

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра екології

«Допускається до захисту»

Завідувач кафедри,

д-р мед. наук

_____ А. М. Бондаренко

«__» _____ 20__ р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА
МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА**

тема:

**«ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ЕФЕКТИВНИХ МЕТОДІВ ТА
СПОСОБІВ ПРОМИСЛОВОЇ УТИЛІЗАЦІЇ АВТОМОБІЛЬНИХ ЛІТІЄВИХ
АКУМУЛЯТОРІВ»**

Здобувач:

гр. ЕО-20м

Лисенко Вікторія Іванівна

Керівник:

професор кафедри екології,

д-р мед. наук

Бондаренко А.М

Кривий Ріг

2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Криворізький національний університет
Кафедра екології

Денна форма навчання
Другий (магістерський) рівень
Спеціальність 101 Екологія

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри, доктор медичних наук

_____ А.М. Бондаренко

«___» _____ 2021р.

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ

ЛИСЕНКО ВІКТОРІЯ ІВАНІВНА

Тема роботи: «Дослідження та розробка ефективних методів та способів промислової утилізації автомобільних літєвих акумуляторів»

Керівник роботи Бондаренко Анатолій Миколайович

Керівник роботи професор кафедри екології, д-р мед. наук Бондаренко Анатолій Миколайович

затверджені

наказом Криворізького національного університету від

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної магістерської роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1			
2			
3			
4			

Засвідчую, що у магістерській роботі запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань не використовуються.

Здобувач _____ В.І. Лисенко

Керівник роботи _____ А. М. Бондаренко

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Розділ 1	
Загальна характеристика літієвих акумуляторів.....	6
1.1 Дослідження історії створення літієвих акумуляторів.....	6
1.2 Види та порівняльна характеристика	11
1.2.1 Літій-іонні (Li-ion) акумулятори.....	11
1.2.2 Літій полімерні Li-Pol акумулятори.....	14
1.2.3 Літій-фосфат Li-Fe акумулятори.....	15
1.3 Види акумуляторів для електромобілів.....	16
1.3.1 Ресурс акумулятора.....	19
1.3.2 Погіршення параметрів у процесі експлуатації.....	19
1.3.3 Заряджання батареї.....	21
1.4 Аналіз досліджень і публікацій щодо впливу на навколишнє середовище та удосконалення акумуляторів.....	22
1.5 Принцип дії літій-іонного акумулятора.....	24
Розділ 2	
Методи та способи утилізації автомобільних літієвих акумуляторів.....	27
2.1 Аналіз останніх досліджень і публікацій щодо вирішення проблем з утилізації акумуляторів.....	27
2.2 Оцінка і розбір акумулятора.....	28
2.3 Способи утилізації літій-іонних акумуляторів.....	33
2.3.1 Пірометалургійне відновлення.....	35
2.3.2 Рекультивация металів в гідрометалургії.....	37
2.3.3 Пряма переробка.....	38
2.3.4 Рекультивация металів за допомогою мікроорганізмів.....	41
2.4 Рециклінг як вирішення повного використання відпрацьованих акумуляторів.....	41

Висновки.....	39
Список використаних джерел.....	42
Додаток А.....	45
Додаток Б.....	46

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

АКБ – автомобільний акумулятор;

див. – дивіться;

дод. – додаток;

табл. – таблиця;

(SEI) - Solid Electrolyte Interface

ВСТУП

Синонім поняття "електромобіль" - чистий транспорт. Відбувається декарбонізація транспортного сектора, яка має на увазі, що поширення електромобілів очистить міста від шкідливих викидів.

Актуальність теми. Сучасні технології потребують удосконалених засобів та більш екологічно майже безвідходних способів утилізації літєвих акумуляторів.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є обґрунтування, поглиблення, розробка методів та способів утилізації автомобільних акумуляторів. Реалізація мети передбачала розв'язання поставлених завдань:

- проаналізувати будову літєвих АКБ, принципи їх використання, особливості заряду/розряду та переваги й недоліки певних різновидів акумуляторів на основі літію;
- обґрунтувати використання методів та способів утилізації літєвих АКБ;
- розробити ефективні методи утилізації літєвих акумуляторів;

Об'єкт дослідження – процес та способи утилізації літєвих акумуляторів.

Предмет дослідження – сукупність теоретичних, методичних та практичних положень стосовно утилізації літєвих АКБ.

Наукове значення роботи. У роботі науково обґрунтовано доцільність використання інноваційних підходів у вирішенні проблеми утилізації автомобільних літєвих акумуляторів.

РОЗДІЛ I

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ

1.1. Дослідження історії створення літієвих акумуляторів

Історія хімічних джерел струму налічує понад двісті років. Літій-іонні акумулятори в даний час - найбільш популярні джерела енергії, що перезаряджаються, завдяки своїм унікальним характеристикам: високої питомої енергії, тобто здібності працювати довгий час без підзарядки, тривалий термін служби, досягає 2000 циклів заряду-розряду, і високої напруги, що перевищує майже вдвічі напруга, наприклад, свинцево-кислотних акумуляторів [1].

Створення літій-іонних акумуляторів передувало винахід літієвих акумуляторів - електрохімічних систем металевим літієвим негативним електродом. У таких пристроях не можна було використовувати водні електроліти. *Літій* - активний лужний метал, який при взаємодії з водою або водним електролітом бурхливо реагує з утворенням гідроксиду літію та водню [2]. Ця реакція необоротна, тобто йде тільки в один бік, а для роботи акумулятора необхідно багаторазове протікання реакції на електродах у прямому та зворотному напрямках. Електроліт літієвого акумулятора представляє собою розчин солі літію в органічному розчиннику. При контакті органічного розчинника з металевим літієм на поверхні останнього утворюється особливий захисний шар, так звана пасивна плівка, яка забезпечує надалі багаторазове перебіг реакції розчинення та осадження літію. Найбільш відомі приклади таких акумуляторів системи «літій - дисульфід титану» або «літій – дисульфід молібдену» служать дисульфід титана чи дисульфід молібдена [1].

Саме ці матеріали синтезував один із лауреатів Нобелівської премії з хімії 2019 року – Майкл Уїтінгем [1]. Ще в 1970 році він виявив, що матриця дисульфиду титану або дисульфиду молібдену здатна оборотно інтеркалювати (включати в себе) іони літію, які вбудовувалися в кристалічну решітку при

розряді акумулятора та екстрагувалися з неї при заряді. Таким чином, була показана принципова можливість синтезу матеріалів, здатних оборотно інтеркалювати іони літію.

Напруга такого акумулятора була невелика (близько 2,3 В), але все ж таки вище, ніж напруга джерел струму з водними електролітами. Основна проблема для такої системи полягала у роботі негативного електрода – металевого літію [1].

При заряді такого акумулятора на негативному електроді протікає процес осадження літію та останній, як правило, осаджується як так званих дендритів — металевих вусів, які, досягаючи довжини декількох мікрон, здатні проколоти сепаратор, що розділяє електроди, привести до короткого замикання між катодом та анодом. Коротке замикання, у свою черга, викличе розігрів, запалення та вибух акумулятора. Саме з цієї причини такі літієві акумулятори не отримали широкого розвитку.

У 1980 році професор Джон Гуденаф із співробітниками синтезував літований оксид кобальту (LiCoO_2) та показав можливість оборотної електрохімічної екстракції іонів літію, що було важливо для створення літій-іонних акумуляторів.

Кристалічні ґрати синтезованого матеріалу містила іони літію, що знаходяться між шарами CoO_6 . Така шарувата структура дозволяла видобувати іони літію з LiCoO_2 при накладенні анодного струму та впроваджувати їх при катодної навантаженні.

Перші експерименти з оборотної екстракції літію з LiCoO_2 були проведені в парі з металевим літієм (протиелектродом); по суті, це був літієвий акумулятор, аналогічний раніше запропонованому Майклом Уїттингемом, але з іншим позитивним електродом.

Перевага літованого оксиду кобальту в порівнянні, наприклад, з дисульфідом титану полягало в тому, що оборотний процес впровадження-екстракції літію протікав при потенціалах близько 4, що більш ніж на 1,5

вище потенціалу процесу оборотного впровадження — екстракції літію в дисульфід титану чи дисульфід молібдена [1].

Напруга джерела струму дорівнює різниці між потенціалами катода та анода, тому очевидно, що використання LiCoO_2 як катод дає збільшення напруги джерела струму. Однак у електрохімічній системі з металевим літієм це ще більше підвищувало ймовірність спалаху акумулятора у разі короткого замикання через зростання дендритів на літії.

Саме тому електрохіміки намагалися знайти інший матеріал для негативного електрода, який був би здатний оборотно акумулювати літій при достатньо низькі потенціали.

У 1990 році японський хімік Акіра Йосіно запропонував використовувати поліацетилен як негативний електрод в електрохімічній системі з позитивним електродом з літованого оксиду кобальту. Пізніше він замінив поліацетилен на кокс, а ще пізніше на графіт. У 1991 році Йосіно отримав патент на свою розробку та, по суті, став винахідником літій-іонного акумулятора.

Вуглецеві матеріали виявилися зручними матрицею, здатною оборотно акумулювати іони літію. Найбільш підходящим вуглецевим матеріалом став графіт, міжшарова відстань між графеновими шарами кристалічної решітки якого було достатньо для акумулювання літію, а потенціал реакції впровадження-екстракції літію становив лише 150–200 мВ, що у парі з LiCoO_2 забезпечувало високу напругу літій-іонного акумулятора [1].

Таким чином, Нобелівської премії удостоїлися Джон Гуденаф та Майкл Уїттінгем за синтез та дослідження катодних матеріалів, а Акіра Йосіно – за винахід першого прототипу літій-іонного акумулятора з позитивним електродом з LiCoO_2 та негативним електродом з графіту.

При розробці літій-іонних акумуляторів було присвячено багато досліджень. Йдеться про оборотної інтеркаляції літію в графіт та вивчення процесів, що протікають на кордону "електрод-електроліт". Вперше можливість електрохімічної інтеркаляції літію в графіт продемонстрував

австрійський електрохімік Юрген Безенхард (Jürgen Otto Besenhard) у 1974 році; пізніше - у 1983 році - марокканський електрохімік Рачід Язамі (Rachid Yazami) довів електрохімічний механізм оборотний інтеркаляції у графіт і вперше висловив думку, що графіт можна використовувати для заміни літієвого негативного електрода в джерелах струму, що перезаряджаються.

Пізніше Юрген Безенхард досить детально вивчав процеси, що протікають на кордоні "Електрод-електроліт" [1]. Варто нагадати, що в якості електроліту в літій-іонних акумуляторах використовують розчини літієвих солей у неводних розчинниках. Це, наприклад, LiPF_6 або LiClO_4 . Для досягнення високої розчинності літієвих солей та високої електропровідності електроліту застосовують розчинники - суміш карбонатів та ефірів. Безенхарду належать найбільш значущі роботи у цій галузі, зокрема ще 1974 року він встановив, що при первісному (самоу першому) впровадженні літію в графіт на його поверхні відбувається відновлення електроліту та утворення пасивної плівки, так називається Solid Electrolyte Interface (SEI) [1].

Освіта SEI – процес неминучий і необхідний, оскільки саме SEI, володіючи властивостями твердого електроліту, перешкоджає постійному розкладанню електроліту та забезпечує умови для оборотної інтеркаляції літію у графіт. В електрохімічному процесі освіти SEI бере участь літій, а оскільки в літій іонному акумуляторі металевий літій відсутній, то єдиний його джерело - літій, що знаходиться в матеріалі позитивного електрода – літованому оксид кобальту. Правильно підібраний електроліт забезпечує швидке формування SEI на поверхні графіту із найменшими витратами літію.

1996 року Джон Гуденаф синтезував наступне покоління катодних матеріалів для літій-іонних матеріалів, зокрема фєрофосфат літію (LiFePO_4).

Електронна провідність фєрофосфату літію виявилася настільки мала, що оборотна екстракція літію була можлива лише за дуже низької щільності струму, і це було не можливим для використання фєрофосфату літію як катода літій-іонного акумулятора [1].

Пізніше було запропоновано спеціальні методи підвищення електронної провідності завдяки використанню спеціальних провідних покриттів, і в даний час літій-іонні акумулятори з катодами на основі ферофосфату літію в комерційних цілях випускаються у великих масштабах.

Подальші дослідження в галузі синтезу катодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів ведуться шляхом синтезу матеріалів, по суті, аналогів LiCoO_2 (наприклад, багатокомпонентних оксидів нікелю, кобальту, марганцю, алюмінію та ін.). Такі матеріали мають більшу практичну ємність за рахунок більшої оборотності реакції застосування - екстракції літію по порівняно з LiCoO_2 .

Синтез нових анодних матеріалів націлений на отримання матеріалів, здатних звернено інтеркалювати більше одного літію на формульну одиницю, — так званих високоемних матеріалів. До них можна віднести матеріали на основі кремнію та фосфору. Здатність цих матеріалів запасати літій у кілька разів більша, ніж у графіту. Наприклад, теоретична питома ємність із запровадження літію в кремній та фосфор становить близько 4200 та 2600 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$ відповідно, тоді як теоретична питома ємність графіту дорівнює 372 $\text{mA} \cdot \text{год} / \text{г}$. Проте впровадження великої кількості літію у ці високоемні матеріали призводить до виникнення в них внутрішніх напруг і, як наслідок цього, поступового руйнування кремнію та фосфору при циклюванні. Синтез високоемних матеріалів у наноструктурованій формі, тобто з розміром частинок 10-50 нм, покращує їх циклованість.

Електротранспорт значною мірою орієнтується на використання літій-іонних акумуляторів. Створення літій-іонних акумуляторів з позитивним електродом з LiCoO_2 і негативним електродом з графіту послужило основою розвитку літій іонних акумуляторів на нових електрохімічних системах.

В даний час розглядається питання про заміну літію на натрій, що в принципі може призвести до випуску натрій-іонних акумуляторів. Необхідність їх розробки пов'язана з збільшенням дефіциту сировини, що містить літій. Адже області застосування літій-іонних акумуляторів постійно

розширюються, і це вимагає збільшення загального обсягу їхнього випуску. У теж час запаси сировини, що містить літій на планеті обмежені. За прогнозами експертів, припинення випуску автомобілів з двигунами внутрішнього згоряння та виробництво тільки електромобілів на літій-іонних акумуляторах призведе до зникнення літію на Землі вже через 90 років, запасів натрію Землі на кілька порядків більше.

Хімічні властивості літію та натрію схожі. Атом натрію більший і важчий за атом літію, через це іони натрію повільніше переміщуються від електрода до електрода та насилу впроваджуються в кристалічну решітку матеріалів. Теоретична питома ємність матеріалів, що містять натрій, яку можна розрахувати за законом Фарадея, менше теоретичної питомої ємності літій містять матеріалів на 10-20%, і з цієї причини питома енергоємність натрій-іонного акумулятора не може бути більше питомої енергоємності літій-іонної батареї. Однак вартість сировини, що містить сировину на порядок нижче вартості, що містить літій. Це означає, що в перспективі натрій-іонні акумулятори будуть істотно дешевшими за літій-іонні, не надто сильно програючи їм в електричних характеристиках.

1.2 Види та порівняльна характеристика літієвих акумуляторів

Серед найсучасніших акумуляторів особливе місце посідають літієві. У хімії літій із металів найактивніший.

Він має величезний ресурс зберігання енергії. 1 кг літію здатний зберігати 3860 ампер-годин. Добре відомий цинк дуже відстає. У нього цей показник дорівнює 820 ампер-годин.

Елементи на основі літію можуть виробляти напругу до 3,7V. Але лабораторні зразки здатні виробляти напругу близько 4.5V.

У сучасних літієвих акумуляторах чистий літій не застосовується.

1.2.1 Літій-іонні (Li-ion) акумулятори

Li-Ion/Літієві акумулятори відрізняються великим запасом енергії за малих розмірів. Призначені для роботи в пристроях з великим

енергоспоживанням або тривалим терміном автономності. Ці акумулятори мають найбільше відношення запасу енергії (ємності) до розміру корпусу. Така властивість Li-Ion батарей дозволяє виробляти потужні акумулятори з мінімальними розмірами та вагою. Так, для корпусу 18650 максимальна ємність становить 3600 мАг (ТМ Panasonic) [3]. Такими акумуляторами комплектуються електромобілі Tesla.

Характеристики більшості Li-Ion акумуляторів:

- робоча напруга 3,7 В;
- напруга заряду 4,2 В;
- напруга розряду 2,7 В;
- для слабострумowego АКБ - струм розряду до 2С (для корпусу 18650 - до 5Ампер, ноутбуки, ліхтарі, павербанки);
- для високострумowych АКБ - струм розряду до 10С (для корпусу 18650 до 30 Ампер, шуруповерти, підгодівельні кораблики, гіроборди, моделі, аїрсофт приводи);
- ресурс від 600 до 1000 циклів заряду/розряду.

Li-ion акумулятори дуже чутливі до дотримання меж робочої напруги.

- *Перезарядження літієвого акумулятора* понад 5 вольт може призвести до вибуху або спалаху батареї. Конструктивно всі літієві акумулятори комплектуються запобіжником, що само руйнується. Який спрацьовує при перезарядженні понад 4,5 вольт або при перегріві батареї.
- *Глибокий розряд літієвого акумулятора* нижче 2,5 вольт призводить до зміни хімії всередині АКБ. Глибоко розряджені акумулятори перестають заряджатися більшістю зарядок. Різко скорочується ресурс та ємність таких акумуляторів.

Для збереження "живучості" літієві акумулятори та їх складання обладнуються платами захисту (Додаток Б). Завдання плати захисту не

перезарядити, не дати розрядитися нижче за нижню межу, не перегріти акумулятор.

Переваги використання плат захисту:

- збільшується ресурс акумуляторів;
- безпечне використання літєвих акумуляторів;
- зберігається ємність.

Високо струмові літєві акумулятори останнім часом активно розвиваються. Є гарною альтернативою літію залізо фосфатним акумуляторам. Розрядний струм для корпусу 18650 до 30 Ампер (Sony VTC6). Використовуються в акумуляторному електроінструменті, радіокерованих моделях, квадрокоптерах, електротранспорті [3].

Найбільш поширені циліндричні Li-Ion, акумулятори. Типове маркування таких АКБ ICR18650. У цифровому коді "18650", зашифрований діаметр "18" у міліметрах, висота "650" у десятих частках міліметра.

Переваги Li-ion акумуляторів:

- висока ємність;
- великий запас енергії у малих корпусах;
- низький саморозряд;
- високі робочі струми;
- великий ресурс;
- не вимагає обслуговування;
- немає "ефекту пам'яті".

Для літєвих батарей, які є кілька послідовно включених осередків, потрібен складний зарядний пристрій, оснащений балансиrom. Такий функціонал реалізований, наприклад, таких універсальних зарядних пристроях, як Turnigy Accucell 6 і IMAX B6 [3].

Балансир потрібен для того, щоб під час заряду складеної літєвої батареї вирівняти напругу на окремих осередках. Через відмінності між

осередками одні можуть заряджатися швидше, інші повільніше. Тому використовується спеціальна схема шунтування зарядного струму.

Таке розпаювання мають балансувальний та силовий шлейф у LiPo-акумулятора на 11,1V.

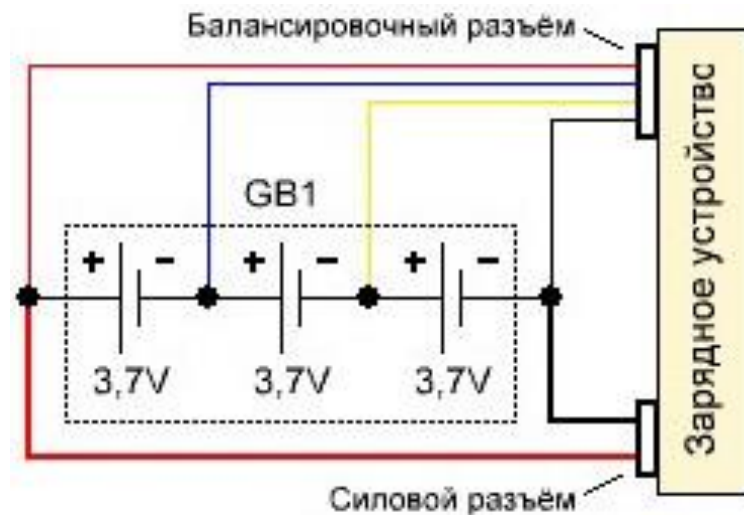


Рис. 1. Схема зарядного пристрою

1.2.2 Літій полімерні Li-Pol акумулятори

Літій-полімерні Li-Pol дуже схожі на Li-Ion/Літієві літій – іонні акумулятори. Використовується така сама хімія. Основна відмінність – полімерні акумулятори виготовляються на основі плівок. Ця відмінність дозволяє робити полімерні акумулятори тонкими та легкими. Найчастіше призматичної форми. Зберігаються всі переваги літій-іонних акумуляторів. В основному, полімерні батареї, що застосовуються для живлення гаджетів і портативної техніки (смартфони, ноутбуки, планшети, електронні записники, бездротові навушники, відео реєстратори, фото відео екшен камери) [3].

Характеристики більшості Li-Pol акумуляторів:

- робоча напруга 3,7;
- напруга заряду 4,2В;
- напруга розряду 3,0В;
- для слабострумowego акб - Струм розряду до 2С, де С -ємність батареї;

- для високострумкових акб - Струм розряду до 30С, де С-ємність батареї;
- ресурс від 800 до 1000 циклів заряду/розряду.

Li-Pol літій-полімерні акумулятори також дуже чутливі до дотримання діапазонів робочої напруги та температури. При перезарядженні акумуляторна батарея підвищується і може спалахнути або вибухнути. При глибокому розряді батарея виходить з ладу, різко втрачається ресурс та ємність.

Літій полімерні батареї обов'язково використовуються із платою захисту.

Найбільш поширені призматичні Li-Pol літій-полімерні акумулятори. Типове маркування таких АКБ li-Pol 751535. У цифровому коді "75 15 35", зашифрована товщина "75" у десятих частках міліметрах (7,5 мм), ширина "15" у міліметрах, довжина "35" у міліметрах.

Переваги полімерних акумуляторів:

- мінімальна товщина від 1-го мм;
- висока ємність;
- великий запас енергії у малих корпусах;
- великий ресурс;
- можливість набувати гнучкі форми;
- низький саморозряд;
- нема ефекту пам'яті.

1.2.3 Літій-фосфат Li-Fe акумулятори

LiFePO₄/Літій-залізо-фосфатний – літієвий акумулятор з унікальними властивостями. Набув поширення до масового випуску літій-іонних Li-Ion високострумкових акумуляторів. Робоча напруга 3,2; напруга заряду 3,6; напруга розряду 2,8В.

Маркування фосфатних акумуляторів, так само як і у Li-Ion літій іонних. Приставка найчастіше IFR. Приклад IFR 18650 – LiFePO акумулятор, діаметр 18 мм, висота 65 мм [3].

Переваги LiFePO акумуляторів:

- набагато більші струми розряду ніж у Li-Ion акумуляторів. Можуть видавати до 100 Ампер у корпусі 18650;
- не втрачають своїх властивостей на холоді;
- кратність робочої напруги 3,2В дозволяє створювати аналоги кислотних, кадмієвих, гідридних акумуляторів у менших корпусах. Без переробки контролерів заряду. Активно використовуються в моделях, прикормкових кораблях, медичному устаткуванні, електроінструменті;
- найкраща живучість;
- більший термін експлуатації;
- більше циклів заряд/розряд;
- ресурс до 2000 циклів заряд/розряд.

1.3 Види акумуляторів для електромобілів

У більшості сучасних електричних машин використовуються 4 типи акумуляторних батарей. Найпоширеніші – літій-іонні, алюміній-іонні та літій-сірчані. Іноді застосовують ще й метал-повітряні, де як метал виступають цинк, літій, натрій, магній або алюміній.

Літій-іонні батареї

Літій-іонні АКБ – найпоширеніший варіант для встановлення електричних автомобілів. *Перевагами* таких джерел живлення вважають:

- високу щільність енергії, що накопичується;
- вищу проти іншими видами АКБ напруга;
- невеликий саморозряд – до 6% на місяць, до 20% на рік;

- практично повна відсутність "ефекту пам'яті", через який нові батареї потрібно "тренувати", використовуючи кілька циклів заряду/розряду;
- порівняно великий термін експлуатації – не менше ніж 1000 циклів або 10 років.

Невеликим є температурний діапазон, в якому працюють літій-іонні АКБ (від -20 до $+50$ ° C). При використанні за межами цих значень характеристики акумулятора погіршуються – на холоді знижується ємність, при жарі акумулятор може працювати нестабільно [4].

Серйозна проблема Li-Ion джерела живлення – високий рівень вибухонебезпечності при пошкодженні та порушенні герметичності.

Алюміній-іонні акумулятори

Алюміній у складі батареї для електромобіля збільшує безпеку її використання.

Крім того, такий акумулятор дешевше обходиться під час виробництва. Використання таких пристроїв заважає невисока продуктивність катодів та менша кількість циклів заряду/розряду.

У Китаї ведуться дослідження щодо покращення характеристик батарей. Вже розроблена нова конструкція катода, що збільшила ємність і термін служби літій-іонної АКБ, а також зменшила її ціну. Нова версія, яка ще не застосовується на серійних авто, витримує до 250 тис. перезарядок [4].

Літій-сірчані батареї

Акумулятори, принцип дії яких заснований на реакції між літієм та сіркою, робляться багат шаровими. Їх ємність приблизно вдвічі вища порівняно з аналогічними за розміром літій-іонними батареями. Вартість виготовлення таких акумуляторів нижча, а робочий діапазон температур вищий, ніж у більшості інших джерел живлення електромобілів.

Недоліком літій-сірчастих АКБ є невелика кількість перезаряджень (до 60). Це робить батареї непридатними для встановлення у серійних

автомобілях. Проте над усуненням недоліків вже працюють фахівці кількох компаній, включаючи OXIS Energy[4].

Метал-повітряні АКБ

Перевагами метало-повітряних акумуляторів є:

- невелика вага, завдяки якій знижується маса автомобіля;
- великий пробіг електромобілів, що комплектуються такою батареєю.

Мінусами пристрою є зниження продуктивності батареї за низької температури. Крім того, такій батареї потрібна система фільтрації, що споживає майже третину загальної потужності. Ще один серйозний мінус - раптовий вихід з ладу метал-повітряних акумуляторів через плівку з пероксиду літію, що утворилася на їх поверхні; ще – невелика кількість циклів заряду/розряду – до 50-60.

Майбутні технології виробництва

Окрім основних технологій виробництва акумуляторів електромобілів, існує кілька видів, що тільки у розробці. Передбачається, що такі акумуляторні батареї для електромобіля отримають більшу ємність та термін служби порівняно з існуючими версіями. Однією з таких розробок є акумулятор на основі кремнію та графіту, здатний накопичувати у 5 разів більше енергії без помітного зношування.

Південнокорейськими розробниками створено технологію, яка взагалі не вимагає зарядки. Замість підключення до електромережі після електромобіля замінюється одна алюмінієва пластина, якої вистачає на 700 км пробігу. Алюміній йде на переробку та використовується повторно.

Ємність батареї електромобіля

Майже кожен електричний автомобіль використовує свій тип батареї. Акумулятори відрізняються ємністю та забезпечують різний запас ходу. І хоча максимальна відстань, яка може проїхати електромобіль, залежить ще й від конструкції та ваги, цю цифру можна використовувати для порівняння батарей (див. додаток А)

1.3.1 Ресурс акумулятора

Відомості про батареї електромобілів:

- середній термін експлуатації акумулятора становить близько 8-10 років, хоча ці цифри поки що не підтверджені через відсутність достатньої кількості старого електротранспорту;
- виробники дають гарантію на акумулятор у межах 5-8 років, що дозволяє власнику електромобіля розраховувати на його заміну при передчасному виході з ладу;
- ємність більшості батарей поступово знижується, і кілька років запас ходу електромобіля виявиться рівним 70-80% від початкового значення.

Характеристики деяких видів акумуляторів (наприклад, літій-іонних) погіршуються незалежно від кількості циклів заряду/розряду. Термін служби інших батарей залежить від умов використання, включаючи температуру навколишнього середовища. Ємність третіх АКБ стає меншою з кожним зарядом. Щоб приблизно уявити зниження ресурсу, слід розглянути конкретний електромобіль.

1.3.2 Погіршення параметрів у процесі експлуатації

Спостереження за акумуляторними батареями найпопулярніших моделей Tesla Model S та Nissan Leaf показують, що максимальне зниження ємності відбувається протягом перших 5 років. Причому за перший і другий рік потужність акумулятора, а значить, і запас ходу зменшуються в межах 5-10%, а за три наступні роки – ще на 15-20%. Після цього параметри АКБ залишаються приблизно одному рівні до кінця терміну служби – щорічне зниження ресурсу вбирається у 1-5%.

Такі особливості акумуляторів електромобілів дозволяють випущеним більше 5 років тому моделі Nissan Leaf проїжджати до 130 км на одному заряді замість 160 км початкового ресурсу. Перші Tesla Model S 2013 досі здатні проїхати не менше 200 км – при 335 км на самому початку експлуатації. Подібні результати показують моделі інших марок.

Порівнюючи пробіг електромобілів, можна отримати приблизно ті самі цифри - максимальне зниження ємності спостерігається протягом перших 70-80 тис. км. Для звичайного автовласника, який проїжджає не більше 15-20 тис. км щорічно, ці цифри приблизно відповідатимуть 5 рокам експлуатації.

Термін служби батареї зменшується, якщо автомобіліст постійно використовує технологію швидкого заряджання. Заряджаючи акумулятор за допомогою пристроїв, які відновлюють до 80% заряду за 30-60 хвилин, можна у 1,5-2 рази прискорити процес деградації джерела живлення. Щоб батарея прослужила довше, її рекомендується залишати підключеною до зарядного пристрою на кілька годин – наприклад, на ніч.

Заміна акумулятора

Акумулятор, що вийшов з ладу або використовував більшу частину свого ресурсу, слід замінити. І якщо власники нових електромобілів практично не стикаються з необхідністю покупки нової батареї, покупцям перших електричних авто вже доводиться замислюватися про це. При заміні акумулятора слід враховувати такі особливості:

- акумулятори автомобілів однієї моделі не завжди підходять один одному - підбирати АКБ доведеться практично індивідуально;
- після встановлення нової батареї потрібне перепрограмування електронних систем - "прописка" за допомогою спеціальних програматорів;
- якщо акумулятор не повністю вийшов з ладу, а лише пошкоджено, можна виконати його ремонт – модульна конструкція батарей дозволяє замінити лише кілька блоків.

Утилізація відпрацьованих АКБ

Одним із найвигідніших способів утилізувати старих АКБ вважається створення за їх допомогою систем автономного електроживлення для приватного житла.

Батареї використовують для накопичення електроенергії, одержаної від встановлених на даху сонячних батарей. Заряд витрачається на роботу домашньої техніки - телевізорів, холодильників, насосів системи опалення та водопостачання. Такі варіанти другого життя для відпрацьованих акумуляторів вже розроблені компаніями Tesla і BMW.

1.3.3 Зарядження батареї

Розібравшись із видами, характеристиками та ресурсами акумуляторів, варто перейти до питання їхньої зарядки. Більшість виробників рекомендують використовувати зарядні станції, які працюють уже по всій Європі, у Сполучених Штатах та інших країнах, де офіційно продаються електромобілі. З іншого боку, власнику електрокара доводиться розраховувати, чи вистачить ресурсу акумулятора як для поїздки, а й відвідування електрозаправки.

У домашніх умовах більшість електромобілів можна заряджати від вбудованих зарядних пристроїв, що перетворюють змінний струм мережі 220В на постійний, придатний для батареї. Для використання звичайної електричної розетки слід використовувати зарядки потужністю від 3,6 кВт. Для захисту від перегріву та короткого замикання зарядний пристрій комплектується спеціальним блоком, що контролює напругу та температуру.

Час зарядження

Головним недоліком зарядки акумуляторної батареї від звичайної електромережі є час зарядки, що збільшується. Так, електромобілі Tesla Model S із ємністю АКБ 70 кВт-год заряджаються на 80-100% протягом 15-18 годин. На зарядку батареї Nissan Leaf потрібно до 7-8 годин.

При використанні офіційних зарядних станцій власник Tesla витратить не більше 5 годин, а якщо автомобіль використовується не менше 2-3 років, достатньо лише 3 годин. Для нового Nissan Leaf середній час складе близько 2,5 години, для уживаного – до 1,5-2 год. .

Витрати на зарядження акумулятора

Вартість обслуговування електромобіля в основному пов'язана з витратами на електрику. Для сучасних моделей Nissan Leaf на зарядку акумулятора потрібно не менше 24 кВт-год. З урахуванням запасу ходу батареї близько 160 км, виходить, що на 100 км пробігу йде близько 15 кВт-год або сума, порівнянна з ціною 1 літра бензину.

Витрати використання інших автомобілів можуть помітно відрізнятися. Тим більше, що заряд зменшується швидше, якщо їхати на великій швидкості (приблизно вдвічі, якщо порівнювати показники для 70 км/год та 140 км/год). Однак у середньому витрати на зарядку акумуляторів виходять у кілька разів нижче, ніж заправка паливного бака звичайного автомобіля.

1.4 Аналіз досліджень і публікацій щодо впливу на навколишнє середовище та удосконалення акумуляторів

Багато дослідників лабораторій здійснюють вивчення та вдосконалення літієвих акумуляторів.

Шведський інститут досліджень у галузі навколишнього середовища (Swedish Environmental Research Institute) опублікував мета-дослідження, проведене на замовлення Шведського енергетичного агентства та Шведського управління транспортом. На основі аналізу опублікованих робіт, обсяг викидів у CO₂ еквіваленті приблизно дорівнює 150-200 кг на кіловат-годину ємності акумулятора. Енергоспоживання виробництва акумуляторів оцінюється в 350-650 МДж/кВт*ч.

Видобуток і переробка матеріалів роблять порівняно невеликий внесок у життєвий цикл батареї. Також він майже залежить від хімічного складу акумуляторів (NMC, LFP чи LMO). Найбільше викидів — близько 50% — виникає у процесі виробництва батареї (зокрема елементів). Дослідники вказують на значні розбіжності даних у різних дослідженнях, коли йдеться про оцінку того чи іншого етапу виробництва та відсутність прозорості. Якщо говорити про компоненти акумулятора, електроди, мабуть, роблять основний внесок в енергоспоживання. Оцінка впливу більшості інших

компонентів залежить від того чи іншого дослідження, але електроніка, схоже, робить основний внесок.

Структура генерації електроенергії у регіоні, де розташоване підприємство, дуже впливає на загальний результат. Це з тим, що виробництво є значною частиною життєвого циклу, а більшість енергії, що витрачається у виробництві — це електрика.

Проте, виробництво автомобілів із ДВЗ також пов'язане з викидами. У автомобілі ДВС утричі більше компонентів, ніж у електромобілі. Їх також треба зробити, витративши енергію.

На сьогоднішній день викиди у процесі виробництва електромобілів вищі, ніж у традиційному автомобілебудуванні, — саме у зв'язку з високим обсягом емісії парникових газів при виробництві акумуляторів. Наприклад, у роботі американського Союзу стурбованих вчених (Union of Concerned Scientists - UCS) повний життєвий цикл машин. За оцінкою UCS, викиди при виробництві малого електромобіля з 84-мильним пробігом на 15% вищі, ніж при створенні «еквівалентного» автомобіля з ДВЗ. Якщо брати великий електромобіль із великим блоком акумуляторів та пробігом на одній зарядці в 250 миль, різниця становитиме вже 68%. При цьому, як зазначає UCS, у процесі експлуатації ця різниця швидко компенсується. Для малого електромобіля майже за шість місяців.

В усьому світі ведуться дослідження електродних матеріалів і електролітів акумуляторів нового покоління, що характеризуються великим запасом енергії, більш тривалим терміном служби, меншими витратами та більшою безпекою.

1.5 Принцип дії літій-іонного акумулятора

Сучасний комерційний літій-іонний акумулятор складається з позитивного електрода, виготовленого з літованого оксиду кобальту, негативного електрода, виготовленого з графіту, та неводного електроліту, що є розчином літєвої солі у суміші органічних розчинників [1]. Відразу

після складання такого акумулятора його напруга становить лише кілька десятків мілівольт, оскільки потенціали LiCoO_2 та графіту у неводному електроліті практично однакові. Щоб привести свіжозібраний акумулятор у робочий стан, його слід зарядити, тобто витягти іони літію з LiCoO_2 і перемістити їх через електроліт у графіт (за допомогою зовнішнього джерела струму). При цьому потенціал негативного електрода буде поступово знижуватися, а потенціал позитивного електрода та напруга акумулятора – поступово збільшуватися. При досягненні напруги 4,2 В акумулятор буде заряджений і готовий до роботи, тобто до розряду. При розряді акумулятора іони літію самостійно екстрагуються з графіту та через електроліт перетікають у матрицю частково делітованого оксиду кобальту [1]. Потенціал негативного електрода у своїй збільшується, а потенціал позитивного електрода та напруга акумулятора зменшуються.

Паралельно з рухом іонів літію в електроліті відбувається переміщення електронів із зовнішнього ланцюга. Таким чином, у літій-іонному акумуляторі відсутній металевий літій, а процес запасання та віддачі енергії відбувається за рахунок переміщення іонів літію.

Саме відсутність металевого літію – гарантія пожежної безпеки даної електрохімічної системи, і одночасно в цьому полягає її унікальність.

Правильне заряджання літієвих акумуляторів.

Літієві акумулятори (Li-ion, Li-Po, Li-Fe) заряджаються за методом CC/CV (постійний струм/постійна напруга). Метод у тому, що спочатку, коли напруга на елементі мало, його заряджають постійним струмом (constant current) певної величини. Досягши напруги на елементі (наприклад, до 4,2V – залежить від типу акумулятора), контролер заряду підтримує постійну напругу (constant voltage) на ньому [1].

Перша стадія заряду літієвого акумулятора - CC - реалізується рахунок зворотного зв'язку. Контролер так підбирає напругу на елементі, щоб струм заряду був строго постійної величини.

Протягом першої стадії заряду літєвий акумулятор накопичує більшу частину потужності (60 - 80%).

Друга стадія заряду - CV - починається тоді, коли напруга на елементі досягає певного порогового рівня (наприклад, 4,2V). Після цього контролер просто підтримує постійну напругу на елементі і віддає йому струм, який необхідний. До кінця заряду струм знижується до 30 - 10 мА. При такому струмі елемент вважається зарядженим.

Під час другої стадії акумулятор накопичує 40 - 20% потужності, що залишилися.

Під час заряджання літєвих акумуляторів рекомендується поміщати їх у незаймистий пакет. Це особливо актуально для акумуляторів, які не мають спеціального боксу. Наприклад, такі, що застосовуються в радіокерованих моделях (авто-, авіа-моделювання) [1].

ФОЛЬКСВАГЕН ВІДКРИВ ЗАВОД З ГЛИБОКОЇ ПЕРЕРОБКИ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

У 2019 році повідомлялося, що німецький автомобільний концерн Volkswagen (Volkswagen, VW) почав будувати завод з глибокої переробки літій-іонних акумуляторів у Зальцгіттер (Salzgitter), ФРН.

За заявою компанії, вона використовує процес замкнутого циклу для відновлення цінної сировини, такої як літій, нікель, марганець та кобальт з літій-іонних акумуляторів. Головне завдання це використані елементи і зміст акумуляторів (алюміній, мідь та пластик), які потім можна знову використовувати для виробництва нових батарей.

На побудованому експериментальному заводі переробляються тільки такі батареї, які більше не можуть використовуватись для будь-яких інших цілей. Спочатку проводиться аналіз для визначеності стану акумуляторів та можливістю їх подальшого використання.

Нове виробництво також забезпечить скорочення викидів парникових газів та покращить вуглецевий баланс електромобілів. За оцінками Volkswagen, скорочення викидів CO₂ складе близько 1,3 тонни на одну батарею потужністю 62 кіловат-години, яка виробляється з використанням катодів із перероблених матеріалів та на 100% екологічно чистої електроенергії.

"Ми впроваджуємо екологічно безпечний цикл вторинної переробки і, таким чином, є піонерами в галузі захисту клімату та постачання сировини", - сказав Томас Шмалл, член правління Volkswagen AG.

Останні роки в Європі збільшилася кількість фабрик з виробництва літій-іонних акумуляторів. Минулий рік (2020) став рекордним з продажу електромобілів у світі, але особливо бурхливе зростання зафіксовано в Європі. Скажімо, Німеччина уперше випередила США. Зі зростанням парку цих машин, зростатимуть і обсяги відпрацьованих акумуляторів. Важливо, що автовиробники та фахівці з управління відходами вирішують завдання переробки батарей вже на нинішній початковій стадії розвитку ринку.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ТА СПОСОБИ УТИЛІЗАЦІЇ АВТОМОБІЛЬНИХ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ

2.1 Аналіз останніх досліджень і публікацій щодо вирішення проблем з утилізації акумуляторів.

Багато досліджень спрямовано на пошуки ефективних і недорогих систем зберігання енергії. Зокрема, отримані експериментальні результати про можливість використання батареї на основі кальцію, які обіцяють досягти високої щільності енергії при низьких виробничих витратах. Однак при використанні наявних електролітів зарядка кальцієвих батарей при кімнатній температурі до сих пір була неможлива. В даний час синтезований новий електроліт кальцію тетракіс [гексафторізопропілокси] борат. Новий клас електролітів є важливою основою для перенесення кальцієвих батарей з лабораторії в область застосування.

Кремнієвий анод як альтернатива нинішньому графітовому аноду. Кремній здатний зберігати майже в десять разів більше енергії ніж графіт. Привабливість кремнію є в його низькій вартості, але, на жаль, кремнієвий анод в літій-іонному елементі стає хімічно активним по відношенню до електроліту, і цей процес згодом руйнує елемент, викликаючи скорочення терміну служби акумуляторів.

Розробили унікальну стратегію додавання в електроліт - невелика кількість другої солі, що містить будь-який з декількох двох або трьохзарядних катіонів металів (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} або Al^{3+}) звані «MESA». Вони дають кремнієвим анодам підвищену поверхневу і об'ємну стабільність, що дозволить подовжити цикли і термін служби літій-іон акумуляторів. Науковцями було розроблено технологію твердотільних літій-металевих акумуляторів, в яких використовується твердий електрод і твердий електроліт, можуть забезпечити високу щільність енергії в поєднанні з надійною безпекою. В процесі управління відходами повторне використання краще рециклінгу. Запропоновано способи моніторингу та оцінки літій-

іонних акумуляторів з метою їх повторного використання. Однак, навіть якщо будуть реалізовані всі переваги вторинного використання, переробка (якщо не поховання) - це неминуча доля всіх батарей.

Аналізи життєвого циклу показали, що застосування поточних процесів рециркуляції до нинішнього покоління літій-іонних батарей для електромобілів є більш витратним у порівнянні з первинним виробництвом. Терміново потрібні більш ефективні процеси для підвищення як екологічної, так і економічної життєздатності переробки, яка в даний час сильно залежить від вмісту кобальту. Без вирішення екологічних проблем експлуатації і утилізації літій-іонних акумуляторів неможлива широкомасштабна акумуляція, зберігання і використання альтернативної енергетики, в тому числі неможливе використання альтернативної енергетики в транспортному секторі, що є одним з найскладніших завдань сучасності.

2.2 Оцінка і розбір акумулятора

У процесі управління відходами повторне використання переважно рециклінгу. Оскільки в літій-іонних акумуляторах закладена велика вартість, запропоновано їх використання каскадно, через ієрархію додатків для оптимізації використання матеріалів і впливу на життєвий цикл [17].

Складування відпрацьованих батарей потенційно небезпечно і небажано з екологічної точки зору, якщо пряме повторне використання модуля літій-іонних батарей неможливе, його необхідно відремонтувати або переробити. Переробка батарей після завершення терміну експлуатації може забезпечити деякі економічні вигоди: відсутність потреби у видобутку нових мінералів; стабільність в постачанні акумуляторів, виключаючи ризики збоїв в поставках [18], [19], [20].

Для більшості процесів збирання та вторинного використання акумуляторні блоки повинні бути розібрані як мінімум до рівня модуля. Однак небезпеки, пов'язані з розбором акумулятора, також численні. Для демонтажу акумуляторних блоків з автомобільних додатків необхідні знання та навички роботи з пристроями під високою напругою, а також

використання ізольованих інструментів для запобігання ураження електричним струмом або короткого замикання акумулятора. Коротке замикання призводить до швидкого розряду, що, в свою чергу, може призвести до нагрівання і тепловому виходу з ладу. Тепловий вплив може призвести до утворення особливо шкідливих побічних продуктів, в тому числі газу HF, який в підсумку може призвести до вибуху осередків. Елементи також представляють хімічну небезпеку через легкозаймисті електроліти, токсичні і канцерогенні електролітних добавки, а також потенційно токсичні або канцерогенні матеріали електродів.

Діагностика акумуляторної батареї, модулів і осередків – це визначення ступеня відповідності батареї до первинних проектних характеристик. В процесі експлуатації батарея розряджається, і її робочі характеристики відрізняються від вихідних параметрів. Одиницями виміру є процентні точки, при цьому 100% вказують на стан, ідентичний стану нової батареї, що відповідає її проектним характеристикам (деякі нові батареї можуть бути вироблені з відхиленнями від проектних специфікацій і мати менше 100% працездатність).

«Стан заряду» - це ступінь, до якої батарея заряджена або розряджена.

Переробка акумуляторів – це повторне використання блоків, модулів і осередків в інших додатках, таких як зарядні станції і стаціонарні накопичувачі енергії, - вимагає точної оцінки технічного стану, можливості застосування акумуляторів для повторного використання, відновлення або переробки, а також рівень заряду акумулятора для безпечного технологічного процесу переробки. Оптимальний підхід до високопродуктивного сортування і між мережевого тестування акумуляторів включає в себе методи для місцевого моніторингу працюючих осередків для забезпечення вчасного інформування про можливу заміну елементів та ремонту модуля або блоку.

Електрохімічна імпедансна спектроскопія може дати інформацію про стан осередків, модулів і, потенційно, повних упаковок, а також інформацію про стан приладу. Такі вимірювання можуть бути використані в матриці

рішень для повторного використання або розбору та обробки і, що важливо, для виявлення потенційних небезпек, які можуть мати подальші наслідки для подальшої обробки. Електрохімічна імпедансна спектроскопія була досліджена при тестуванні шлюзів в первинному виробництві, наприклад, на великому заводі з виробництва акумуляторів у Великобританії. Ряд виробників електромобілів планує використовувати аналогічні технології для управління і обслуговування акумуляторних батарей електромобілів шляхом виявлення і заміни несправних модулів на місці. Очікуються істотні фінансові переваги, переваги в безпеці і часу проходження, якщо цей процес може бути в основному або повністю автоматизований. У майбутньому в системи управління батареями будуть вбудовані досконаліші діагностичні функції, щоб забезпечити отримання даних, які можна буде отримати після завершення терміну експлуатації.

Різні виробники транспортних засобів застосовують різні підходи до живлення своїх транспортних засобів, а представлені на ринку електромобілі володіють великою різноманітністю фізичних конфігурацій, типів осередків і хімічного складу елементів.

Наприклад, Пакети Nissan від Automotive Energy Supply Corporation (AESC) демонструють змішаний хімічний склад катода зі значним вмістом марганцю і відносно низьким вмістом кобальту. Циліндричні елементи 18650 Tesla від Panasonic і призматичні елементи BMW від Samsung SDI містять високий рівень кобальту.

У кожного осередку є свої проблеми з переробкою. Циліндричні елементи часто з'єднують в модуль за допомогою епоксидної смоли; запобіжники на кожному кінці можуть перегоріти, що утруднить розряд елемента; і геометрія осередку створює труднощі при розбиранні для прямої переробки. Призматичні осередки вимагають «відкриття банки» для видалення вмісту. Ці осередки знаходяться під великим тиском, і тому їх відкриття може бути небезпечним, якщо вміст дегазувати. Високий вміст марганцю в осередках пакета Nissan робить пірометалургійну переробку

менш рентабельною, оскільки марганець дешевий, але ці елементи найлегше відкрити і фізично відокремити для прямої переробки.

Основна концепція літій-іонних батарей полягає в тому, що літій може впроваджуватися в відкриту структуру, що складається з «шарів» або «тунелів». Зазвичай анодом є графіт, але матеріал катода може мати різний хімічний склад і структуру, що призводить до різних характеристик, але кожна технологія має свої переваги та недоліки. Катодний хімічний склад літій-іонних батарей має великий вплив на їх характеристики, і цей хімічний склад еволюціонував і поліпшувався. В результаті виникають проблеми при утилізації акумуляторів.

Автомобільні акумуляторні батареї в наш час розбираються вручну. Такі недоліки як вага та висока напруга тягових акумуляторів, потребують для демонтажу кваліфікованих співробітників та спеціалізованих інструментів. Це є основною проблемою в галузі, яка перебуває на перехідному етапі і відчуває нестачу потрібних вмінь та навичок. У конструкції транспортного засобу необхідно знайти компроміс між безпекою при зіткненні, центром тяжіння і оптимізацією простору, що має бути збалансованим зі зручністю обслуговування. При проектуванні часто конструкції не оптимізовані з точки зору можливості повторного використання, а ручне розбирання може зайняти багато часу. Автоматизація розбирання акумуляторних батарей за допомогою роботів могла б усунути ризик заподіяння шкоди людям, знизити витрати і збільшити економічну вигоду.

Автоматизація може поліпшити механічне розділення матеріалів і компонентів, підвищивши чистоту сегрегованих матеріалів і зробивши подальші процеси поділу та переробки більш ефективними. Але автоматизація демонтажу автомобільних акумуляторів являє собою серйозну проблему. Так як робототехніка та автоматизація в виробничому секторі виконує заздалегідь запрограмований цикл дій до точно відомих об'єктів в фіксованих положеннях. Розробка роботизованих систем, які можуть бути

впроваджені до об'єктів і справлятися з невизначеністю, залишається серйозною проблемою в області штучного інтелекту.

В наш час не існує стандартизації дизайну акумуляторних блоків, модулів або елементів в автомобільному секторі, і малоімовірно, що це станеться в найближчому майбутньому. Для інших продуктів, що використовують батареї, таких як мобільні телефони, за останні два десятиліття спостерігається експоненціальне поширення батарей різних розмірів, форм і типів. Зараз велика частина заводської збірки цих батарей виконується людьми і залишається неавтоматизованою. Технологія розбору акумуляторів і їх переробки, утилізації відходів пов'язана з середовищем низької структурованості з великим процентом невизначених факторів, більшим ніж на виробничій складальній лінії.

Але все ж, деякий прогрес в автоматизованому сортуванні споживчих батарей був досягнутий. Система Optisort використовує алгоритми комп'ютерного зору для розпізнавання етикеток на батареях, а потім пневматичні приводи для поділу батарей в різні бункери в залежності від типу хімії. Нещодавно розроблені алгоритми комп'ютерного зору володіють деякою здатністю розпізнавати об'єкти і матеріали на основі таких характеристик, як розмір, форма, колір і текстура. Для вторинної переробки необхідно впровадити QR-коди, мітки RFID або інші машинозчитувані функції в ключові компоненти і підконструкції акумуляторних батарей, що сприятиме оптимізації роботи з батареями.

Акумуляторні батареї електромобілів мають складну конструкцію і містять джгути проводів, шини, електроніку, модулі, елементи та інші компоненти. Також існує безліч різних типів пристроїв і кріплень, включаючи гвинти, болти, клеї, герметики і припої, які не призначені для видалення за допомогою роботів. Через складність автомобільних акумуляторних блоків була запропонована можливість спільної роботи людини і робота з використанням нового покоління чутливих до сили роботів. На відміну від промислових роботів, ці роботи можуть безпечно

ділити робочий простір з людьми. Однак такий підхід не захищає людину від небезпек, пов'язаних з акумулятором, і навіть завдання пошуку болта, переміщення інструменту для взаємодії з ним, відгвинчування і видалення його представляє собою передову дослідницьку задачу в області робототехніки і машинного зору. Використовуючи сучасні методи промислової робототехніки, проблема можна розв'язати за умови, що положення головки болта завжди точно фіксується у відомій позі щодо робота з дуже високою точністю.

2.3 Способи утилізації літій-іонних акумуляторів

Стабілізація і пасивація розряджених батарей

При утилізації літій-іонних акумуляторів задіяні три основні процеси, які складаються з стабілізації, відкриття і поділу. Ці процеси можуть виконуватися окремо або спільно. Стабілізація досягається за допомогою розсолу або омичного розряду. Стабілізація в процесі відкриття є кращим способом в промисловості, так як вона зменшує витрати. Вона складається з подрібнення або дроблення акумуляторів в інертному газі, такому як N_2 , CO_2 або суміш CO_2 і Ar . У великомасштабних європейських процесах не використовуються методи стабілізації перед відкриттям осередків, натомість перевага віддається відкриттю в інертній атмосфері CO_2 або Ar (з менш ніж 4% молекулярним киснем). Відкриття під CO_2 дозволяє сформувати пасивуючий шар карбонату літію на будь-якому відкритому металевому літії. В процесі стабілізації методом Retrieval на етапі відкриття використовується розпилення води. Вода гідролізує незахищений літій і діє як радіатор, запобігаючи тепловому виходу з ладу при відкритті.

Вивантаження через сольові розчини або «розсіл» - альтернативний метод, який убезпечує осередки за рахунок корозії і подальшого вилуговування води в середовищі, що пасивує хімічний склад внутрішніх елементів. Було показано, що водні розчини галогенідних солей викликають значну корозію на кінцях клем акумулятора, тоді як солі лужних металів, такі як фосфат натрію, викликають набагато меншу корозію без проникнення

води, що дає можливість оцінки елементів і їх повторного використання [39]. Це являє собою значно більш безпечний метод скидання, ніж використання морської води; однак конкуруючі електрохімічні реакції все ж відбуваються. Час для повної розрядки залежить від розчинності солі і, отже, провідності розчину; підвищення температури також скоротить час розряду. По закінченню розряду компоненти середовища можуть бути розділені на потоки різних матеріалів для подальшої обробки: сталеву банку або багат шаровий алюміній, сепаратор, анод (графіт, мідь, які входять до складу додатку), сполучення і катод (активний матеріал, алюміній, технічний вуглець). Метод розряду сольового розчину не підходить для високовольтних модулів і блоків через високу швидкість електролізу і сильного виділення газів. Однак для низьковольтних модулів і осередків метод розряду є оптимальним. Водень і кисень може бути рекуперований для інших застосувань, що підвищить рентабельність процесу. Але забруднення вмісту комірки загрожує ускладнити подальші хімічні процеси або поставити під загрозу цінність потоків, матеріалів, які обробляються.

Осередки літій-іонних батарей можуть бути подрібнені при різному рівні заряду, при цьому попередній розбір батареї перед подрібненням збільшить вартість процесу. Залишається не уточненим оптимальний рівень розряду батареї. В залежності від хімічного складу елементів і глибини розряду надмірний розряд елементів може призвести до розчинення міді в електроліті. Домішки міді негативно впливають на утилізацію продуктів розбору, так як забруднюються потоки цих матеріалів, включаючи катод і сепаратор. Це може бути небезпечно, тому що мідь може повторно осідати по всьому елементу, збільшуючи ризики короткого замикання і теплового розгону. Сучасні технології обробки ЛІБ обходять ці проблеми, подаючи батареї, які відпрацювали, безпосередньо в подрібнювач або високотемпературний реактор. Технології промислового подрібнення можуть пасивувати акумулятори безпосередньо. Процеси пірометалургічної переробки в масштабі можуть дозволити прийняти цілі модулі електромобіля

без подальшого розбирання. Однак при цьому ускладнюються процеси хімічного поділу, оскільки матеріали батареї перемішуються.

2.3.1 Пірометалургійне відновлення

При пірометалургії металів використовується високотемпературна піч для відновлення оксидів металів до сплаву Co, Cu, Fe і Ni. Це особливо вигідно для переробки звичайних споживчих ЛПБ, які в даний час орієнтуються на недосконалу відсортовану сировину для осередків, що можна застосовувати і по відношенню до ЛПБ електромобілей. Продуктами пірометалургійного процесу є фракція металевих сплавів, шлак і газ. Газоподібні продукти, які одержують при більш низьких температурах ($<150^{\circ}\text{C}$), містять летючі органічні речовини з компонентів електроліту і сполучення. При більш високих температурах полімери розкладаються і вигоряють. Металевий сплав може бути розділений за допомогою гідрометалургійних процесів на складові метали, а шлак зазвичай містить метали, алюміній, марганець і літій, які можна утилізувати шляхом подальшої гідрометалургійної обробки, але можна також використовувати в інших галузях, наприклад, в цементній промисловості. У цьому процесі відносно невеликий ризик для безпеки, оскільки всі елементи і модулі нагріваються до екстремальних температур з відновником для відновлення металу - основним елементом, що зумовлює нагрівання є алюміній з електродної фольги і упаковки. Таким чином, небезпека обмежена самою технологією. Крім того, горіння електролітів і пластмас є екзотермічним і знижує споживання енергії, необхідне для цього процесу. Звідси випливає, що в пірометалургійних процесах зазвичай не враховується регенерація електролітів і пластмас (приблизно 40-50 відсотків ваги батареї) або інших компонентів, таких як солі літію. Незважаючи на екологічні недоліки (такі як утворення токсичних газів, які необхідно вловлювати або усувати, а також необхідність подальшої гідрометалургійної обробки), високі електродні покриття (оксиди металів і вуглець), вуглець може бути відділений від

оксидів металів з пінною флотацією, яка використовує гідрофобність вуглецю, щоб відокремити його від більш гідрофільних оксидів металів. Багато виробників батарей переходять на альтернативні сполучення на аноді, такі як карбоксиметилцелюлоза, яка є водорозчинною, і бутадієнстірольний каучук, який не розчиняється у воді, але застосовується у вигляді емульсії. Також ведуться дослідження по системам сполучень на водній основі для катодів, але це є більш складним завданням. В інших дослідженнях використовувалися сполучення на основі целюлози та лігніну, хоча багато хто з них все ще знаходяться на стадії лабораторних випробувань.

Хімічний склад. Рентгенівська флуоресценція (XRF) є альтернативою мас-спектрометрії з індуктивно пов'язаною плазмою (ICP). У такий спосіб можливо аналізувати зміни у хімічному складі та домішки в анодних та катодних матеріалах — від ppm до 100%.

Насправді, для основних елементів з низьким відсотковим співвідношенням XRF забезпечує більш простий і точний спосіб вимірювання елементного складу, ніж ICP, оскільки не вимагає розведення зразка або розкладання кислотного. Багато провідних виробників акумуляторних батарей використовують наші настільні спектрометри E4 XRF або Zetium WD XRF для аналізу матеріалів катода та прекурсорів.

Кристалічна фаза. Процес попередньої підготовки при переробці акумуляторної батареї також може залежати від кристалічної фази матеріалів акумуляторної батареї. Кращим методом аналізу кристалічної фази є рентгенівська дифракція. Зокрема, компактний рентгенівський дифрактометр Aeris – простий у використанні прилад із чудовою якістю даних – може використовуватися для точного аналізу стану кристалічної фази у матеріалах акумуляторної батареї.

2.3.2 Рекультивация металів в гідрометалургії

Гідрометалургійний процес - це процес, що протікає за відносно низьких температур до 300*С, за участю рідких водних фаз (розчинів солей, кислот, лугів). ГМП застосовують для отримання легких, рідкісних, рідкісноземельних, розсіяних, радіоактивних металів [20].

До гідрометалургійних процесів відносять:

- вилуговування;
- очищення розчинів від домішок;
- виділення металів із розчинів.

Переваги гідрометалургії:

- можливість переробки бідних та складних за складом руд;
- можливість комплексної переробки руд;
- можливість автоматизації та механізації процесів;
- простота апаратурного оформлення;
- соціальний чинник – ГМП не вимагають високих температур, відсутня пило винос;
- екологічний фактор – відсутній пило винос;
- низькі витрати електроенергії

Гідрометалургійні обробки включають використання водних розчинів для вилуговування бажаних металів з катодного матеріалу. Найбільш поширеною комбінацією реагентів є H_2SO_4 / H_2O_2 [45]. Було проведено ряд досліджень для визначення найбільш ефективного набору умов для досягнення оптимальної швидкості вилуговування. До них відносяться: концентрація кислоти, яка витравлюється, час, температура розчину, співвідношення твердої і рідкої фаз і додавання відновника. У більшості цих досліджень було виявлено, що ефективність вилуговування підвищується при додаванні H_2O_2 . Аналогічні методи відновлення з модифікаціями, такими як додаткові стадії екстракції розчинником [47], молочна кислота або сечовина в якості альтернативи сірчаній кислоті, а також дослідження впливу магнію в повторно синтезованому матеріалі [48]. Невирішеними проблемами для всіх

солеметалургійних процесів є необхідність використання великих обсягів розчинників, швидкість розшарування, вартість нейтралізації і ймовірність перехресного забруднення матеріалів. Подрібнення - це швидкий і ефективний метод забезпечення безпеки матеріалів батареї, змішування матеріалів анода і катода на початку процесу рециркуляції ускладнює подальшу переробку. Спосіб, в якому анодні і катодні вузли можуть бути розділені перед механічним поділом або поділом на основі розчинника, значно поліпшить поділ матеріалів.

2.3.3 Пряма переробка

Видалення матеріалу катода або анода з електрода для відновлення і повторного використання у відновленій ЛПБ – пряма переробка. Катодні матеріали з змішаних оксидів металів можуть бути повторно включені в новий катодний електрод з мінімальними змінами морфології кристалів активного матеріалу. Як правило, це потребує поповнення вмісту літію, щоб компенсувати втрати через руйнування матеріалу під час використання батареї, а також тому, що матеріали не можуть бути відновлені з батарей в повністю розрядженому стані з повністю літійованими катодами. До сих пір робота в цій області була зосереджена в першу чергу на акумуляторах для ноутбуків і мобільних телефонів, в результаті того, що їх велика кількість підлягала переробці [32]. Катодні смужки, отримані після розбирання відпрацьованих батарей, просочували NMP перед обробкою ультразвуком. Порошок регенерували за допомогою простого твердофазного синтезу з додаванням свіжого Li_2CO_3 , або обробляли гідротермальним розчином, що містить LiOH / Li_2SO_4 , перед відпалом.

Для катодів з високим вмістом кобальту, таких як оксид літію-кобальту (LiCo), звичайні пірометалургічні або гідрометалургічні процеси рециркуляції дозволяють відновити близько 70% катодної цінності. Але для інших катодних хімічних сполук, які не такі багаті кобальтом, цей показник помітно знижується. Катодний матеріал повинен бути безпосередньо перероблений для отримання достатньої цінності. Пряма переробка дозволяє

уникнути тривалих і дорогих етапів очищення. Це особливо вигідно для катодів з більш низькою вартістю, таких як LiMn_2O_4 і LiFePO_4 , де виробництво катодних оксидів є основним джерелом витрат на катод, споживаної енергії і викидів вуглекислого газу. При прямій переробці всі компоненти батареї можуть бути відновлені і повторно використані після обробки (крім сепараторів). Дослідження по вторинному використанню графітового анода обмежені через його більш низький ступінь вилучення. Але, було продемонстровано успішне повторне використання механічно відділених графітових анодів від відпрацьованих батарей з властивостями, аналогічними властивостями чистого графіту. Незважаючи на потенційні переваги прямої рециркуляції, ще належить подолати значні перешкоди, перш ніж вона реалізується. Ефективність процесів прямої рециркуляції корелює з технічним станом батареї і може не мати переваг при низькому рівні заряду. Також існують потенційні проблеми, пов'язані з гнучкістю цих способів поводження з оксидами металів різного складу. Для максимальної ефективності процеси прямої рециркуляції повинні бути адаптовані до конкретних складів катодів, що вимагає застосування різних процесів для різних катодних матеріалів. Пряма переробка катодних покриттів також дуже чутлива до забруднення іншими металами, такими як алюміній, що призводить до поганих електрохімічних характеристик. Зокрема, існують методи відновлення матеріалів для подальшого фізичного або хімічного поділу, що включають високий ступінь подрібнення та утворюють дрібні частинки Al і Cu, які важко відокремити від електродних покриттів. З цієї причини процеси, які не викликають механічної напруги електродної фольги, що переважають при прямій рециркуляції, а поділ потоків матеріалів перед механічним сортуванням найбільш прийнятний.

2.3.4 Рекультивация металів за допомогою мікроорганізмів

Це нова технологія рециркуляції ЛБ і утилізації металів, яка потенційно може доповнювати гідрометалургійні і пірометалургічні процеси, які використовуються в наш час для вилучення металів; Зокрема, кобальт і нікель важко розділити, і вони вимагають додаткових стадій екстракції розчинником. В процесі використовуються мікроорганізми для виборчого перетравлення оксидів металів з катода і для відновлення цих оксидів з утворенням металевих наночастинок. Однак кількість досліджень, які були виконані до сих пір, відносно невелика, і є багато можливостей для подальших досліджень в цій області.

2.4 Рециклінг як вирішення повного використання відпрацьованих акумуляторів

Рециклінг - це коли акумулятор, що відпрацював свій термін, в батареї електромобіля проходить тестування, і в залежності від результату цей елемент або відправляється на продовження роботи в системах накопичення енергії, ще на кілька років, або, якщо він механічно пошкоджений, або повністю вичерпав свій ресурс, відправляється на розукомплектування та переробку. На стадії переробки акумуляторний елемент буде сепарований на складові, з якого він створений, і отримана в цьому процесі сировина знову спрямовується на завод, де знову створять новий акумулятор. При такому процесі майбутнім археологам нічого не дістанеться для вивчення, і це здорово насправді [13].

ВИСНОВКИ

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Татьяна Кулова. Аккумуляторы, изменившие жизнь // Наука и жизнь. — 2019. — № 12. — С. 5.
2. Литий [Электронный ресурс]: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2344.html>
3. Виды и типы аккумуляторов [Электронный ресурс]: <https://dcelektro.com.ua/vidy-i-tipy-akkumuljatorov/>
4. Аккумуляторы для электромобилей: виды и особенности [Электронный ресурс]: https://elektrovesti.net/64667_akkumulyatory-dlya-elektromobiley-vidy-i-osobennosti
5. Цзянь Чжи е alt. Искусственный твердый электролит между фазами для хранения энергии литиевых водных систем Science Advances 8 сентября 2017 г. :Vol. 3, вып. 9, e1701010 DOI: 10.1126 /sciadv.170101
6. Graphene [Электронный ресурс]: <https://www.explainthatstuff.com/graphene.html>
7. Calcium batteries: New electrolytes, enhanced properties [Электронный ресурс]: <https://techxplore.com/news/2019-10-calcium-batteries-electrolytes-properties.html> DOI: 10.1039 / c9ee01699f
8. New electrolyte stops rapid performance decline of next-generation lithium battery. [Электронный ресурс]: <https://techxplore.com/news/2019-10-electrolyte-rapid-decline-nextgeneration-lithium.html> DOI: 10.1021/acsami.9b07270
9. Zhiao Yu et al, Molecular design for electrolyte solvents enabling energydense and long-cycling lithium metal batteries, Nature Energy (2020). DOI: 10.1038/s41560-020-0634-5
10. Chengyin Fu et al, Universal chemomechanical design rules for solid-ion conductors to prevent dendrite formation in lithium metal batteries, Nature Materials (2020). DOI: 10.1038/s41563-020-0655-2

11. Литий-ионный аккумулятор [Электронный ресурс]:
<https://phys.org/tags/lithium+ion/> DOI: 10.1021 / acsanm.9b01316
12. Химическое соединение. [Электронный ресурс]:
<https://phys.org/tags/chemical+compounds/> DOI: 10.1021 / acsanm.9b01316
13. Насущный вопрос сегодняшнего дня - утилизация литиевых аккумуляторов Tesla и других компаний - Зелёная Точка Старта [Электронный ресурс]: greenstartpoint.ru)
14. Meshram, P., Pandey, B. D. & Mankhand, T. R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: a comprehensive review. *Hydrometallurgy* 150, 192–208 (2014).
15. Tedjar, F. in Challenge for Recycling Advanced EV Batteries [Электронный ресурс]:
<https://congresses.icmab.es/iba2013/images/files/Friday/Morning/Farouk%20Tedjar.pdf> (2013).
16. Katwala, A. The spiralling environmental cost of our lithium battery addiction. *Wired* [Электронный ресурс]:
<https://www.wired.co.uk/article/lithium-batteries-environmentimpact> (2018).
17. Sun, S. I., Chipperfield, A. J., Kiaee, M. & Wills, R. G. A. Effects of market dynamics on the time-evolving price of second-life electric vehicle batteries. *J. Energy Storage* 19, 41–51 (2018).
18. Gaines, L. The future of automotive lithium-ion battery recycling: charting a sustainable course. *Sustain. Mater. Technol.* 1–2, 2–7 (2014).
19. Jaffe, S. Vulnerable links in the lithium-ion battery supply chain. *Joule* 1, 225–228 (2017).
20. Helbig, C., Bradshaw, A. M., Wietschel, L., Thorenz, A. & Tuma, A. Supply risks associated with lithium-ion battery materials. *J. Clean. Prod.* 172, 274–286 (2018). Focusing on six battery systems (LCO-C, LMO-C, NMC-C, NCA-C, LFP-C and LFP-LTO) this research evaluates the relative supply risk for individual elements (Li, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, P and graphite) in LIBs.

21. Гидрометаллургические, электрометаллургические процессы
[Электронный ресурс]:

https://www.ektu.kz/files/eor/EOR_Semenova_kprsm/Data/Tema_6/index_1.

21. Ferreira, D. A., Prados, L. M. Z., Majuste, D. & Mansur, M. B. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *J. Power Sources* 187, 238–246 (2009).

22. Yang, Y., Xu, S. & He, Y. Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile coextraction and co-precipitation processes. *Waste Manag.* 64, 219–227 (2017).

23. Nithya, C., Thirunakaran, R., Sivashanmugam, A. & Gopukumar, S. Highperforming $\text{LiMgxCuCo}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode material for lithium rechargeable batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 4040–4046 (2012).

24. Chen, H. & Shen, J. A degradation-based sorting method for lithium-ion battery reuse. *PLoS One* 12, e0185922 (2017)

