



UDC 544.653

DEVELOPMENT OF A SCHEME FOR THE UTILISATION OF SPENT LITHIUM-ION BATTERIES BY BIOLEACHING

Olena Y. Svetkina, Andrii S. Koveria, Alina O. Ovcharenko*, Hanna V. Tarasova, Olha S. Panteleieva

¹Dnipro University of Technology, 19. Dmytra Yavornytskoho Ave., Dnipro, 49005, Ukraine

Received 1 August 2023; accepted 4 October 2023; available online 25 October 2023

Abstract

Chemical energy sources are becoming increasingly common in everyday life. At the same time, the vast majority of batteries produced are lithium-ion. Therefore, the issues related to the processing of spent batteries, in particular lithium-ion batteries, are relevant from the resource, environmental, socio-economic points of view. The study analysed current approaches to the recycling of spent lithium-ion batteries and provides a conceptual scheme of recycling. The analysis of modern developments and schemes allowed the authors to propose an environmentally friendly scheme for the utilisation of spent lithium-ion batteries by bioleaching. The scheme includes the preparation of the black mass for processing through mechanical activation in a vertical vibrating mill, followed by the decomposition of chemical compounds of the target components and their conversion into a soluble form. The conditions of the biotechnological cycle involving the metabolic potential of acidophilic mesophilic microorganisms are as follows: the amount of waste mass/bacterial suspension is in the range of 1 : 44–1 : 56; the temperature of the process is 29–30 °C; the pH value is in the range of 2.2–4.0. In contrast to traditional schemes, the proposed technology does not involve a pyrometallurgical approach and allows for effective preparation of black mass for the extraction of metals and graphite through the action of microorganisms.

Keywords: chemical power sources; battery; lithium; utilization; bioleaching; microorganisms.

РОЗРОБКА СХЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЛІТІЙ-ІОННИХ БАТАРЕЙ ШЛЯХОМ БІОВИЛУГОВУВАННЯ

Олена Ю. Светкіна, Андрій С. Коверя, Аліна О. Овчаренко*, Ганна В. Тарасова,

Ольга С. Пантелеєва

Національний технічний університет «Дніпровська Політехніка», пр. Дмитра Яворницького, 19, Дніпрів, 49005, Україна

Анотація

Хімічні джерела енергії набувають стрімкого розповсюдження у повсякденному житті людини. Переважна кількість батарей, що виробляються, відносяться до літій-іонних. Тому питання, пов'язані з поводженням відпрацьованих батарей, зокрема літій-іонного типу, є актуальними з ресурсної, екологічної, соціально-економічної точок зору. В роботі проаналізовані сучасні підходи до утилізації відпрацьованих літій-іонних батарей та надана принципова схема утилізації. Аналіз сучасних розробок та схем дозволив авторам запропонувати екологічно дружню схему утилізації відпрацьованих літій-іонних батарей шляхом біовилуговування. Схема включає підготовку чорної маси до переробки шляхом механоактивації у вертикальному вібраційному млині з подальшим розкладанням хімічних сполук цільових компонентів та переведення їх у розчинну форму. Умови проведення біотехнологічного циклу за участю метаболічного потенціалу ацидофільних мезофільних мікроорганізмів: кількість відхідної маси/бактеріальна суспензія у межах 1 : 44–1 : 56; температура середовища 29–30 °C; значення показника рН в діапазоні 2.2–4.0. На відміну від традиційних схем, запропонована технологія не передбачає пірометалургійного підходу та дозволяє ефективно підготувати чорну масу до вилучення металів та графіту за допомогою дії мікроорганізмів.

Ключові слова: хімічні джерела живлення; батарея; літій; утилізація; біовилуговування; мікроорганізми.

*Corresponding author: e-mail: a11ina.ovcharenko@gmail.com

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v31i3.285427

Вступ

Літій-іонні батареї знаходять все більше використання як накопичувачі енергії для транспортних засобів, електроніки, акумуляції енергії відновлюваних джерел, тощо [1–3]. Застосування саме літій-іонних батарей (ЛІБ) обумовлено їх особливими властивостями, такими як висока щільність енергії, довгий цикл роботи, низький рівень саморозряду та безпечне виготовлення.

Водночас зі зростанням використання літій-іонних батарей зростає потреба у видобутку відповідної сировини, її підготовці, виробництві батарей та їх подальшій утилізації. Утилізація літій-іонних батарей стає все більш значущою проблемою [4–6]. Зважаючи на те, що батареї містять шкідливі

речовини, їх неналежна утилізація може призвести до забруднення навколишнього середовища та загрози здоров'ю людей. Тому розробка ефективних та безпечних методів утилізації є необхідним завданням для забезпечення сталого розвитку літій-іонних технологій [7; 8].

Для України проблема утилізації літій-іонних батарей є значущою через наявність великої кількості вживаних авто, побутових пристроїв, а також військової техніки, яка використовує автономні джерела живлення.

На рисунку 1 наведена динаміка зміни парку легкового та LCV електротранспорту (електромобілі та гібриди) в Україні відповідно до даних [9].

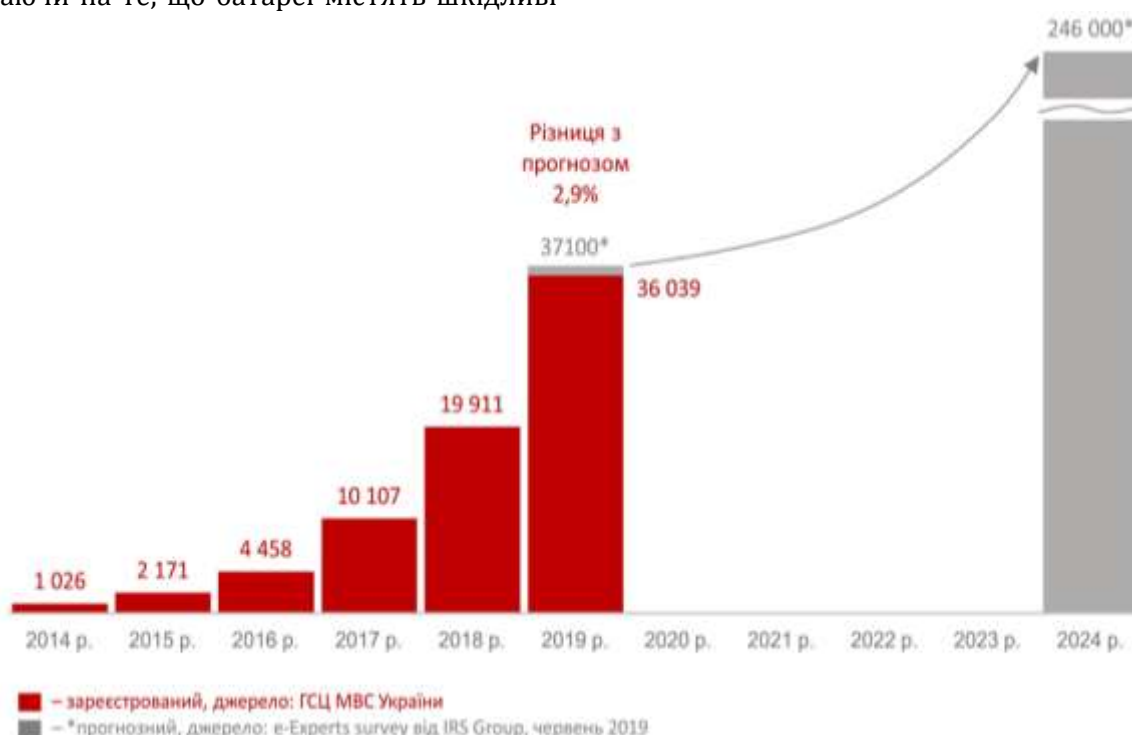


Fig. 1. The registered and forecast park of light and LCV electric vehicles (electric vehicles and hybrids) in Ukraine, units [9]

Рис. 1. Зареєстрований та прогнозований парк легкового та LCV електротранспорту (електромобілі та гібриди) в Україні, одиниць [9]

З іншого боку, відпрацьовані батареї є цінним ресурсом з огляду на те, що їх складові компоненти відсутні у надрах багатьох країн та загалом їх запаси критичні. На рисунку 2 представлений усереднений склад літій-іонних батарей, який змінюється в залежності від виробників [10; 11].

Наразі річний попит на літій перевищує поточні показники добування на рудниках, а у 2050 році попит на кобальт може перевищити

відомі планетарні запаси. До того ж кобальт є високотоксичною речовиною, яка навіть у невеликій кількості забруднює ґрунти. Серйозні наслідки для навколишнього середовища також має видобуток та переробка руд інших важких металів. Вони забруднюють ґрунти, призводять до закислення водно-болотних угідь, втрати біорізноманіття та знищення рослинності.

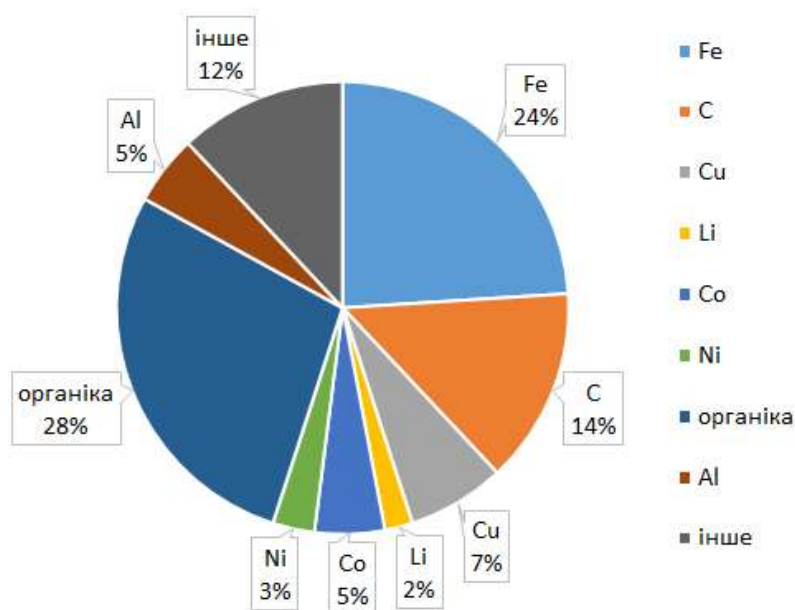


Fig. 2. Typical composition of lithium-ion batteries
Рис. 2. Усереднений склад літій-іонних батарей

З позицій економіки для отримання однієї тони літію потрібно 250 тон мінеральної руди сподумен або 750 тон збагаченого мінералами розсолу. Водночас для виробництва однієї тони літію з відпрацьованих ЛІБ потрібно 28 тон або близько 256 батарей. Отже, мільйони тон цінних металів, які «запечатані» у відпрацьованих батареях електромобілів, є потенційною вторинною сировиною.

Сьогодні у світі утилізація літійових батарей реалізується здебільшого шляхом плавлення до шлаку, а далі, за допомогою методів хімічного розділення, відновлюється певна частка металів, таких як літій, кобальт, нікель, мідь, манган, алюміній. Цей метод базується на піро- і гідрометалургійних процесах, які є енергоємними та виділяють побічні токсичні гази, а для цільових матеріалів найчастіше характерна низька якість.

Проблема утилізації відпрацьованих літій-іонних батарей є однією з ключових в сучасній світовій практиці [12]. Питання переробки відпрацьованих літій-іонних батарей активно вивчаються [13; 14], проте їх вирішення знаходиться в науковому пошуку, що дозволяє бути конкурентоспроможним багатьом науковим лабораторіям і школам світу. Існує значний потенціал для підвищення ефективності відновлення цінних матеріалів, таких як літій, кобальт, нікель, мідь і графіт.

У роботі [15] використовували метод вилучення, заснований на різниці в

розчинності матеріалів у декількох розчинниках за різних температур. Були успішно очищені літійові та кобальтові сполуки від відпрацьованих електродів. Отримані високочисті матеріали порівнювали з комерційними матеріалами для забезпечення необхідних фізичних і хімічних властивостей. Недоліком такого методу є отримання літійових і кобальтових сполук зі значною втратою інших цінних металів.

У роботі [16] запропоновано інтегрований процес обробки великогабаритних літійових батарей, відповідно до якого спершу механічною сепарацією вилучали зв'язуюче, яке використовується у літій-іонних батареях, графіт та LiMn_2O_4 . Потім за допомогою безкисневого випалу матеріалів за температури 1073 K протягом 45 хв отримали манган (II) оксид (MnO) і літій карбонат (Li_2CO_3). Літій у вигляді Li_2CO_3 був отриманий 91.30%. Недоліком способу є низька температура обробки, яка не дозволяє отримувати інші цінні метали.

Авторам [17] шляхом вилуговування у трьох різних системах вдалось отримати 96% Co, 98% Li; 98% Co і 99% Li та 83% Co і 96% Li. Проте спосіб спрямований на отримання лише літію та кобальту і включає використання хімічних реагентів, що робить його екологічно неефективним.

Особливої уваги заслуговує підхід до сепарації металів та очищенню графіту до температури 3000 °C. В результаті

поступового нагріву чорної маси можливе уловлювання металів з газоподібного стану, а також отримання високочистого вуглецевого матеріалу, який може повторно використовуватися в системах зберігання енергії [18].

У роботі [19] автори пропонують потенційні перспективні розробки нових наноструктурованих електродних матеріалів для виробництва наступного покоління більш ефективних літій-іонних батарей. Було досягнуто підвищення потужності літій-іонних батарей до 187.4 mAh/g за швидкості заряду/розряду 50 mAh/g. Це говорить про перспективність отримання і використання вуглецевих наноматеріалів з відпрацьованого графіту.

Серед наноструктурованих електродних матеріалів для літій-іонних батарей особливої уваги заслуговують ультрадисперсні сполуки оксидів феруму – через їх адаптований набір структурно-морфологічних характеристик, фазовий склад та фізико-хімічні властивості [20–22]. Слід також враховувати вплив наноматеріалів на навколишнє середовище [23] та поводження з ними в процесі переробки та виробництві ЛІБ.

Існуючі методи утилізації літій-іонних батарей дозволяють вилучити майже всі елементи, проте значним їх недоліком є низька технологічність процесу, яка пов'язана із необхідністю використання агресивних кислот. Крім того, наявні комерційні технології зосереджені переважно на вилученні кобальту, літію, алюмінію та міді із повною втратою графіту.

Останнім часом біологічне вилуговування або мікробіологічне розчинення металів набуває наукової та практичної популярності через екологічно дружній підхід, безпечність у використанні, зниження операційних витрат та енергоспоживання. Біологічне вилуговування ефективно застосовується для вилучення металів з руд та концентратів, перероблених або залишкових матеріалів [24; 25]. Проте існує кілька потенційних операційних проблем і задач, які слід вирішити в майбутніх дослідженнях для розширення масштабу процесу біовилуговування [26]. Загалом, цей підхід має важливе наукове і практичне значення з точки зору розвитку високоефективних і сталих процесів біовилуговування металів, а також збереження природних ресурсів для досягнення циркулярної економіки.

Наразі виробництво літій-іонних батарей та їх утилізація в Україні практично не розвинено. Проблема обумовлена відсутністю як інфраструктури збирання відпрацьованих елементів, так і технологій їх переробки. Таким чином, розробка екологічно безпечних, ресурсозберігаючих інноваційних рішень процесу переробки відпрацьованих літій-іонних батарей має велике значення для отримання дефіцитних цінних металів та графіту і зменшення забруднення навколишнього середовища, а також і має значну перспективу в Україні та світі.

Отже, розробка екологічно безпечного та ресурсозберігаючого способу отримання цінних металів з відпрацьованих літій-іонних батарей та їх повторне використання, забезпечить подовження «життєвого циклу» цінних речовин та створить умови зменшення викидів шкідливих речовин у навколишнє середовище. Проте вирішення цієї проблеми потребує відповідних наукових підходів і проведення практичних випробувань.

Метою роботи є розробка технології переробки відпрацьованих літій-іонних батарей з отриманням цінних металів (Li, Co, Ni, Cu, Mn, Mg) та графіту для повторного їх використання у виробництві хімічних джерел живлення або в інших процесах.

Матеріали та методи дослідження

Для розробки ефективних технологічних схем біогідрометалургійної переробки руд та концентратів процеси біовилуговування досліджували у лабораторному режимі, використовуючи реактор барботажного типу з механічним перемішуванням та капіляром для подачі газів та відбору проб.

Дослідження процесу бактеріально-хімічного вилуговування проводили в періодичному режимі з одноразовим завантаженням пульпи та вивантаженням її після закінчення процесу. Схема реактору представлена на рис. 3.

Зразок руди. Для дослідження використовували поліметалеву руду, в яку штучно додані елементи: кобальт, купрум, нікель. Руда складалася з 60 % рудних (сульфідних) та 40 % нерудних мінералів. Пробу штучно складеної руди механоактивували у вертикальному вібраційному млині. Ступінь подрібнення вихідної проби становила 100 мкм (~100 %). Вміст нікелю в пробі становив 3.57 ± 0.36 %, міді – 0.55 ± 0.08 %, кобальту –

0.093 ± 0.015 %, ферум (III) оксиду – 29.4 ± 1.8 %.

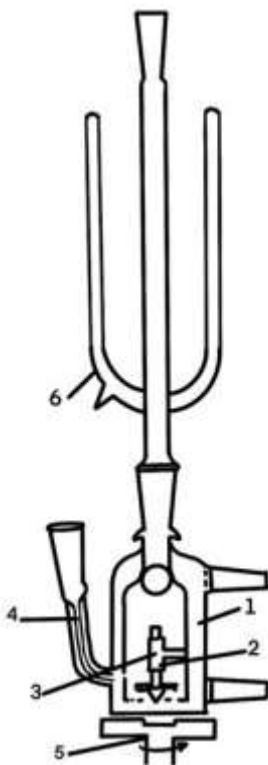


Fig. 3. Reactor diagram:

1 - jacket for thermostating, 2 - magnetic stirrer; 3 - bearing,
4 - capillary for supplying gases, 5 - permanent magnet of the stirrer,
6 - dewar filled with dry ice (reflux condenser).

Рис. 3. Схема реактора:

1 - сорочка для термостатування; 2 - магнітна мішалка; 3 - підшипник,
4 - капіляр для подачі газів, 5 - постійний магніт мішалки,
6 - дюар, наповнений сухим льодом (зворотній холодильник).

Мікробна культура. Як інокулянт використовували автохтонну бактеріальну культуру, яку виділяли з окисненого середовища. Первинне накопичення мікроорганізмів проводили в колбах Ерленмейєра об'ємом 800 мл у стаціонарних умовах ($t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) з використанням зразка руди та живильного середовища Сільвермана та Лундгрена (9 К) без ферум (III) сульфату [27].

Подальше культивування та збереження мікроорганізмів здійснювали у стаціонарних колбах та лабораторних реакторах за незмінного температурного режиму та складу мінеральних солей. У результаті молекулярно-біологічних досліджень (полімеразної ланцюгової реакції в реальному часі) серед мікроорганізмів виявлені представники класу *Acidithiobacillus* (*A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*) та *Sulfobacillus* (*S. thermosulfidooxidans*). Перед експериментом

мікробна асоціація культивувалася в лабораторних реакторах в агітаційних умовах (швидкість обертання магнітної мішалки ~ 100 об/хв) за температури $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Експериментальні умови. Бактеріально-хімічне вилуговування проводили в періодичному режимі (чановим способом). Відношення твердої фази пульпи до рідкої у всіх варіантах становило 1:5. Початкове значення pH живильного середовища становило 1.62. У процесі розчин не підкислювали. Температурний режим підтримували на рівні $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Активація вмісту реактору здійснювали за допомогою механічної мішалки за швидкості її обертання ~ 100 об/хв. Тривалість бактеріально-хімічного вилуговування становила 27 діб.

Рентгено-флуорисцентне дослідження виконане на спектрометрі ElvaX компанії "Елватех", спектр представлений на рис. 4.

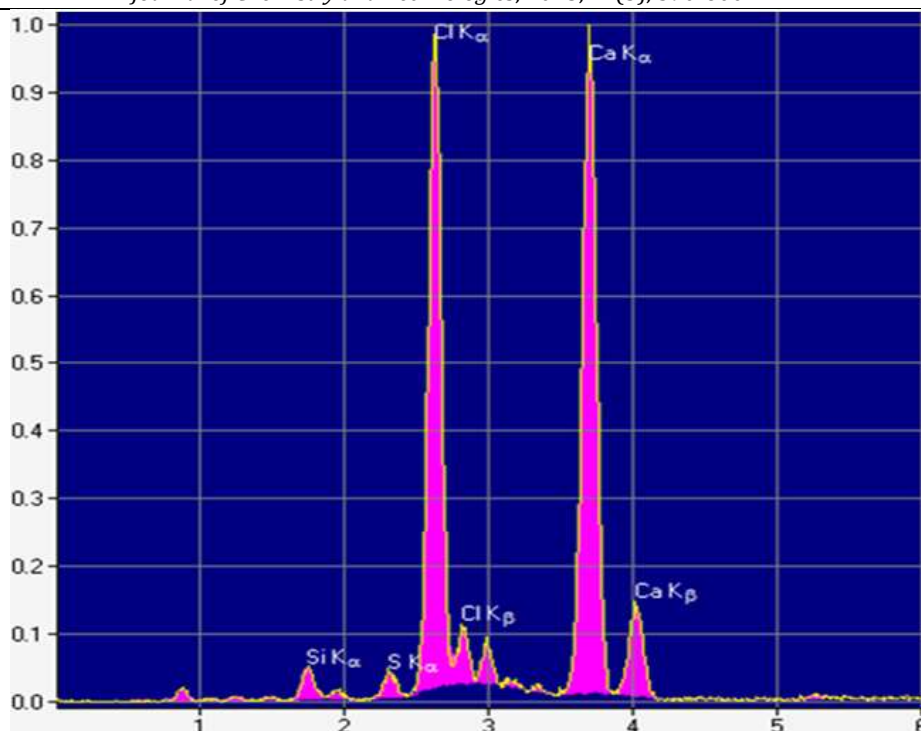


Fig. 4. Spectrum of X-ray fluorescence analysis
Рис. 4. Спектр рентгено-флуоресцентного аналізу

Результати і обговорення

Дослідження з вилуговування проводилось за рахунок (під час?) перемішування в реакторі (чані). Проведено порівняльні випробування за чотирма варіантами чанового вилуговування міді з руди протягом 12 діб: перший – розчином сульфатної кислоти, другий – ферум(III) сульфатом, третій – за температури 30 °С з використанням бактерій *Acidithiobacillus ferrooxidans* та четвертий – за температури 65 °С з використанням бактерій *thermoacidophilic archaea*.

Результати випробувань (рис. 5) показують, що з використанням термофільних бактерій вилучення купруму в розчин становить 97.0 %, мезофільних бактерій – 32.43 %. Нижчі показники отримані для розчинів ферум(III) сульфату – близько 26 % та сульфатної кислоти – 20.92 %. Розчинення руди пройшло на 97.05 % за допомогою термофільних бактерій і лише на 15.43 % з використанням мезофільних бактерій. Перколяційне вилуговування проводили в колоні протягом 196 днів трьома способами: з використанням монокультур *Acidithiobacillus ferrooxidans* і *thermoacidophilic archaea*, а також з використанням суміші мезофільних та термофільних бактерій. Причому останні (*thermoacidophilic archaea*) додавали на другій стадії процесу. Вилучення купруму в розчин у

всіх трьох випадках знаходилося на низькому рівні і становило відповідно 22.51, 24.38 та 32.78 %.

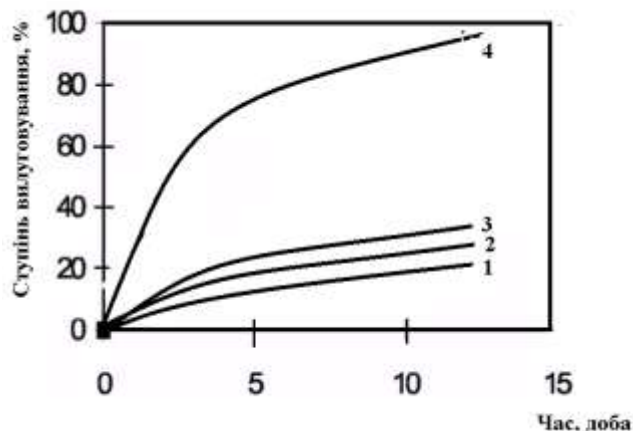


Fig. 5. Dependence of copper extraction on leaching duration:

1 – H_2SO_4 solution; 2 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution; 3 – at a temperature of 30 °С using *Acidithiobacillus ferrooxidans* bacteria, 4 – at a temperature of 65 °С using *thermoacidophilic archaea* bacteria

Рис. 5. Залежність вилучення купруму від тривалості вилуговування: 1 – розчин H_2SO_4 ; 2 – розчин $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 3 – за температури 30 °С із застосуванням бактерій *Acidithiobacillus ferrooxidans*; 4 – за температури 65 °С із застосуванням бактерій *thermoacidophilic archaea*

Було досліджено вплив часу та густини пульпи на вилуговування сульфідних мінералів, а також контролювали такі параметри як: Eh, pH, кількість клітин, концентрацію закисного/окисного феруму та кобальту. Експерименти проводили за вмісту

твердої речовини 5 і 10 %. Показано, що в перші 50 днів кількість клітин збільшується, а далі зменшується до $2 \cdot 10^8$ кл/мл, рН спочатку знижується від 1.8 до 1, а далі спостерігається збільшення рН до 2.2. Окисно-відновний потенціал збільшується від вихідного 470 мВ до 650 мВ протягом перших 10 діб вилуговування і далі до 770 мВ наступні 20 діб.

Потім потенціал поперемінно зростає та знижується протягом усіх 160 діб вилуговування (дещо зменшується до 680–720 мВ у період 30–60 діб і знову зростає до максимальної величини 750–770 мВ у період 60–90 діб). Високі значення окиснювально-відновного потенціалу свідчать про наявність сприятливих окисних умов. Протягом 110 діб

вилуговування у бактеріальному розчині кількість іонів Fe^{3+} переважає над Fe^{2+} , а до 120 діб кількість Fe^{2+} стає більшою. Вилучення кобальту в розчин наближається до 100 % для обох вивчених густин пульпи, причому в початковий період часу більше вилучення спостерігається за густини пульпи 5 % твердої речовини.

Таким чином, методи біотехнологій можуть бути використані для утилізації літій-іонних акумуляторів. Дослідження тільки розпочалися, і ми сподіваємося на позитивний результат.

Аналіз схем утилізації літій-іонних батарей дозволяє представити найбільш типову принципову схему (рис. 6).

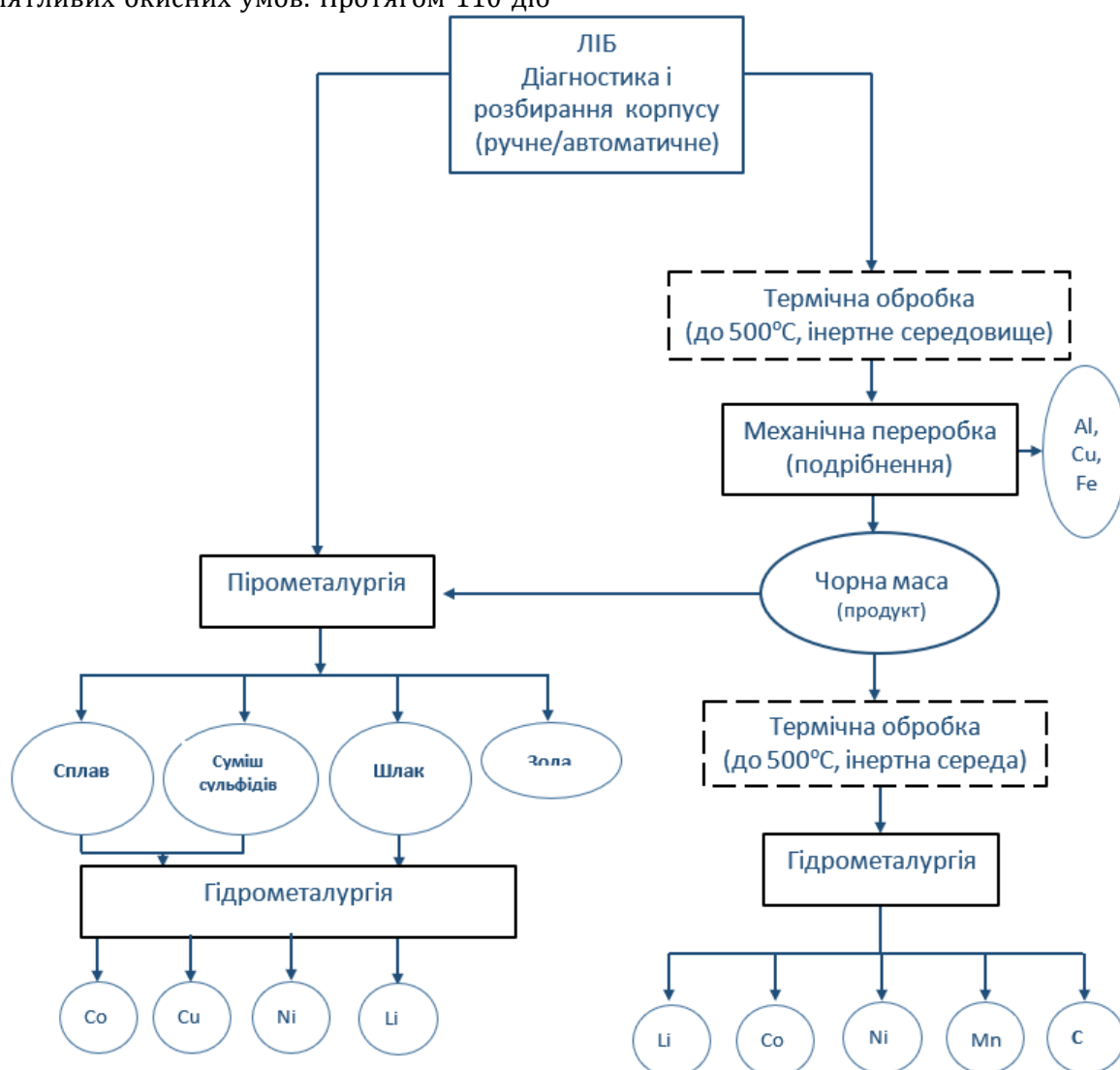


Fig. 6. A conceptual scheme for recycling spent lithium-ion batteries

Рис. 6. Принципова схема утилізації літій-іонних батарей

Після діагностики та позбавлення корпусу катодна та анодна складова батареї піддається термічній обробці. Це може бути термічна обробка до 500 °C в інертному

середовищі з наступної операцією подрібнення та подальшого вилучення алюмінію, міді та заліза. Або матеріал батареї піддається пірометалургійній обробці за

високих температур (більше 1200 °С). До високих температур також може нагріватися чорна маса, отримана після термічної обробки до 500 °С за іншим шляхом. Окремо чорна маса може бути піддана термічній обробці за максимальної температури 500 °С або відразу направлена на вилучення цінних металів та вуглецю шляхом гідрометалургійної обробки. Після нагрівання до високих температур будуть утворюватися сплави металів, суміш сульфідів, шлак та зола. Шляхом обробки хімічними реагентами зі сплавів, шлаків та сульфідів отримують окремі метали.

Недоліками схем із використанням пірометалургійних підходів є високі затрати на нагрівання до високої температури, неможливість вилучення мангану та вуглецю.

В НТУ «Дніпровська політехніка» авторами роботи запропонована технологія утилізації відпрацьованих літій-іонних батарей, яка передбачає підготовку чорної маси до біовилуговування шляхом подрібнення у вертикальному вібраційному млині [28; 29]. Подрібнення може проходити у двох режимах – безперервному і періодичному. Проведення сухого процесу подрібнення в інертному газі або в рідкому інертному середовищі дозволяє запобігти перебігу твердофазних механохімічних реакцій в чорній масі. «Мокра» дезінтеграція в даному процесі є більш привабливою завдяки одночасній утилізації рідкого електроліту шляхом конденсації в спеціальній ємності. Схема процесу наведена на рисунку 7.

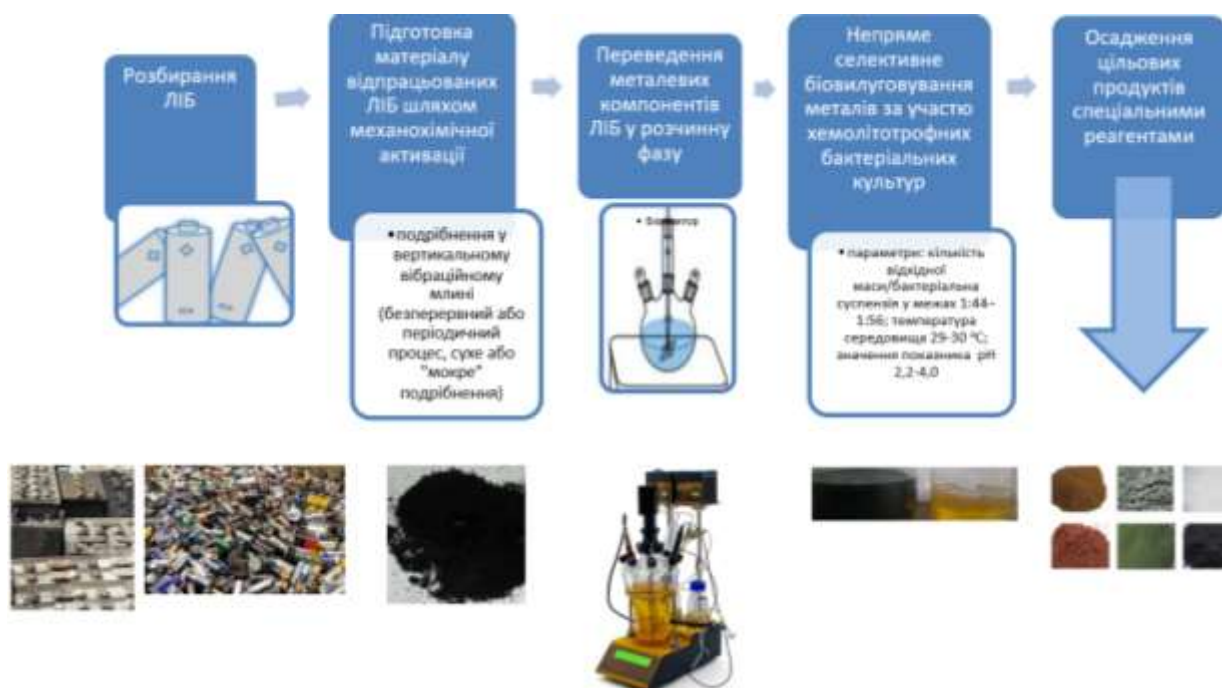


Fig. 7. A conceptual scheme of recycling of spent lithium-ion batteries by bioleaching

Рис. 7. Принципова схема утилізації відпрацьованих літій-іонних батарей шляхом біовилуговування

Узагальнена схема реалізації комплексної технології включає наступні етапи: підготовка матеріалу відпрацьованих літій-іонних батарей шляхом механохімічної активації вторинного ресурсу → утилізація батарейних систем переведенням металевих компонентів у розчинну форму (або у рідку фазу) → непряме селективне біовилуговування металів за участю хемолітотрофних бактеріальних культур → осадження цільових продуктів спеціальними реагентами.

У результаті механоактивації техногенного відхідного матеріалу, що сприяє зменшенню кількості екстрагента, прискоренню процесу

утворення розчинів металів та їх екстракції, фактично залишаються лише чорні і кольорові метали, такі як сплав і порошок літію, а також залишки катода з нікелем, манганом та кобальтом. Наступна селективна екстракція металів передбачає розкладання хімічних сполук цільових компонентів та переведення їх у розчинну форму з подальшою біоекстракцією.

Умови реалізації біотехнологічного циклу за участю метаболічного потенціалу ацидофільних мезофільних мікроорганізмів: кількість відхідної маси/бактеріальна суспензія у межах 1 : 44–1 : 56; температура середовища 29–30 °С; значення показника рН

в діапазоні 2.2–4.0. До того ж, бактерій-автотрофи, маючи міцний ферментний комплекс, здатні ефективно споживати речовини різноманітних енергетичних субстратів, трансформуючи їх в екологічно безпечні сполуки. Можливість додаткового витягу металів з відпрацьованих відходів, досягнення високого показника екстракції стає можливим за рахунок регуляції кислотно-лужного балансу рідкої фази.

Відмінність підходу, що пропонується, від інших полягає в застосуванні біовилуговування цінних компонентів завдяки використанню організованих середовищ, проведенню регенерації вторинних речовин від тимчасової

перевантажувальної здатності компонентів, а також врахування ймовірних показників навантаження, що є екологічно доцільним. В процесі вирішення оптимізаційної задачі може бути враховано збиток від зношення батареї, а також обмеження, які пов'язані із енергетичними мережами України для більш повного виділення корисних компонентів відпрацьованих ЛІБ.

Таким чином, підготовка чорної маси і спосіб її біообробки дозволяють дослідити механізм селективної дії певних груп мікроорганізмів на металовмісні відходи та розробити шляхи до оптимізації процесу по вилученню цінних металів і графіту.



Fig. 8. The stages of utilisation of spent lithium-ion batteries by bioleaching
Рис. 8. Стадії утилізації відпрацьованих літій-іонних батарей шляхом біовилуговування

Узагальнена схема реалізації технології включає (рис. 8):

1) Діагностику та розробку корпусу ЛІБ (ручна або автоматизована);

2) Механоактивація відпрацьованого матеріалу ЛІБ для підготовки до селективного виділення металів шляхом розкладання хімічних сполук цільових компонентів та їхнього переведення у розчинну форму;

3) Піроліз матеріалу ЛІБ за температур 350–500 °C;

4) Вилуговування розчинів або розчинення металів, їх екстракція та очищення розчину від завислих часток;

5) Обробка розчину, який вміщує максимальну кількість цільового металу, хімічними

реагентами з метою його подальшої переробки;

6) Вилучення і очищення металів та графіту.

Результатами впровадження технології будуть:

- ресурсозбереження через повернення металів та графіту у виробництво;

- захист навколишнього середовища через зменшення поширення та накопичення шкідливих речовин; відсутність потреби у спеціальних звалищах;

- скорочення викидів парникових газів за повторного використання металів та графіту (в процесі переробки ЛІБ викидається близько 2.5 кг CO₂ на кг батареї, а за

видобування первинного матеріалу – близько 3.5 кг CO₂ на кг батареї);
- створення нових робочих місць.

Висновки

Переробка відпрацьованих літій-іонних батарей з вилученням цінних металів має важливе значення в умовах все більшого використання батарей та їх накопичення після закінчення експлуатаційного терміну. Для раціональної, економічної та екологічно доцільної переробки літій-іонних батарей необхідна розробка дієвих підходів для промислового впровадження. В роботі запропонована і описана схема утилізації відпрацьованих літій-іонних батарей шляхом біовилуговування. Використання екологічно безпечного способу біовилуговування, який являє собою набір методів екстракції металів за умов мінімального впливу на довкілля, дозволяє вилучити цінні метали та графіт.

References

- [1] Diouf, B., Pode, R. (2015). Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. *Renewable Energy*, 76, 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.058>.
- [2] Matuszak, J. The Importance of Batteries in Renewable Energy Transition. <https://knowhow.distrelec.com/energy-and-power/the-importance-of-batteries-in-renewable-energy-transition/>.
- [3] Chen, T., Jin, Y., Lv, H., Yang, A., Liu, M., Chen, B., Xie, Y., Chen, Q. (2020). Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems. *Trans. Tianjin Univ.*, 26, 208–217. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00236-w>.
- [4] Costa, C.M., Barbosa, J.C., Gonçalves, R., Castro, H., Del Campo, F.J., Lanceros-Méndez, S. (2021). Recycling and environmental issues of lithium-ion batteries: Advances, challenges and opportunities. *Energy Storage Materials*, 37, 433–465. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.032>.
- [5] Sommerville, R., Zhu P., Ali Rajaeifar, M., Heidrich, O., Goodship, V., Kendrick, E. (2021). A qualitative assessment of lithium ion battery recycling processes. *Resources, Conservation and Recycling*, 165, 105219. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105219>.
- [6] Islam, M.T., Iyer-Raniga, U. (2022). Lithium-Ion Battery Recycling in the Circular Economy: A Review. *Recycling* 7, 33. <https://doi.org/10.3390/recycling7030033>.
- [7] Golmohammadzadeh, R., Faraji, F., Jong, B., Pozo-Gonzalo, C., Banerjee, P.C. (2022). Current challenges and future opportunities toward recycling of spent lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 159, 112202. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112202>.
- [8] Jihad, A., Pratama, A. A. N., Nisa, S. A., Nisa, S. S., Yudha, C. S., Purwanto, A. (2021). Resynthesis of NMC Type Cathode from Spent Lithium-Ion Batteries: A Review. *Materials Science Forum*, 1044, 3–14. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1044.3>.
- [9] News. Finances. Transport. «There are already over 43,000 electric cars and hybrids in Ukraine: the regions are the leaders» <https://www.unian.ua/economics/transport/elektrok-ari-ukrajinci-peresidayut-na-elektromobili-novini-ukrajina-11081672.html>.
- [10] Sobianowska-Turek, A., Urbańska, W., Janicka, A., Zawiślak, M., Matla, J. (2021). The Necessity of Recycling of Waste Li-Ion Batteries Used in Electric Vehicles as Objects Posing a Threat to Human Health and the Environment. *Recycling*, 6, 35. <https://doi.org/10.3390/recycling6020035>.
- [11] Pagliaro, M., Meneguzzo, F. (2019). Lithium battery reusing and recycling: A circular economy insight. *Heliyon*, 5(6), e01866. <https://doi.org/10.1016/j.heliyo.n.2019.e01866>.
- [12] Huang, B., Pan, Z., Su, X., An, L. (2018). Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives. *J. Power Sources*, 399, 274–286. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.116>.
- [13] Ordoñez, J., Gago, E. J., Girard, A. (2016). Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 60, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.363>.
- [14] Swain, B. (2017). Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, 388–403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>.
- [15] Chang-Heum, Jo, Seung-Taek, Myung. (2019). Efficient recycling of valuable resources from discarded lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 426, 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.048>.
- [16] Xiao, J., Li, J., Xu, Z. (2017). Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy. *J. Hazard Mater.*, 338, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.024>.
- [17] Sattar, R., Ilyas S., Bhatti, H.N., Ghaffar, A. (2019). Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries. *Separation and Purification Technology*, 209, 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.019>.

Розроблена схема має критерії оптимізації для підвищення кількості і якості матеріалів, що вилучаються. Важливим є ресурсозберігаючий аспект, екологічна та соціально-економічна складова технології. У промислового вигляді технологія утилізації ЛІБ буде враховувати комплекс методів очистки вод, ґрунтів та повітря із застосуванням метаболічного потенціалу біологічних об'єктів, використання перспектив та можливостей даної технології для додаткового виділення металів з механоактивованої чорної маси.

Подяка

Автори висловлюють подяку к.с.-г.н. Лисицькій С.М. за розвиток на кафедрі хімії НТУ «Дніпровська політехніка» наукової тематики з утилізації літій-іонних батарей шляхом біовилуговування.

- [18] Fedorov, S., Kieush, L., Koveria, A., Boichenko, S., Sybir, A., Hubynskiy M., Foris S. (2020). Thermal Treatment of Charcoal for Synthesis of High-Purity Carbon Materials. *Petroleum and Coal*, 62(3), 823–829.
- [19] Sehrawat, P., Julien, C., Islam, S.S. (2016). Carbon nanotubes in Li-ion batteries: A review. *Mater. Sci. Eng. B*, 213, 12–40. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.06.013>
- [20] Ates, M., Chebil, A. (2022). Supercapacitor and battery performances of multi-component nanocomposites: Real circuit and equivalent circuit model analysis. *Journal of Energy Storage*, 53, 105093. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105093>
- [21] Bazaluk, O., Hrubiak, A., Moklyak, V., Moklyak, M., Kieush L., Rachi, B., Gasyuk, I., Yavorskyi, Y., Koveria, A., Lozynskiy, V., Fedorov, S. (2021). Structurally Dependent Electrochemical Properties of Ultrafine Superparamagnetic 'Core/Shell' γ -Fe₂O₃/Defective α -Fe₂O₃ Composites in Hybrid Supercapacitors. *Materials*, 14, 6977. <https://doi.org/10.3390/ma14226977>
- [22] Owusu, K. A., Qu, L., Li, J., Wang, Z., Zhao, K., Yang, C., Hercule, K. M., Lin, C., Shi, C., Wei, Q., Zhou, L., Mai, L. (2017). Low-crystalline iron oxide hydroxide nanoparticle anode for high-performance supercapacitors. *Nat. Commun.*, 8, 14264. <https://doi.org/10.1038/ncomms14264>
- [23] Kieush, L., Koveria, A. (2020). [Analysis and assessment of nanometers on the environment]. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 18(1), 141–156.
- [24] Roy, J. J., Cao, B., Madhavi, S. (2021). A review on the recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) by the bioleaching approach. *Chemosphere*, 282, 130944. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130944>.
- [25] Zhang, X., Shi, H., Tan, N., Zhu, M., Tan, W., Daramola, D., Gu, T. (2023). Advances in bioleaching of waste lithium batteries under metal ion stress. *Bioresour. Bioprocess.* 10(19), 1834. <https://doi.org/10.1186/s40643-023-00636-5>
- [26] Kumar B. B., Rajasekhar B. (2023). Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using microbial agents for bioleaching: a review. *Front. Microbiol.*, 14, 2023. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1197081>
- [27] Haghshenas, D.F., Bonakdarpour, B., Alamdari, E.K., Nasernejad, B. (2012). Optimization of physicochemical parameters for bioleaching of sphalerite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* using shaking bioreactors. *Hydrometallurgy*. 111/112, 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.010>
- [28] Svietskina, O., Bas, K., Alfaqs, F., Ziborov, K., Fedoskin, V. (2019). Mechanochemical Activation of Materials to Produce Conductive and Superconductive Substances for Batteries. In *Solid State Phenomena*, 291, 121–130. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.291.1.21>
- [29] Svietskina, O., Bas, K., Haddad, J., Ziborov, K., Olishkevskaya, V. (2020). Mechanochemical Activation of Polymetallic Ore and Further Selective Flootation. *Key Engineering Materials*, 844, 65–76. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.844.65>