнатній температурі навколишнього середовища, що становить приблизно 20-25 градусів по Цельсія процес, в якому формується осад протягом певного часового проміжку, який займає приблизно до 10 секунд після потрапляння силікату натрію до експериментального розчину та закінчується його синтезуванням з приляганням на дно лабораторного посуду приблизно через 20 секунд. Де осад мав на першому етапі гелеобразну структуру з перебуванням у підвищеному стані, з поступовим ущільнюванням та переходом до кінцевого етапу з осіданням на дні. Якщо ж підвищити температуру навколишнього середовища до 35 градусів та проводити експеримент, таке збільшення градусів спричинило б прискорення процесу формування осаду, але підвищення до меж 50 градусів дуже сильно прискорює процес проходження хімічного експерименту скорочуючи час до 3-5 секунд, це стає можливим завдяки ефекту згідно якого підвищується у розчині молекулярна кінетична енергія, через це прискорюється процес проходження дифузії та контакти катіонів літія з аніонами силікату. Водночас з великим збільшенням температури також було виявлено значне зменшення в'язких властивостей гелю, що напряду впливало на стабільність в період знаходження у підвищеному стані та стимулювало синтезуванні частинки збільшеної щільності, під час проходження процесу осадження. Морфологічний аналіз осаду дає зрозуміти, що при збільшенні температури середовища в якому проходив процес, зазнаються значні зміни у вигляді збільшення щільності частинок, які осідали на дно, гелеобразна складова стає меншою завдяки збільшенню компактності, що значно впливає на дисперсність у водній середі.

Саме тому можна зробити певні спостереження, що контролювання значення температури може здійснювати вплив не лише на час, який був затрачений на перехід реакції, а й на фізичні та хімічні властивості отриманого продукту. Якщо взяти до прикладу проведення досліду при температурі 22-25 градусі, де осад мав більш однорідну структуру гелеподібного походження, реалізація процесу фільтрації не спричиняв значних складнощів та подальшої промивці, а вже при 45-50 спостерігалось становлення гелю більш рихлим, що спричиняє певні складнощі під час реалізації процесу фільтрації, насамперед через утворення грудок та наступного зменшення ефективності. Отримані результати спостережень надають можливість стверджувати, кімнатна температура є більш актуальною та доцільною для проведення лабораторно-експериментального дослідження для отримання більш стабільного силікату літія, в той час коли

підвищення температури може бути доцільним лише при необхідності прискорення перебігу процесу з обов'язковим врахуванням втрат кінцевого продукту, які можуть виникнути під час грудкування.

Важливо взяти до уваги, що саме контролювання значення температури є дуже критичним під час масштабування процесу та перенесення його вже до промислових умов де температурні показники напряму впливають на синтезування осаду, морфологічних елементів та фізичну і хімічну стабільність. Зазначається, що отримання однорідного гелю з високою якістю з можливістю його без проблемного відокремлення напряму, залежить від контролювання параметрів температури.

Морфологічна складова Li_2SiO_3 отриманого під час експериментального дослідження визначається за допомогою візуального так і мікроскопічного дослідження в лабораторних умовах. Формування осаду супроводжувалась, як суспензія колоїдного типу, що має дрібні частинки сферичного або аморфичного типу, які мають були пройти через етап диспергування у водній середі з незначної інтенсивності перемішування. Під впливом часу, як правила колоїдна суспензія ущільнюється та як в наслідок синтезує гелеподібну сферу на низу пробірочної ємності. Властивості колоїдного осаду мають значний практичний сенс у реалізації забезпечення легкої селекції осаду за допомогою фільтраційних заходів з подальшою можливістю здійснення промивання з метою вилучення надлишкових іонів та ретельного контролю щільності осаду, за для сушіння та застосування його у виробничому процесі. Сферична морфологія, яку має частини осаду мають позитивний вплив у процесі рівномірного розподілення у водному середовищі та захищає від агломерації з подальшим покращенням хімічної однорідності кінцевого осаду. За допомогою морфологічного розуміння що відбуваються під час проведення певних, згідно із метою дослідження, процесів та надається можливість практичного розуміння впливу первинних чинників у вигляді температури та концентрації реагенті на формування геометричних параметрів частинок осаду. Точніше при досягненні кімнатної температури, осад приймав дрібну зірнистоподібну однорідну структуру, в той час, коли температура підвищувалась, осад приймав вигляд значно збільшених частинок з великою щільністю відносно тих, що були сформовані при більш низької температури. Такі спостереження дають нам можливість підібрати за оптимальними морфологічними параметрами отриманий осад згідно із поставленими раніше умовами, що є дуже важливо для подальшого його застосування в переробці літій-іонних акумуляторах та отримані літієвмісних компонентів.

Зробивши порівняння, певних літературних досліджень з отриманими практичними даними я дізналась, що наукові джерела описують кілька практичних методів отримання силікату літія де найпопулярніший є хімічна реакція LiOH з SiO_2 за допомогою використання термохімічного впливу

шляхом спікання солей літія разом з силікатами за допомогою використання високих температур. Тому саме мій спосіб є найбільш екологічним та найконтрольованішим через відсутність необхідності у великих підвищеннях температури, що в свою чергу значно заощаджує енергетичні ресурси, в наслідок чого на атмосферу здійснюється значно менший вуглецевий вплив. Дослідження літератури надало можливість розуміння, що отриманий осад в нашому експерименті у вигляді гелеподібної субстанції має високі показники стабільності та однорідності з повним контролем морфологічних параметрів, що надає можливість впровадити його у промисловість для реалізації переробки літійовмісних батарей. Ще одним із найголовнішим критерієм, згідно якого впровадження цього методу у промисловість є найбільш доцільним це його простота реалізації всіх етапів процесу від отримання осаду до його фільтрації.

Якщо дивитися із точки зору практичного застосування отриманого в результаті проведення дослідження мало розчинного LiOH з SiO_2 то він має дуже широку сферу застосування, від науково-дослідницьких робіт до промисловості. Таку універсальність силікат літія досяг за допомогою своєї стабільної та твердої фази літія, що надає у подальших циклах його використання високий контроль процесу на прикладі отримання літійових сполук через поєднання хімічної стабільності реагенту та малої розчинності, що надає йому велику універсальність під час перетворення літія.

Процес переробки літійових акумуляторів є першим етапом з отримання силікату літія, тому пропонується розглянути цей процес більш детально. Через велику популяризацію літій-іонних акумуляторів в різноманітних накопичувачах енергії, електротранспорті та портативній електроніці, після завершення їх експлуатаційного терміну виникає проблема в їх утилізації, в той час коли безконтрольне викидання під виглядом побутових відходів спричиняє колосальної шкоди навколишньому середовищу та призводить до негативних наслідків для екології. Саме тому розроблений мною метод, в якому реалізується осадження літія в наслідок чого, отримання мало розчинної сполуки силікату літія дає можливість:

- Робити необхідні ефективні маніпуляції із літієм, які дозволяють його відокремлювати або збільшувати концентрацію із відпрацьованих електролітів та подібних розчинів, які були отримані під час кислотна-лужного вилуговування акумуляторних батарей.

- Змінити фізичний стан літія, перетворивши його у стабільну тверду фазу, що значно зменшує вірогідність втрати його ресурсу, з подальшою заподіяною шкодою навколишньому середовищу.

- Синтезування продуктів проміжного типу, для повторного використання у виробництві нових батарей, з метою отримання літійовмісних елементів на прикладі силікату літію або LiOH .

Також отриманий силікат літія можна використовувати для отримання солі літія, які часто застосовуються під час створення сучасних акумуляторних батарей та інших електрохімічних роботах. Найбільш поширенішими солями літія є:

Літієвий карбонат(Li_2CO_3)- має розповсюдження, як прекурсор з метою виготовлення матеріалів катодного типу для літієвих акумуляторів

Гідроксид літія(LiOH) - який використовується під час синтезування літієвих сплавів та солі під час виготовлення акумуляторних батарей.

Солі літія до складу яких входять фторидні та бромідні іони - має застосування, як спеціальний компонент в електроліті батарей з метою збільшення її стабільності.

Значною перевагою застосування осаду у вигляді силікату літія є економічна доцільність з точки зору економії енергії та ресурсів. В той час коли при використанні традиційних методів синтезування солі літія виникає необхідність у термічному спіканні або багат шарових технологіях промислового масштабу, де необхідно досягнення високих температур та значимим втрат реагентів. Під час процесу осадження літія де результатом є Li_2SiO_3 виникає можливість реалізовувати трансформацію у солі літія при незначних температурах відносно традиційних методів та з використанням значно меншої кількості додаткових реагентів.

Як вже зазначалось раніше силікат літія крім першочергового промислового використання також можна використовувати під час науково-дослідницької діяльності за допомогою його гелеподібного вигляду, що надає можливість досліджувати:

- Мікроструктурі та морфологічні ознаки літієвмісних елементах осаду.
- Колоїдні ознаки мало розчинних хімічних сполук.
- Який вплив здійснюється під змінною різноманітних параметрів, таких як кислотність, концентрація та температура на стабільність отриманого в наслідок проведення процесу осаду.

За допомогою проведення подібних досліджень виникає можливість для проведення нових методів переробки літієвих батарей та синтезування нових літієвмісних сполук у промислових масштабах. Виникає можливість за допомогою колоїдних властивостей, визначити наперед поведінку осаду під час знаходження у реакторах з метою уникнення утворенню грудок або нерівномірному осіданню на дні.

Використання Li_2SiO_3 у промислових масштабах має дуже широкі перспективи, такі як:

Виготовлення катодних матеріалів для нових акумуляторних батарей де необхідна висока якість літія.

Виготовлення матеріалів в яких використовуються композитні сполуки до складу яких входить силікат літія з метою покращення механічних характеристик та термостійкості.

Використання колоїдного осаду з метою керування геометричними параметрами, та як в наслідок електрохімічними властивостями батарей.

Якщо реалізувати промислове масштабування методу з отримання силікату літія, за умови впровадження до процесу хімічних реакторів, де під час роботи реагенти будуть додаватись автоматично та порційно, та як зазначено у моїй роботі з дотриманням температури та з кінцевою фільтрацією отриманого осаду, то виникне можливість створити екологічно безпечний процес видобутку літієвої сировини. Через що, такий процес має екологічні переваги у вигляді:

В процесі вилуговування застосовуються виключно екологічно безпечні реагенти, такі як вода дистильована та силікат натрію.

Отриманий осад можна застосовувати у рециклінгу літій-іонних батарей.

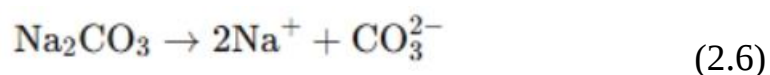
Зазначається, що під час реалізації хімічного процесу не має необхідності в підтримки високих температурних умов, що значно зменшує використання енергетичних ресурсів та як в наслідок викиди CO₂, що спостерігаються при реалізації термічних методів. З дослідження №1 був зроблений такий висновок, при проведенні досліду в якому було реалізовано синтезування розчину силікат-натрію та хлорид-літія, було отримано наступний результат у вигляді найбільш стабільної хімічної реакції з повним перетворенням літієвмісних елементів, які входять до складу літієвої батареї. Де результатом цієї реакції було отримання хімічно стабільного гелеподібного, з гарними показниками щільності отриманого осаду у вигляді силікат-літія. Такий результат яскраво показав, вилучення літія з можливістю подальшого використання в технологічному процесі, з можливістю перетворення його на карбонат літія шляхом додавання звичайної соди, що реалізує синтезування кінцевого товарного продукту. Цей метод показав, що має гарний економічний потенціал у вигляді низьких витрат на енергетичні ресурси та відсутністю необхідності в використанні коштовного обладнання та реагентів, що робить цей метод економічно доцільним.

2.3 Дослідження взаємодії солей літія з карбонатом натрію у водному середовищі

Метою даного дослідження являється практична перевірка взаємодії солі літія з карбонатом натрію з метою визначення можливості отримання результату у вигляді мало розчинної фази карбонату літія, де додатково необхідно зрозуміти, як впливає зміна концентрації реагентів та порядок змішування на можливе отримання осаду у вигляді карбонату літія. Необхідно також зрозуміти, як поведуть себе іони літія, що знаходяться в водному розчині, під впливом різноманітних умов, таких як додавання реагентів різної концентрації та температури.

2.3.1 Хід досліду

На початку досліду було визначено дозування необхідних реагентів, таких як карбонат натрію з масою пів грама, який був доданий до пробірки в яку ми налили 10 мілілітрів дистильованої води для отримання 5-ти відсоткового розчину, де була досягнута необхідна концентрація іонів CO_3^{2-} . З додаванням твердого фази у вигляді порошку карбонату натрію у невелику кількість дистильованої води під час спостереження було виявлено формування каламутності, це зумовлено не швидким так званим, змочуванням кристалів з короткочасним поглинанням вологи поверховим шаром. Але за допомогою застосування дій у вигляді перемішування було досягнуто повне поглинання вологи кристалами карбонату натрію з подальшим його розчиненням у розчині до прозорого однорідного стану з повною відсутністю будь яких вторинних речовин у складі.



Після того, як було отримано розчин карбонат-натрію, ми приступили до синтезу розчину солі літія. Розчин солі літія було отримано за допомогою розчинення додавання хлорид літія, у вигляді порошку масою 0.5 грамів у дистильовану воду 10 мілілітрів та перемішання з метою досягнення прозорої однорідної водневої маси.



Наступним етапом було додавання у вигляді невеликих порції розчину карбонат-натрію до пробірки, в якій знаходився розчин солі літія. Було теоретично визначено, що саме при хімічній взаємодії між іонами літія та CO_3^{2-} має бути синтезовано розчин карбонат літія, що має невеликі показники розчинності, а саме, 1.3 грама на 100 мілілітрів води при

температурних умовах у вигляді 20 градусів за Цельсієм, що може говорити про отримання видимого осаду.

Таблиця 2.2

Таблиця розчинності

РОЗЧИННІСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВ І СОЛЕЙ У ВОДІ																				
Аніони	Катіони																			
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	М	Р	
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	М	Р	
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Н	Н	-	Н	М	
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-	
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н	Р	
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	-	-	Н	-	-	Н	Н	Н	-	Н	Н	-	
SiO ₃ ²⁻	Н	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	-	Н	Н	-	-	Н	Н	-	
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	-	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	

Примітка: Р — розчинність; М — мало розчинність; Н — практично нерозчинність;
риска — сполуки розкладаються в воді або не існують.

Але під час проведення експериментального дослідження було додано кілька крапель розчину карбонат-натрію до розчину натрію-хлориду, де в наслідок чого не спостерігалось утворення жодного осаду, він зазнав невеликої мутності, яка з перебігом певного часу зникла, в наслідок чого він залишився прозорим. Подібний результат синтезування карбонат-літія може говорити про те, що концентрація іонів літія у розчині була не достатньою для досягнення рівня перенасичення та те, що розчин для отримання необхідного осаду потрібні спеціальні умови у вигляді підвищеної температури, що не може гарантувати отримання осаду через можливість збереження карбонат-літія у вигляді іонів без випадання до осаду. Навіть при додатковим додаванні натрію-хлору та розчину солі літія з тривалим часовим очікуванням не було помічено жодного осаду, що може свідчити про правильність припущення, щодо часткового зв'язування іонів літія у проміжних реакціях, що унеможливує досягнення осаду зі складом іонів літія при звичайних умовах проведення процесу.



Рис.2.7. Результат реакції карбонату натрію та хлориду літія

У другому експерименті було проведено дослідження, цілю якого була перевірка можливості вилучення карбонат-літія за допомогою використання карбонату натрію, що є звичайною содою. Під час синтезування розчинів, до складу якого входила літієва сіль та розчин з карбонатом літію. Під час проведення експерименту, було отримано наступні результати, у вигляді відсутності осаду карбонат-літія, однією із можливих причин могла бути додаткова необхідність проведення процесу у більш промислових умовах з дотриманням специфічних умов, таких як, підвищення температури, значно підвищена концентрація іонів літію або підвищення кислотної середовища. Всі ці аспекти метою яких є спроба досягти можливого достатнього результату є значно ресурсоємними через, що економічно не доцільними, але при досягненні необхідних промислових умов теоретично він може бути актуальним

2.4 Порівняння двох проведених досліджень

При реалізації і другого експериментального дослідження було сформовано певні теоретичні очікування, щодо формування осаду у вигляді карбонату-літія, через те, що подібна речовина має погані розчинні властивості. Але в ході проведення експериментальної практичної роботи було виявлено, що при проведенні однакових порівняно з дослідженням з утворення силікату-літія у вигляді осаду умов, осаду карбонат-літія не було утворено або проявляється у вигляді майже непомітного помутніння речовини. Де причинної через, якої не було отримано твердого мало розчинного осаду у вигляді карбонат-літія може слугувати вплив супутніх іонів хлориду та необхідність у великій концентрації певних реагентів у воді відносно проведеного досліду раніше з силікатом натрію. Де під час дослідження синтезу силікату літія з хлоридом натрію було отримано дуже виразний гелеподібний осад у вигляді силікат-літія, це пояснюється тим, що аніони силікату мають гарні властивості з утворення твердої фази при

взаємодії із іонами літія відносно того ж карбонату, який дуже добре розчиняється у воді.



Рис.2.8. Ілюстративне порівняння двох дослідів

Тому при порівнянні обох дослідів можна стверджувати, що саме силікат натрію є набагато доцільнішим реагентом для формування твердих фаз літія, тому що під час його застосування ми отримуємо очікувано-гарний результат. Про результати другого дослідження можна сказати менш однозначно, але хоч ми маємо теоретичне підґрунтя щодо формування результату у вигляді мало розчинної солі, але в практичному сенсі виникає необхідність у більш концентрованих умовах та більш складного процесу вибору дозування, що значно ускладнює процес.

2.5 Вилуговування літія з акумуляторних батарей 18500

Одразу після реалізації двох попередніх хімічних досліджень з процесу вилуговування металу літію, було отримано розуміння, який саме вплив здійснюють хімічне оточення та сполуки в сенсі ефективності отриманого результату. Під час проходження першого дослідження з використанням силікату натрію у вигляді силікатного клею, дав дуже показові результати реакції системи у вигляді повного переходу літія, який знаходився у вигляді хлориду літія, у твердий мало розчинний осад силікату літія. Який у подальшому не становить проблем відділити від водяного середовища, за допомогою фільтраційних заходів, через його чітку кристалічну основу. Саме тому перший хімічний дослід, а саме, лужний метод вилуговування, доказує свою ефективність у вигляді відокремлення твердої літієвої фази.



Рис.2.9. Акумуляторний накопичувач енергії 18500

Під час реалізації другої частини хімічного дослідження, а саме, додавання в процес вилуговування літія, карбонату натрію, з метою отримати розуміння з вірогідності результату у вигляді карбонату літія. Де результатом дослідження став менш успішний кінець. А саме, повна відсутність будь-якого осаду літій вмісних сполук, через те, що іони літія так і залишились у розчині. Вірогідною причиною такого результату є умова проведення дослідження з ретельним підбором умов його проведення, можливо з необхідністю використання контролю температури вище класичної та знаходження більш доцільної концентрації реагентів, тому проведення досліду при звичайних лабораторних умовах не дало додатного результату, що підкреслює унеможливлення отримання ефективного виділення літія без реалізації штучних фізико-хімічних взаємодій. Але експеримент також дав певний важливий висновок, що без використання більш активних реагентів з додатковим знаходженням їх необхідної концентрації, досягти видимого осадження не є можливим.

Саме тому наступним кроком мого дослідження було прийняття рішення, щодо реалізації третього досліду фізико-хімічного процесу в ході якого буде перевірена можливість практичного та безпосереднього вилучення літія з катодного матеріалу із справжньої літій-іонної батареї 18500 з застосуванням не дуже кислотно-активної, органічна кислоти у вигляді 9% оцтової кислоти. Така кислота має необхідні властивості для руйнації сполуки оксиду, що знаходяться в катодному матеріалі батареї та з подальшим переходом у розчин під виглядом ацетату літія, самого літія. Формат літія-іонного акумулятора 18500 був обраний з точки зору безпечної підготовки матеріалу за допомогою його геометричних та складових параметрів, що дозволяє реалізувати підготовку внутрішніх компонентів без особливого ризику навіть у звичайних лабораторних умовах. Першим етапом підготовки к проведенню фізико-хімічного дослідження було повне розрядження літій-іонного акумулятор, де різниця потенціалів на різних полярностях майже дорівнювала нулю, з метою уникнення короткого замикання або неконтрольованої хімічної реакції. Пониження різниці потенціалів до безпечного рівня виконувалась за допомогою підключення

додаткової резистивної навантаження, яка поступово розряджала акумулятор з контролем поточних значень струму та напруги. При досяганні повного розряду акумуляторної батареї, реалізовувалася наступний етап - демонтаж корпусу шляхом видалення верхньої та нижньої кришки з подальшим вийманням пакета внутрішніх електродів в азотному середовищі для запобігання окиснювальної реакції катодного елементу з киснем. До складу пакету с електродами входили катод розташований на алюмінієвій фользі та анодного компоненту, що знаходився вже на мідній фользі біля сепаратора в електроліті. Видалення електроліті реалізовувалось за допомогою ізопропілового спирту, який розчиняє будь які органічні компоненти тим самим знижуючи ризики виникнення HF через сліди LiPF_6 . Наступним етапом є механічне відокремлення катодного матеріалу з подальшим його подрібненням до порошкової конденсації з однорідною дисперсністю з метою кращої взаємодії с розчином, що містить оцтову кислоту.

Наступний етап включає в себе термічний вплив з метою досягнення 80-90 градусів 9 % розчину оцтової кислоти до якого додаємо катодний порошок. За допомогою розчинності ацетату літія, що знаходиться у воду дає можливість літію поетапно реалізовувати перехід до розчину в той же час, коли органічна оцтова кислота ощадливо чинить вплив на інші метали у катодному компоненті, що надає можливість отримати значно чистішої кінцевої розчинної субстанції. Під час хімічного процесу вилугування ми отримали такі хімічні реакції, як газовиділення та значне помутніння розчину з подальшою змінною його кольору, що означало про активну фазу реакції між катодним матеріалом акумуляторної батареї та слабкою оцтовою кислотою. З метою запобігання отриманню не рівномірної концентрації розчину було задіяно постійне перемішування для отримання літія з однаковими показниками концентрації. Цей метод має важливу різницю між лужним методом, а саме, результатом цього експерименту не буде гелеподібний осад, як при реалізації першого дослідження, та на відміну від другого розчин має рівномірне розподілення літію та є придатним до подальшої обробки.

Після закінчення хімічної реакції у розчині, було реалізовано охолодження приблизно до кімнатної температури з подальшим фільтруванням з метою відокремлення твердих фаз залишків катодного порошку. У фільтраті знаходився ацетат літія, над яким були проведені подальші осаджувальні заходи, де одним із найпопулярнішим, був осадження карбонату літія за допомогою перемішування ацетатного розчину із вмістом літія з розчином натрію карбонату насиченого типу, в наслідок чого було синтезовано до кристалічного осаду білого кольору Li_2CO_3 . Далі було реалізовано промивку осаду за допомогою дистильованої води з метою видалення компонентів кислот та різноманітних домішків з подальшою сушкою при температурі до 120 градусів з бажаним результатом у вигляді отримання суміші постійної маси с однаковим локальним насиченням.

У третьому експерименті було реалізовано повний цикл переробки літій-іонного накопичувача енергії у вигляді літій-іонного елемента живлення 18500 за допомогою використання слабо-кислотної 9% оцтової кислоти, з метою безпечного досягнення необхідного кислотного середовища. Мета дослідження №3 була реалізація процесу вилуговування та екстракції літія за допомогою 9% оцтової кислоти, де було реалізовано перетворення твердої фази літія у вигляді катодного елемента батареї, у розчин ацетату-літія в максимально безпечних умовах. В результаті була отримана висока ефективність початкового етапу дослідження №3 у вигляді переведення літія з твердої фази та отримання ацетату літія. Де наступним кроком було додавання карбонату натрію у розчин з цілю синтезу карбонату-літія, що і було досягнуто у вигляді отриманого мало розчинного осаду карбонату-літія.

Тому саме реалізація третього експерименту було необхідною для поєднання практичної та теоретичної складової процесу переробки літієвих акумуляторів поєднавши фізичний розбір елемента живлення та отримання літія шляхом використання органічної кислоти з унеможливленням руйнування вторинних компонентів з досягненням головної мети у вигляді вилуговування літія. Де висновком цього експерименту є те, що використання оцтової кислоти виявилось вельми ефективним та задовольняла безпекові норми навіть у лабораторних умовах, та найголовніше цей метод є гарно масштабованим з кінцевим результатом отримання висококласного літія.

Розділ 3

Економічні критерії розроблених методів екстракції літію з літієвих акумуляторів.

3.1 Економічна доцільність дослідження

У реалізованому мною методів результатом, якого у першому дослідженні є отриманий кінцевий продукт у вигляді силікату літія, що є результатом дослідження № 1 отриманого у виді густого та стабільного силікату літія, має добре виражений економічний потенціал через простоту проведення реалізуємих методів, невеликі витрати на енергетичні ресурси, які необхідні для їх реалізації та найголовніше екологічність проведення процесу в обох дослідженнях. Насамперед дослідження мають головну перевагу у вигляді можливості легкої реалізації методів у масштабі легкої та середньої промисловості та без необхідності впровадження систем додаткової багатостадійної переробки, що є дуже характерне явище для класичних методів утилізації та переробки чорної маси з літієвих акумуляторів. Тому результат першого досліду у вигляді літієвого силікату є нетоксичної сполукою, яка має стабільний процес синтезу, що і є основним економічним аспектом. По-друге щоб використовувати результат з першого досліду у подальшій переробці немає необхідності застосовувати високої температури або коштовних прекурсорів. Якщо порівняти економічну складову із методами, які використовуються в багатьох країнах, наприкладі класичного виробництва металу літія, чи способів переробки з отриманням кінцевим продуктом у вигляді солі літія на прикладі пірометалургії та гідрометалургії, які мають значно вищу собівартість ніж наш обраний метод вилуговування екстракції літія. Це стає реальним завдяки двом факторам, першим, насамперед, через можливість розчинення літієвих компонентів за допомогою кислот, які мають не велику концентрацію, через що є значно доступніші та безпечніші ніж інші більш активні кислоти, другим, завдяки застосування дешевого реагенту на прикладі силікату натрію з додаванням хлориду натрію з метою утворення Li_2CO_3 у вигляді осаду на дні ємності в якій проводиться хімічний процес. Через те, що хімічну реакцію можна реалізувати при звичайній температурі, яка не перевищує 20-и градусів, ми значно заощаджуємо на витратах енергії. Якщо звернути увагу на відсутність потреби у застосуванні такого обладнання, як автоклави, що використовуються для досягнення певних умов з підвищеним тиском, та який дуже часто застосовується у хімічній промисловості, де реалізуються стандартні методи переробки вторинної сировини у тому числі відпрацьованих літій-іонних акумуляторів. Саме відсутність у потребі досягнення не стандартних зовнішніх умов робить мій метод більш доступним для реалізації на невеликих підприємствах. Ще одним фактором, який підкреслює виняткову економічну та екологічну доцільність цього методу є відсутність створених токсичних вторинних продуктів, що значно

заощаджує кошти на утилізації відходів виробництва. Якщо спиратись на ринкову коштовність, реалізований перший та третій дослід, на відмінно від другого, де для його реалізації необхідні були спеціальні умови, створили повний цикл технологічного процесу, де яскраво показана економічна ефективність, де у третьому досліді з використанням оцтової кислоти, за допомогою якого можна реалізовувати трансформацію осаду у вигляді силікату літія на карбонат літія за допомогою додаткового додавання карбонату натрію. Оцтова кислота у концентрації 9% є дуже дешевим реагентом, що виділяється своєю безпечністю, та яка значно знижує коштовність процесу вилуговування з можливістю його проведення у звичайних металевих реакторах, відносно інших видів кислот, використання яких вимагає додаткового вентиляційного та фільтраційного обладнання. Тому під час хімічної реакції реалізованої за допомогою оцтової кислоти ми отримуємо із силікату літія розчину форму ацетат, яка не має необхідності у додатковій високій температурі та каталізаторів. Далі з метою осадження Li_2CO_3 за допомогою звичайної соди, карбонату натрію, що є дуже дешевим реагентом, завершується процес отримання кінцевого товарного продукту. Таким чином при поєднанні першого та третього дослідів ми отримуємо економічно ефективну хімічну модель з переробки літія, що є дуже мало-витратний у своїй реалізації.

Висновки

1. Основою процесу переробки літійвмісних акумуляторів є максимально можлива екстракція літію з електроліту акумуляторів
2. Методи та способи екстракція літію з літійвмісних акумуляторів, які базуються на додаванні у кінцевий електроліт карбонату натрію – є неефективними за рахунок достатньої розчинності карбонату літію.
3. Найбільш ефективним методом екстракція літію з літійвмісних акумуляторів, є метод, який базується на додаванні у кінцевий електроліт силікату натрію.
4. При додаванні у кінцевий електроліт літійвмісних акумуляторів розчину силікату натрію призводить до створення нерозчинного силікату літію, що і є основою розробленого способу екстракція літію з літійвмісних акумуляторів.
5. Створений у процесі переробки літійвмісних акумуляторів за методом використання силікату натрію нерозчинний силікат літію - є повністю нетоксичним та у подальшому може бути перероблений для добутку з нього металевого літію.

Практичні рекомендації

1. Рекомендується після процесу вилуговування солі літію (LiCl , Li_2SO_4 тощо), що вступають у хімічну реакцію з дешевим реагентом силікатом натрію утворюючи силікат літію. Отриманий осад має хімічно стабільну форму, що дозволяє легко трансформувати у такі сполуки, як карбонат літія або гідроксид літію, що входять до складу нових літій-іонних акумуляторів на підприємстві.

2. Також можна використовувати осадження силікату літію, як проміжний вибірковий етап очищення, що надає можливість отримати високоякісний літій з мінімальними домішками з метою подальшого використання. Це стає можливим завдяки переходу у тверду фазу лише літію в той час, як переважна більшість металевих сполук залишається у розчині. За допомогою такої селективності наступний етап переходу силікату літію у Li_2CO_3 дозволяє нам отримати необхідний продукт із зазначеними промисловими стандартами для катодних матеріалів.

3. Також рекомендується для отримання високої якості та низької вартості кінцевого літія реалізовувати осадження силікату літію в низькотемпературних умовах та з невеликою кількістю побічних токсичних продуктів. Це стає можливим завдяки контролю рівня кислотності розчину (Ph) та концентрації не дорогих використовуваних реагентів, що в свою чергу надає можливість отримати необхідний однорідний осад, який за допомогою подальшої термічної активації без складнощів трансформується у карбонат літію, що в свою чергу за допомогою того методу є дуже дешевим одним із найголовніших компонентів в створенні катодного матеріалу для літій-іонних акумуляторів.

4. Рекомендовано для отримання замкнутого циклу «експлуатація-утилізація-повторне виробництво» включити весь процес з отримання дешевого літієвого силікату у технологічний процес, який складається з механічної підготовки, кислотного вилуговування за допомогою низько вартісної оцтової кислоти та отримання осаду силікату, що буде утворювати технологічний ланцюг з високою ефективністю, де результатом є низько затратне повернення літієвої сировини до виробничого циклу, який в свою чергу знаходить своє застосування у подальшому виробництві нових літієвих батарей.

Список використаних джерел

1. Жданович В.Р., Бондаренко А.М. «Сучасні методи утилізації літій-іонних акумуляторів». Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції. Кривий Ріг. 4 квітня 2025 року. Видавничий центр Криворізького національного університету. 2025. 155 с.
2. Войтович, А. П., Гармидер, Л. В. Ресурсозбереження та утилізація відходів електрохімічних джерел струму. Київ: Наукова думка, 2020. 256 с.
3. Діденко, М. В., Коваль, О. І. Екологічні аспекти утилізації літій-іонних акумуляторів. *Екологічна безпека*, 2021, № 2: 34–42.
4. Мартинюк О. М., Ніколаєнко В. В. Гідрометалургійні методи вилучення металів із техногенної сировини. *Журнал прикладної хімії*. 2020. Т. 12, № 3. С. 45–55.
5. Бондар О. С., Семенов В. Г. Проблеми та перспективи переробки відпрацьованих літій-іонних батарей в Україні. *Вісник КНУ. Серія «Екологія»*. 2022. № 4. С. 22–30.
6. Черненко Д. А., Климчук Р. Б. Перспективи створення замкнених циклів переробки ЛІА. *Техногенно-екологічна безпека*. 2023. № 1. С. 40–48
7. Гринько Н. І., Поліщук О. В. Застосування літієвих силікатів у промисловості та матеріалознавстві. *Наукові праці НУХТ*. 2021. Т. 27. № 5. С. 112–118.
8. Recovery and Recycling of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review and Analysis / T. Tawonezvi та ін. *Energies*. 2023. Т. 16, № 3. С. 1365. URL: <https://doi.org/10.3390/en16031365>.
9. Mayyas A., Steward D., Mann M. The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*. 2019. Т. 19. С. e00087. URL: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00087>.
10. Emilsson, Erik & Dahllöf, Lisbeth. (2019). Lithium-Ion Vehicle Battery Production Status 2019 on Energy Use, CO 2 Emissions, Use of Metals, Products Environmental Footprint, and Recycling. 10.13140/RG.2.2.29735.70562.
11. PEFCR - Product Environmental Footprint Category Rules for High Specific Energy Rechargeable Batteries for Mobile Applications, 2018. https://ec.europa.eu/environment/eussd/smgp/pdf/PEFCR_Batteries.pdf.
12. Kwade, Arno & Hagelüken, Christian & Kohl, Holger & Buchert, Matthias & Herrmann, Christoph & Vahle, Tilmann & Wittken, Reinhard & Goldmann, Daniel & Kadner, Susanne. (2020). Ressourcen- schonende Batteriekreisläufe - Mit Circular Economy die Elektromobilität antreiben. 10.13140/RG.2.2.12426.85440.
13. Heimes, H. H., Kampker, A., Wessel, S., Kehler, M., Michaelis, S., & Rahimzei, E. (2018). Montageprozess eines Batteriemoduls und-packs. PEM der RWTH Aachen.
14. Volkswagen AG, Batterie-Recycling: Alles Zur Pilotanlage in Salzgitter, <https://www.volkswagen-newsroom.com>.
15. Chae S, Choi SH, Kim N, Sung J, Cho J. Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries.

Angew Chem Int Ed Engl. 2020 Jan 2;59(1):110-135. doi: 10.1002/anie.201902085. Epub 2019 Oct 4. PMID: 30887635.

ДОДАТОК А

СУЧАСНІ МЕТОДИ УТИЛІЗАЦІЇ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Жданович В.Р.*, Бондаренко А.М.

Криворізький національний університет. Кривий Ріг. Україна

*Автор-кореспондент, e-mail: veronikazhdanovichr@gmail.com

Через стрімке зростання попиту на літій-іонні акумулятори в тому числі за допомогою популяризації електричного транспорту, такого як автомобілі, електросамокати та багато інших видів електрообладнання. Відомо, що приблизно 29% літію, яке використовується для виготовлення ЛХІТ не застосовується та потрапляє у відходи, тому виникає необхідність розробки найбільш екологічного, безпечного та економічно доцільного способу їх утилізації. Стрімке зростання ціни на літій, переробка акумуляторів є дуже економічно та екологічно вигідним у теперішній час. Як правило життєвий ресурс літій-іонних акумуляторів зазвичай значно менший ніж обладнання на якому їх експлуатують, саме тому виникає низка проблем з накопичуванням великої кількості відходів, які виникають

в наслідок їх заміни, що в свою чергу викликає багато пагубних факторів для навколишньої середовища та людства. Елемент, який застосовується в їх будові має негативно зарядженні електроди, що в свою чергу є надактивним агентом, який може викликати пожежу в момент розгерметизації батареї, по-друге, сильні окисники, які входять до будови багатокомпонентної структури позитивно зарядженого електрода, що можуть активно взаємодіяти поміж собою та багатьма іншими хімічними структурами та викликати непередбачувані наслідки, по третє, при загорянні акумулятора його продукти розпаду можуть утворювати дуже токсичні пари та аерозолі, що можуть причиняти велику шкоду для здоров'я людини.

Щоб мати уявлення про найефективніші сучасні методи утилізації літій-іонних акумуляторів виникає необхідність розглянути вже відомі три методи, а саме, перший це пірометалургійний. При використанні пірометалургійного методу графітний електрод,пластмаса та розчин електроліту знищується шляхом температурного впливу за допомогою печі, через що отримуються такі вторинні компоненти, як металеві елементи з активного анода, що знаходяться в шлаку після термічної обробки.

Другий метод – ц гідрохімічний за допомогою його виникає можливість отримання вторинного літію шляхом ретельного механічного подрібнювання акумулятора та послідовним застосуванням хімічних процесів для видобутку сталі, міді, алюмінію та найголовніше карбонату літію.

Третій метод – це кріомеханічний є найбільш ефективним через свою безпечність за допомогою кріогенної заморозки та того що результатом його використання є видобуток карбонату калію. Пропонується використовувати комбінування з кількох методів для більш ефективного результату, а саме,

механічною підготовки (подрібнювання з сортуванням) та гідрометалургією (реалізуємо за допомогою хімічного вилуговування). Де на першому етапі пропонується механічно розібрати акумулятор з подальшим подрібнюванням батареї з сортуванням на фракції (металеві в яку входять мідь, алюміній, нікель та кобальт, активний порошок та пластик з електролітними залишками). На наступному етапі застосовується кислотне вилуговування по відношенню до подрібнених часток першого етапу де карбонат літію разом із металами залишається в осадку.