

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 246860 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442385**

(22) Data zgłoszenia: **2022.09.28**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.02 BUP 14/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.17 WUP 11/2025**

(51) MKP:

**C22B 7/00** (2006.01)

**C22B 23/00** (2006.01)

**H01M 10/54** (2006.01)

**C22B 47/00** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**ELEMENTAL STRATEGIC METALS SPÓŁKA  
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,  
Grodzisk Mazowiecki, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGNIESZKA SOBIANOWSKA-TUREK,  
Oława, PL  
MICHAŁ ZYGMUNT, Zabierzów, PL  
PRZEMYSŁAW ŁOŚ, Żurawice, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Mariusz Kondrat, Warszawa, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób prowadzenia procesu odzysku kobaltu, niklu i tlenku manganu(IV) z elektrolitów otrzymanych w wyniku ługowania odzyskanej ze zużytych baterii litowo-jonowych czarnej masy**

**PL 246860 B1**

## Opis wynalazku

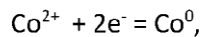
Przedmiotem wynalazku jest nowa metoda rozdziału i/lub selektywnego odzysku Ni i Co w formie metalicznej z roztworu elektrolitu przemysłowego zawierającego jony miedzi, niklu i kobaltu oraz innych metali, a zwłaszcza roztworu wodnego otrzymanego w procesie hydrometalurgicznej przeróbki strumienia zużytych i/lub odpadowych chemicznych źródeł energii litowo-jonowych (ogniwi Li-ion) różnego rodzaju i typu. Roztwór elektrolitu zawierający jony metali jest otrzymywany na drodze następujących po sobie jednostkowych procesów fizycznych i chemicznych tj. rozładowania i przerobienia metodami mechanicznymi zużytych i/lub odpadowych ogniwi litowo-jonowych (Li-ion) różnego rodzaju i typu, kwaśnego redukcyjnego ługowania mas bateryjnych uzyskanych po przerobieniu mechanicznym i odzysku metali z roztworów elektrolitów po kwaśnym redukcyjnym ługowaniu mas bateryjnych metali miedzi (Cu), niklu (Ni), kobaltu (Co) metodami elektrochemicznymi.

W opisie patentowym pod tytułem „Sposób prowadzenia procesu dwustopniowego ługowania mas bateryjnych” (Zgłoszenie oznaczono numerem: P.440688) przedstawione zostały obecnie stosowane w warunkach przemysłowych następujące technologie odzysku wartościowych składników, w tym metali w procesie recyklingu zużytych baterii litowo-jonowych: AkkuSer Ltd<sup>[i]</sup>, Duesenfeld<sup>[ii]</sup>, Recupyl<sup>[iii]</sup>, Accurec<sup>[iv]</sup>, Retriev<sup>[v.vi]</sup> i Umicore<sup>[vii]</sup>. W procesach przemysłowych wykorzystuje się metody pirometalurgiczne i/lub hydrometalurgiczne, a w wyniku procesu recyklingu ogniwi otrzymane ze zużytych baterii i akumulatorów litowo-jonowych metale otrzymuje się w postaci metalicznej i/lub tlenkowej i/lub wodorotlenkowej miedzi (Cu), niklu (Ni), kobaltu (Co), miedziowego proszku, chlorku kobaltu(II) (CoCl<sub>2</sub>) i stopów metali<sup>[viii.ix]</sup>. Należy jednak zaznaczyć, że żadne z wymienionych powyżej rozwiązań technologicznych nie wykorzystuje do odzysku metali niklu (Ni) i/lub kobaltu (Co) jednostkowego procesu elektrowydzielania.

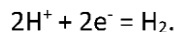
Według danych literaturowych nie ma obecnie w warunkach eksploatacji komercyjnej standardowej technologii recyklingu zużytych ogniwi litowo-jonowych, a sam proces charakteryzuje się dużą zmiennością wsadu baterii i akumulatorów litowo-jonowych z uwagi na ich różne typy, budowę i skład. Złożoność i zmienność wsadu strumienia odpadów poddanych procesowi recyklingu powoduje, że zastosowane technologie muszą wykazywać się efektywnością w szerokim zakresie parametrów prowadzenia takich procesów. Stanowi to jedną z głównych trudności procesu przemysłowego rozdziału i recyklingu metali ze zużytych baterii litowo-jonowych. Dlatego też zarówno w procesach przemysłowych, jak i w badaniach opisanych poniżej często dokonuje się wyboru takiego substratu, który zapewnia możliwie najprostszy i najbardziej powtarzalny efekt recyklingu z uwagi na mniejszą złożoność i zmienność składu. Najczęściej w takich przypadkach zamiast masy bateryjnej (frakcji paramagnetycznej, czarnej masy bateryjnej) prowadzi się badania i wdrożenia odzysku metali z materiałów elektrodowych. Natomiast w niniejszym opisie przedstawione są wyniki dla procesu recyklingu masy bateryjnej, której przykładowy skład według zgłoszenia patentowego P.440688 jest następujący: 39,20% C, 27,00% Co, 2,66% Ni, 3,79% Li, 1,37% Cu, 1,51% Mn, 0,34% Fe, 2,02% F, 0,84% P, 1,35% Al. W wyniku prowadzonych procesów przeróbki frakcji paramagnetycznej w roztworze wodnym znajdują się więc następujące składniki: kobalt (Co), nikiel (Ni), mangan (Mn), żelazo (Fe), miedź (Cu) oraz w zależności od tego czy proces jest hydrometalurgiczny i/lub pirometalurgiczny dodatkowo lit (Li), aluminium (Al), fosfor (P), fluor (F) oraz nadmiar czynnika ługującego, którym najczęściej jest kwas siarkowy(VI) (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Według publikacji Progress and Status of Hydrometallurgical and Direct Recycling of Li-Ion Batteries and Beyond (DOI:10.3390/ma13030801), gdzie autorzy pracy Larouche F., Tedjor F., Amouzegar K., Houlachi G., Bouchard P., Demopoulos G.P i Zaghbi K. jako główne metody wydzielania i oczyszczania/separacji metali z roztworów po ługowaniu mas bateryjnych wymieniają wytrącanie, ekstrakcję rozpuszczalnikową, a następnie po tych etapach elektrowydzielanie (electrowinning) niklu (Ni), kobaltu (Co) oraz tlenku manganu(VI) (MnO<sub>2</sub>).

Jednym z najtrudniejszych i najważniejszych ekonomicznie, ze względu na wartość rynkową metalicznego kobaltu i niklu oraz ich soli, etapów procesu recyklingu baterii i akumulatorów litowo-jonowych jest rozdział niklu i kobaltu. W roztworach wodnych najczęściej stosowaną metodą do rozdziału niklu i kobaltu jest metoda ekstrakcji rozpuszczalnikowej, tak jak to jest opisane w zgłoszeniu patentowym: A process for recovering metals from recycled rechargeable batteries (Bromine Compounds LTD., WO 2021/161316 A1)<sup>[x]</sup>, gdzie po kwaśnym ługowaniu materiałów elektrodowych z wykorzystaniem kwasu bromowodorowego (HBr) lub kwasu siarkowego(VI) (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wykorzystywany może być jednostkowy proces elektroosadzania w celu odzysku kobaltu (Co). Jednak proces elektrowydzielania kobaltu (Co) nie jest szczegółowo opisany w cytowanym dokumencie i parametry tego procesu nie są jednoznacznie

określone. Opisany w dokumencie proces zastosowany jest tylko do odzysku metali z materiałów elektrodowych zużytych baterii litowo-jonowych i dlatego różni się w sposób istotny od procesu opisanego w niniejszym rozwiązaniu z uwagi na obecność w masie baterijnej wielu składników, takich jak metaliczna miedź czy pozostałości po elektrolicie, które nie zostały wzięte pod uwagę w rozwiązaniu opisanym w WO 2021/161316 A1. Podobnie w patencie WO 2019/060996 A1<sup>[xiii]</sup> w wieloetapowym procesie przeróbki czarnej masy baterijnej nikiel (Ni) i kobalt (Co) rozdzielane są w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Następnie z roztworu zawierającego jony niklu wytrąca się jako produkt handlowy wodorotlenek niklu. Natomiast roztwór wodny otrzymany po procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej zawierający kobalt i mangan poddaje się procesowi elektrolizy, w której na katodzie kobaltowej zachodzi elektrowydzielanie kobaltu według reakcji elektrodowej:



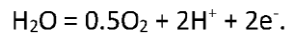
a procesem towarzyszącym jest w środowisku kwaśnym reakcja wydzielania gazowego wodoru:



Na anodzie typu DSA zachodzi natomiast wydzielanie stałego  $\text{MnO}_2$  według reakcji:



a procesem towarzyszącym jest reakcja wydzielania tlenu:



Powyższe procesy są według zgłoszenia patentowego WO 2019/060996 A1<sup>[xiii]</sup> poprzedzone wieloma etapami, z których bardzo ważne jest oczyszczenie elektrolitu z jonów miedzi, żelaza i aluminium metodą strącaniową. Miedź jest wytrącana w odpowiednim zakresie pH w postaci siarczku, a żelazo i aluminium w innym zakresie pH w postaci wodorotlenków. Podobny proces separacji niklu i kobaltu opisany jest w publikacji w Lupi C., Pasquali M. i Dell'era A., Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes (DOI:10.1016/j.wasman.2004.12.012), gdzie przedstawiono wyniki badań odzysku niklu (Ni) i kobaltu (Co) metodami elektrochemicznymi<sup>[xiii]</sup> z roztworu po kwaśnym redukcyjnym ługowaniu mas baterijnych z wykorzystaniem kwasu siarkowego(VI) i perhydrolu ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ), a następnie Co i Ni były rozdzielone metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej (SX). Następnie z dwóch roztworów wodnych otrzymanych w wyniku procesu ekstrakcji rozpuszczalnikowej w pierwszym przeprowadzono metodą galwanostatyczną elektrowydzielanie niklu metalicznego przy gęstości prądowej  $250 \text{ A/m}^2$ ,  $\text{pH} = 3,0 - 3,2$  i w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ , z wydajnością prądową 87% i zużyciem energii  $2,96 \text{ kWh/kg}$ . Natomiast elektroliza potencjostatyczna roztworów zawierających jony niklu prowadziła do otrzymania bardzo słabej jakości proszku Ni z niską wydajnością prądową od 70% do 45% w zależności od stężenia jonów niklu w elektrolicie. Natomiast roztwór zawierający jony Co został poddany elektrolizie ze stałym potencjałem  $-0,9 \text{ V vs. NEK}$  przy  $\text{pH} = 4,0$  i w temperaturze pokojowej. W tych warunkach otrzymano proszek kobaltu metalicznego. Natomiast z roztworu zawierającego oprócz jonów kobaltu również jony manganu i siarczan amonu, otrzymano kobalt w warunkach galwanostatycznych przy gęstości prądowej  $250 \text{ A/m}^2$ , w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 4,0 - 4,2$  z wydajnością prądową 96% i zużyciem energii  $2,8 \text{ kWh/kg}$ .

Jeżeli substratem procesu recyklingu są materiały elektrodowe nie zawierające jonów niklu to proces hydrometalurgicznej przeróbki takich materiałów i elektrowydzielania metalicznego kobaltu na ogół nie wymaga stosowania tradycyjnych metod rozdziału metali takich jak ekstrakcja rozpuszczalnikowa. Przykładowo w publikacji Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries (DOI:10.1016/j.jpowsour.2007.07.002), autorzy pracy Freits M.B.J.G. i Garcie E. M<sup>[xiii]</sup> przedstawili wyniki badania elektrochemicznego odzysku kobaltu z roztworu po kwaśnym ługowaniu materiału elektrodowego o następującym składzie jakościowym składzie:  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , C i Al z wykorzystaniem kwasu chlorowodorowego i perhydrolu ( $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ). Wysokiej czystości metaliczny kobalt otrzymano w warunkach laboratoryjnych w wyniku procesu elektrowydzielania ze stałym potencjałem  $-1,00 \text{ V}$ , wydajnością prądową 96,90% i pH roztworu 5,40.

Jak wynika z powyższych informacji literaturowych proces recyklingu zużytych baterii i akumulatorów litowo-jonowych jest bardzo złożony i wymaga zastosowania różnych metod metalurgii ekstrakcyjnej. W celu osiągnięcia najlepszej efektywności ekonomicznej i środowiskowej tego procesu należy zastosować odpowiednio dobrane metody separacji i otrzymywania wartościowych produktów takich jak np. metaliczny nikiel i kobalt. Przedstawione powyżej dane pokazują również, że metody elektrochemiczne znajdują obecnie coraz szersze zastosowanie w procesach recyklingu ze względu na swoją

prostotę, stosunkowo niskie koszty (CAPEX i OPEX) oraz bardzo korzystny aspekt wpływu na środowisko. Jednym z kluczowych etapów procesu recyklingu ogniw litowo-jonowych w procesach hydrometalurgicznych oraz kombinacji procesów pirometalurgicznych jest zawsze rozdział kobaltu i niklu. W publikacji Kim K., Candeago R., Rim G., Raymond D. Park A.-H., A., Su X., *Electrochemical approaches for selective recovery of critical elements in hydrometallurgical processes of complex feedstocks* (DOI:10.1016/j.isci.2021.102374), przedstawione zostały najważniejsze wyniki badań w skali laboratoryjnej dotyczące elektrochemicznej separacji niklu i kobaltu. W innej publikacji Mulaudzi N. oraz Kotze M. H., *Direct cobalt electrowinning as an alternative to intermediate cobalt mixed hydroxide product*, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference 2013 przedstawili wyniki elektrowydzielania kobaltu otrzymane w skali laboratoryjnej i ze złożonych roztworów otrzymanych w procesie przeróbki rudy zawierających jony niklu. W skali pilotowej otrzymano w warunkach galwanostatycznych w zakresie gęstości prądowych od 125 do 250 A/m<sup>2</sup> i w temperaturze 65°C kobalt o czystości większej niż 97%, ze stosunkowo niską wydajnością prądową wynoszącą od 26% do 40% i dużym zużyciem energii wynoszącym od 12 kWh/kg do 19 kWh/kg kobaltu. Takie wyniki mogą być związane z tym, że stężenie jonów Co w badanych roztworach było niskie i wynosiło 3,5 g/l. Natomiast w publikacji Kim K., Raymond D., Candeago R., Su X., *Selective cobalt and nickel electrodeposition for lithium-ion battery recycling through integrated electrolyte and interface control* (DOI:10.1038/s41467-021-26814-7), przedstawiono wyniki selektywnego elektrowydzielania kobaltu i niklu w skali laboratoryjnej. W celu selektywnego elektrowydzielania kobaltu i niklu zastosowano stężony roztwór jonów chlorokowych w postaci stężonego kwasu solnego jako czynnika kompleksującego i dodatku stężonego chlorku litu oraz równocześnie modyfikację powierzchni elektrody metalicznej polimerem (PDADMA, poly(diallyldimethylammonium chloride)). W wyniku synergistycznego efektu czynnika kompleksującego obecnego w roztworze i modyfikacji elektrody metalicznej polimerem przewodzącym udało się w warunkach laboratoryjnych wydzielić z roztworów po ługowaniu kwaśnym materiału katodowego baterii typu NMC otrzymać w warunkach elektrowydzielania potencjostatycznego najpierw metaliczny kobalt o czystości 96,4 ± 3,1%, a następnie nikiel o czystości 94,1 ± 2,3%. Pomimo wysokiego zużycia energii wynoszącego 29,4 kWh/kg, autorzy publikacji szacują, że zysk całego procesu recyklingu jest porównywalny z zyskiem obecnie stosowanych metod recyklingu baterii typu NMC z zastosowaniem metod ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz strącania.

W badaniach własnych stwierdzono nieoczekiwanie, że najlepsze wyniki elektrowydzielania kobaltu z roztworów uzyskanych po ługowaniu masy baterijnej uzyskano stosując metodę potencjodynamiczną. Metoda ta jest bardzo powszechnie stosowana w badaniach kinetyki i mechanizmu procesów elektrodowych i elektroanalizie, jednak według naszej wiedzy nie była dotąd stosowana w przemysłowych procesach elektrowydzielania metali, a zwłaszcza w elektrometalurgii niklu i kobaltu. Przykładowo w publikacji *Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique*, autorstwa Garcie E.M., Santos J.S., Pereira E.C., i Freitas M.B.J.G. [xiv] omówiono wyniki badań mechanizmu procesu elektrochemicznego odzysku kobaltu z roztworów po kwaśnym redukcyjnym ługowaniu mas baterijnych z wykorzystaniem kwasu chlorowodorowego i perhydrolu (HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) metodą potencjostatyczną i potencjodynamiczną. W innej publikacji Nusheh M. i Yoozbashizadeh H., *Study on electrowinning of cobalt by cyclin voltammerty technique*, wyznaczyli metodą potencjodynamiczną parametry kinetyczne procesu elektroredukcji jonów kobaltu takie jak współczynnik dyfuzji tych jonów oraz heterogeniczna stała szybkości wymiany elektronów.

Zgodnie z przedstawionym powyżej stanem wiedzy dotyczącym zastosowania elektrochemicznych procesów separacji i elektrowydzielania metali w recyklingu surowców wtórnych, a zwłaszcza zużytych baterii i akumulatorów litowo-jonowych, w procesach tych, głównie stosuje się elektrolizę ze stałym prądem lub stałym potencjałem. W przemysłowych procesach elektrowydzielania niklu wykorzystuje się elektrolity chlorkowy, siarczanowy lub siarczanowo-chlorkowy, a w podobnych procesach elektrowydzielania kobaltu elektrolit siarczanowy lub chlorkowy. Efektywne elektrowydzielanie kobaltu i niklu wymaga odpowiedniej czystości elektrolitu, ale jak wynika z powyższych danych prowadzone są badania (głównie w skali laboratoryjnej) nad wykorzystaniem złożonych elektrolitów otrzymywanych w procesie przeróbki zwłaszcza surowców wtórnych do elektrowydzielania kobaltu i niklu.

Istotą wynalazku jest sposób prowadzenia procesu odzysku kobaltu, niklu i tlenku manganu(IV) z elektrolitów otrzymanych w wyniku ługowania odzyskanej ze zużytych baterii litowo-jonowych czarnej masy, charakteryzujący się tym, że realizuje się go za pomocą następujących procesów elektrowydzieleniu kobaltu i opcjonalnie miedzi (Cu) z elektrolitu do stężenia jonów kobaltu w roztworze poniżej 0,6 g/dm<sup>3</sup>, za pomocą metody galwanostatycznej, z zastosowaniem katodowej gęstości prądowej 250 A/m<sup>2</sup>. Korzystnie,

procesy elektrowydzielania prowadzone są w temperaturze pokojowej od 25°C lub w podwyższonej temperaturze do 55°C. Korzystnie, w procesie elektrowydzielania stosuje się anodę ze stopu ołowiu, lub elektrodę typu MMO na bazie tytanu i tlenku irydu. Korzystnie, proces elektrowydzielania prowadzi się stosując katodę ze stali kwasoodpornej lub aluminium. Korzystnie, w procesie elektrowydzielania kobaltu (Co) z elektrolitów otrzymanych w wyniku ługowania odzyskanej ze zużytej baterii litowo-jonowej czarnej masy, otrzymuje się na katodzie kobalt (Co) o czystości komercyjnej >99,3% wag. w postaci litej katody i/lub proszków oraz na anodzie dwutlenek manganu (MnO<sub>2</sub>) w postaci proszku o czystości powyżej 90%. Korzystnie, roztwory otrzymane po wydzieleniu wszystkich wartościowych składników: elektrowydzielaniu kobaltu (Co) i niklu (Ni) (na katodzie) oraz dwutlenku manganu (MnO<sub>2</sub>) (na anodzie) oraz strąceniu soli lub wodorotlenków litu są zwracane do procesu ługowania czarnej masy.

Niniejszy wynalazek polega na zastosowaniu wieloetapowego procesu elektrochemicznego oczyszczania elektrolitu otrzymanego w procesie recyklingu ogniw litowo-jonowych przedstawionym na Schemacie 1. W wyniku badań eksperymentalnych stwierdzono nieoczekiwanie, że w procesie selektywnego elektrowydzielania kobaltu najlepsze wyniki uzyskuje się za pomocą metody potencjodynamicznej polegającej na cyklicznej liniowej zmianie potencjału w określonym zakresie i z określoną szybkością zmiany potencjału. Metoda ta pozwala na kontrolę selektywności procesu elektrochemicznego poprzez określenie zakresu zmiany potencjału, z równoczesną kontrolą procesu transportu masy głównie substancji/jonów elektroaktywnych umożliwiając poprawę warunków transportu masy/hydrodynamicznych przy powierzchni elektrody, ponieważ zgodnie z teorią metody potencjodynamicznej (zwanej w elektroanalizie chronowoltamperometrią lub woltamperometrią cykliczną) szybkość zmiany potencjału, a dokładnie pierwiastek z szybkości zmiany potencjału jest parametrem kinetycznym w procesie dyfuzji jonów elektroaktywnych. Zastosowanie metody potencjodynamicznej wpływa więc korzystnie na efektywność procesu elektrowydzielania metali oraz na jakość elektrowydzielanego metalu.

Elektrowydzielanie kobaltu i niklu z roztworów otrzymanych w wyniku ługowania czarnych mas bateryjnych powstałych z przerobu zużytych, niekompletnych i/lub odpadowych ogniw litowo-jonowych (Li-ion) wymaga w pierwszym etapie odmiedziowania tego elektrolitu. W niniejszym procesie odmiedziowanie prowadzone jest metodą elektrochemiczną lub/i strącania selektywnego jonów miedzi i innych zanieczyszczeń.

Po przeprowadzeniu pierwszego etapu odmiedziowania metodą elektrochemiczną lub/i strącania selektywnego, w następnych dwóch etapach otrzymuje się kobalt innowacyjną metodą potencjodynamiczną, a następnie nikiel. W porównaniu do stanu wiedzy dotyczącego procesu odzysku metali z roztworów otrzymanych w wyniku ługowania mas bateryjnych powstałych z przerobu zużytych, niekompletnych i/lub odpadowych ogniw litowo-jonowych (Li-ion) niniejsza nowa metoda ma następujące zalety:

- **Komercyjnie czyste metale: nikiel, kobalt oraz tlenek manganu(IV)** mogą być otrzymane ze złożonych roztworów stosując tylko metody elektrochemiczne charakteryzujące się dużą efektywnością oraz bardzo pozytywnym aspektem wpływu na środowisko. W jednej instalacji do elektrowydzielania można więc otrzymać kilka produktów/metali o dużej wartości komercyjnej w szerokim zakresie temperatur i stężeń jonów elektroosadzanych w roztworze;
- **Zastosowanie nowej metody potencjodynamicznej do katodowego osadzania kobaltu** pozwala na otrzymywanie tego metalu ze względnie niskim zużyciem energii oraz z wysoką wydajnością prądową;
- **Roztwory otrzymane po elektrowydzielaniu Co i Ni (na katodzie) oraz tlenku manganu(IV) (na anodzie)** mogą być w następnym etapie przeróbki użyte do otrzymywania soli litu np. metodą strącaniową, co w efekcie zwiększa w sposób istotny efektywność całego procesu;
- **Szybkość elektrowydzielania metali oraz ich struktura i czystość** mogą być łatwo kontrolowane w procesie elektrochemicznym w zależności od zmiany składu roztworu otrzymanego po ługowaniu masy bateryjnej. W szczególności ma to miejsce przy zastosowaniu nowej potencjodynamicznej metody elektrowydzielania metali – **Potential Dynamic Metals Electrowinning**.

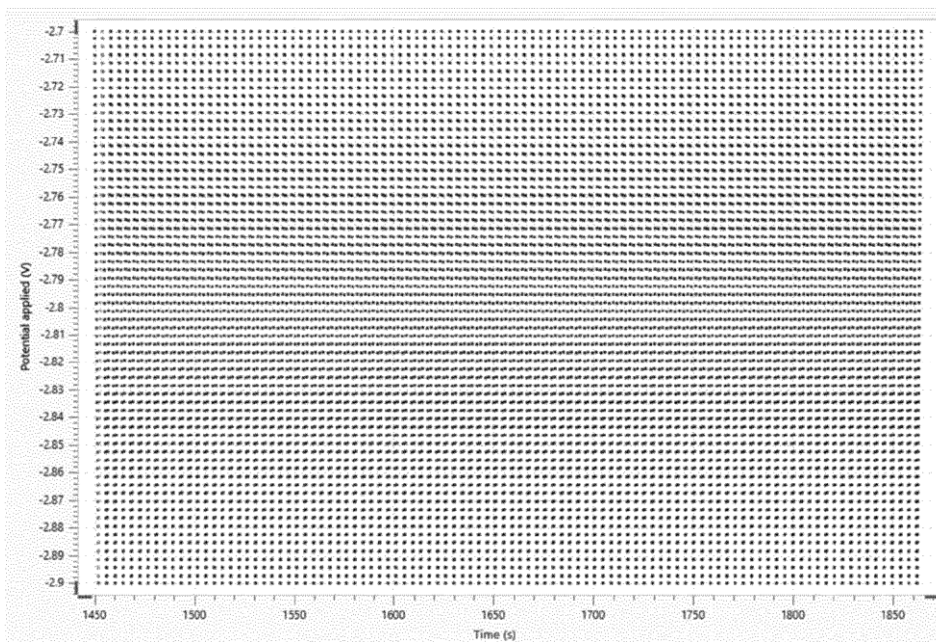
Sposób rozdziału i/lub selektywnego odzysku Ni i Co w formie metalicznej z roztworu elektrolitu zawierającego jony niklu i kobaltu oraz innych metali otrzymanego w procesie hydrometalurgicznej przeróbki strumienia zużytych i/lub odpadowych chemicznych źródeł energii litowo-jonowych (ogniw Li-ion) różnego rodzaju i typu przedstawiono poniżej w kilku przykładach jak również graficznie na załączonym schemacie numer 1.

Sposób według wynalazku został uwidoczniiony na Fig. 1, gdzie przedstawiono schemat wieloetapowego procesu elektrochemicznego oczyszczania elektrolitu otrzymanego w procesie recyklingu ogniw litowo-jonowych oraz w przykładach wykonania:

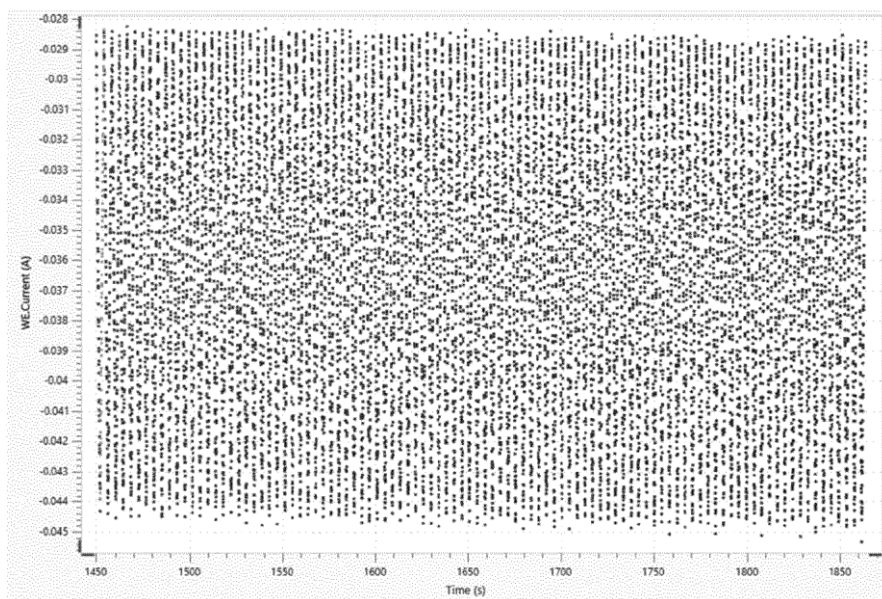
### Przykład 1

W naczyniu elektrochemicznym o objętości 200 ml, wyposażonym w mieszadło magnetyczne, znajduje się elektroda wskaźnikowa z blachy stalowej o powierzchni około 2,86 cm<sup>2</sup>, stanowiąca katodę oraz elektroda odniesienia (anoda) w postaci blaszki stalowej tego samego typu co katoda o powierzchni około 30 cm<sup>2</sup> i grubości powyżej 0,3 mm. Naczynie wypełnione jest elektrolitem, otrzymanym w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako reduktora czarnej masy bateryjnej odzyskanej ze zużytych ogniw litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook. Ten roztwór został poddany uprzednio procesowi odmiedziowania elektrochemicznego i otrzymano roztwór o następującym średnim składzie: 30,0 g/dm<sup>3</sup> Co; powyżej 10 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz 5,5 g/dm<sup>3</sup> Li; 0,35 g/dm<sup>3</sup> Fe; 1,22 g/dm<sup>3</sup> Mn; poniżej **0,03 g/dm<sup>3</sup> Cu**; 3,4 g/dm<sup>3</sup> Ni, oraz 0,37 g/dm<sup>3</sup> P; 0,99 g/dm<sup>3</sup> F. Za pomocą złączki BNC elektrody są podłączone do urządzenia mierniczego – galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie i posiadającego możliwość programowania procesu elektrolizy. W trakcie elektrolizy mierzone są zmiany prądu od czasu trwania elektrolizy i zmiany potencjału elektrolizy. Wielkość rejestrowanego prądu związana jest ze zmianami stężenia jonów kobaltu w roztworze oraz z wartością potencjału w danej chwili oraz jego szybkością zmiany w procesie. Parametry elektrolizy potencjodynamicznej: temperatura: 25°C, zmiana potencjału od -2,7 V do -2,9 V i powrót do -2,7 V, szybkość zmiany potencjału 100 mV/s, czas elektrolizy: 30 minut, powierzchnia katody: 1,3 cm x 1,1 cm i mieszanie: 300 obr./min.

Po elektrochemicznym osadzeniu kobaltu na katodzie, zbadano skład próbki otrzymanego kobaltu za pomocą metody SEM/EDS i stwierdzono obecność następujących pierwiastków: tlen (O), żelazo (Fe), kobalt (Co), miedź (Cu) oraz kadm (Cd). Szacunkowa zawartość kobaltu wynosiła do 85%, a w osadzie katodowym nie stwierdzono obecności niklu. Najważniejsze parametry procesu zostały określone na podstawie pomiaru masy osadzonego kobaltu oraz prądu i ładunku elektrycznego jaki został zużyty w procesie potencjodynamicznego osadzania kobaltu: zużycie energii na 1 kg wydzielonego kobaltu 3,990 kWh/kg oraz katodowa wydajność prądu powyżej 50%, a średnia katodowa gęstość prądowa wynosiła 126 A/m<sup>2</sup>. Poniżej przedstawiony jest wykres zmiany przyłożonego potencjału od czasu – wykres numer 1 oraz wykres zależności zarejestrowanej odpowiedzi prądowej od czasu – numer 2.



Wykres 1. Zmiana potencjału od czasu dla procesu elektrochemicznego osadzania kobaltu na katodzie.

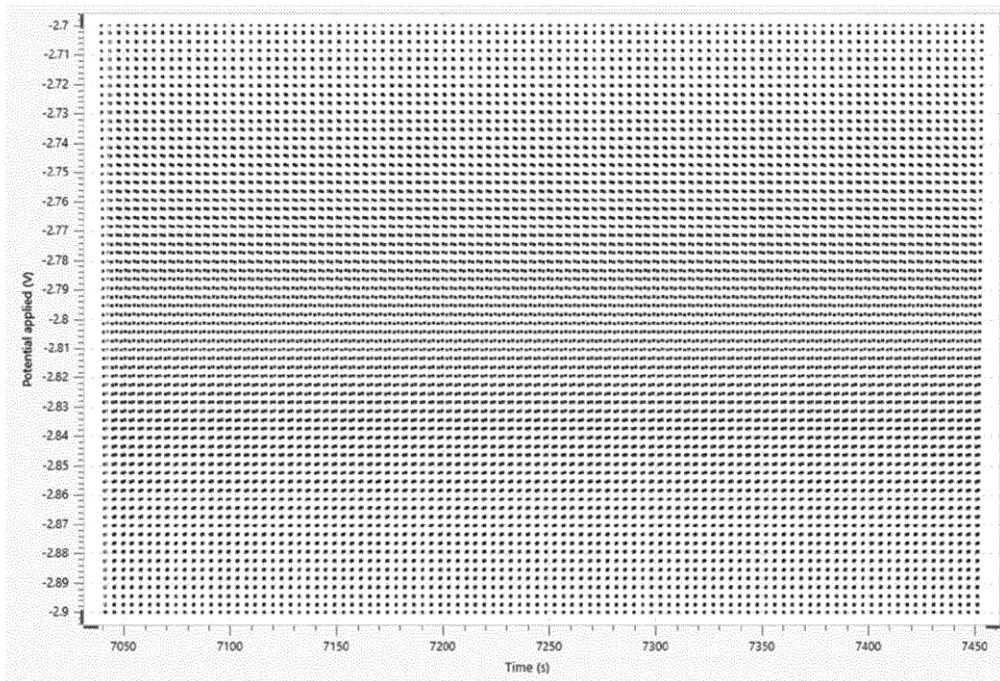


Wykres 2. Wykres zależności zarejestrowanej odpowiedzi prądowej od czasu elektrochemicznego osadzania kobaltu na katodzie.

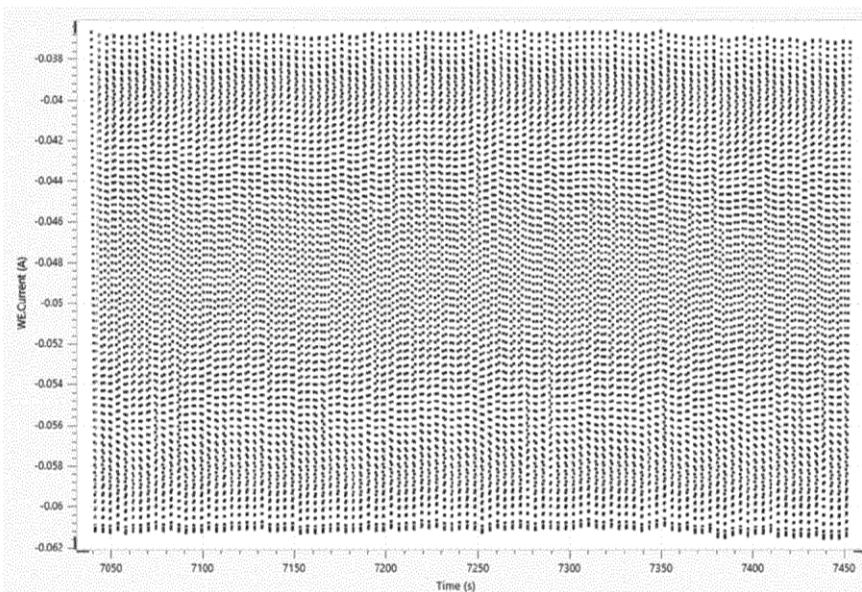
### Przykład 2

W naczyniu elektrochemicznym o objętości 200 ml znajduje się elektroda wskaźnikowa z blachy stalowej o powierzchni około  $3,1 \text{ cm}^2$ , stanowiąca katodę, oraz elektroda odniesienia (anoda) w postaci blaszki stalowej tego samego typu co katoda o powierzchni około  $30 \text{ cm}^2$  i grubości powyżej  $0,3 \text{ mm}$ . Naczynie wypełnione jest elektrolitem, otrzymanym w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako reduktora czarnej masy bateryjnej odzyskanej ze zużytych ogniw litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook i ogniwach stosowanych w telefonach komórkowych. Ten roztwór został poddany procesowi selektywnego wytrącania zanieczyszczeń i jonów miedzi za pomocą zasady sodowej (do pH ok. 6) i po ponownym zakwaszeniu kwasem siarkowym do pH powyżej 3, otrzymano roztwór o następującym średnim składzie:  $11,0 \text{ g/dm}^3 \text{ Co}$ ; powyżej  $0,1 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  oraz  $2,0 \text{ g/dm}^3 \text{ Li}$ ; poniżej  $1 \text{ ppm Fe}$ ;  $0,571 \text{ g/dm}^3 \text{ Mn}$ ; poniżej  $5 \text{ ppm Cu}$ ;  $0,842 \text{ g/dm}^3 \text{ Ni}$ ;  $13 \text{ ppm P}$  oraz powyżej  $50 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (który powstaje w reakcji kwasu siarkowego z  $\text{NaOH}$  w reakcji podwyższania pH roztworu po ługowaniu). Za pomocą złączki BNC elektrody są podłączone do urządzenia mierniczego – galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie i posiadającego możliwość programowania procesu elektrolizy. W trakcie elektrolizy mierzone są zmiany prądu od czasu trwania elektrolizy i zmiany potencjału elektrolizy. Wielkość rejestrowanego prądu związana jest ze zmianami stężenia jonów kobaltu w roztworze oraz z wartością potencjału w danej chwili oraz jego szybkością zmiany w procesie. Parametry elektrolizy potencjodynamicznej: temperatura:  $25^\circ\text{C}$ , zmiana potencjału od  $-2,7$  do  $-2,9 \text{ V}$  i powrót do  $-2,7 \text{ V}$ , szybkość zmiany potencjału  $100 \text{ mV/s}$ , liczba cykli: 1800, czas: 2 godz. i powierzchnia  $1,7 \text{ cm} \times 0,9 \text{ cm}$ .

Po elektrochemicznym osadzeniu kobaltu na katodzie, zbadano skład próbki otrzymanego kobaltu za pomocą metody SEM/EDS i stwierdzono obecność następujących pierwiastków: Co oraz zanieczyszczenia  $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{O} > \text{F} > \text{S}$  (z siarczanów). Szacunkowa zawartość kobaltu wynosiła do 92%, a w osadzie katodowym nie stwierdzono obecności niklu. Najważniejsze parametry procesu zostały określone na podstawie pomiaru masy osadzonego kobaltu oraz prądu i ładunku elektrycznego jaki został zużyty w procesie potencjodynamicznego osadzania kobaltu: zużycie energii na 1 kg wydzielonego kobaltu  $2,018 \text{ kWh/kg}$  oraz katodowa wydajność prądu powyżej 95%, a średnia katodowa gęstość prądowa wynosiła  $174 \text{ A/m}^2$ . W czasie elektroosadzania kobaltu na katodzie, na anodzie wydziela się  $\text{MnO}_2$ , którego próbkę zbadano metodą SEM/EDS i stwierdzono zawartość  $\text{MnO}_2$  powyżej 90%, a główne zanieczyszczenia to  $\text{Co} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{S}$  (z siarczanów)  $> \text{P}$ . Poniżej przedstawiony jest wykres zmiany przyłożonego potencjału od czasu – wykres numer 3 oraz wykres zależności zarejestrowanej odpowiedzi prądowej od czasu – numer 4.



Wykres 3. Zmiana potencjału od czasu dla procesu elektrochemicznego osadzania kobaltu na katodzie.



Wykres 4. Wykres zależności zarejestrowanej odpowiedzi prądowej od czasu elektrochemicznego osadzania kobaltu na katodzie.

### Przykład 3

W wannie elektrolitycznej o objętości około 1,3 m<sup>3</sup> umieszczono elektrodę wskaźnikową/katodę z blachy stalowej każda o powierzchni po obu stronach około 2 m<sup>2</sup> (jedna strona 1 m<sup>2</sup>) grubości 1,64 mm oraz trzy elektrody odniesienia/anody w postaci komercyjnej elektrody ołowianej stopowej o grubości powyżej 5 mm i o powierzchni około 2 m<sup>2</sup> (jedna strona 1 m<sup>2</sup>). Elektroda zawieszona była pionowo pomiędzy dwiema anodami stopowymi ołowianymi. Wanna elektrolityczna wypełniona była częściowo

elektrolitem tak, że powierzchnia pracująca katody wynosiła ok. 0,90 m<sup>2</sup>. Roztwór ten otrzymano w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako reduktora czarnej masy bateryjnej odzyskanej ze zużytych ogniw litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook i bateriach oraz akumulatorach stosowanych w telefonach komórkowych. Ten roztwór został poddany procesowi wytrącania zanieczyszczeń za pomocą zasady sodowej (do pH ok. 6) i po ponownym zakwaszeniu kwasem siarkowym do pH powyżej 3. Otrzymany roztwór został następnie rozcieńczony (około 10 krotnie) w wannie elektrolitycznej wodą tak, że otrzymano roztwór o następującym średnim składzie: 1,152 g/dm<sup>3</sup> Co; powyżej 0,1 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, powyżej 1 g/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (który powstaje w reakcji kwasu siarkowego z NaOH w reakcji podwyższania pH roztworu po ługowaniu) oraz 0,191 g/dm<sup>3</sup> Li; poniżej 1 ppm Fe; 0,061 g/dm<sup>3</sup> Mn; poniżej 5 ppm Cu; 0,104 g/dm<sup>3</sup> Ni. Za pomocą szyn miedzianych elektrody są podłączone do prostownika sterowanego elektronicznie – galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie i posiadającego możliwość programowania procesu elektrolizy. W trakcie elektrolizy mierzone są zmiany prądu od czasu trwania elektrolizy i zmiany potencjału elektrolizy. Wielkość rejestrowanego prądu związana jest ze zmianami stężenia jonów kobaltu w roztworze oraz z wartością potencjału w danej chwili oraz jego szybkością zmiany w procesie. Parametry elektrolizy potencjodynamicznej: temperatura: od 40°C do 55°C, zmiana potencjału przyłożonego do elektrod: od -2,7 V do -3,15 V i powrót do -2,7 V, szybkość zmiany potencjału 15 mV/s, czas: 4 godz., powierzchnia pracująca katody wynosiła: 0,90 m<sup>2</sup> i roztwór był mieszany poprzez przepływ elektrolitu.

Po elektrochemicznym osadzeniu kobaltu na katodach w warunkach zbliżonych do procesu komercyjnego/przemysłowego, zbadano skład próbki otrzymanego kobaltu za pomocą metody XRF i stwierdzono obecność następujących pierwiastków: Co 90,5% oraz zanieczyszczenia Ni – 6,20%; Cu – 1,16%; Al – 0,80%; Pb – 0,54% i Mn – 0,30%. Natomiast szacunkowa zawartość kobaltu oznaczona metodą mokrą ICP-OES wynosiła około 96% oraz zanieczyszczenia Ni – 4,80%; Cu – 0,46%; Al – 0,21% i Mn – 0,27%. W czasie elektroosadzania kobaltu na katodzie, na anodach ołowianych stopowych wydziela się MnO<sub>2</sub>, którego próbkę zbadano metodą SEM/EDS i stwierdzono zawartość MnO<sub>2</sub> powyżej 85%, a główne zanieczyszczenia to Pb>Co. W wyniku elektrowydzielania kobaltu z badanego roztworu nastąpiła skuteczna separacja niklu i kobaltu, ponieważ w roztworze wyjściowym stosunek stężeń Co : Ni wynosił 11,5:1,0, a w otrzymanym osadzie katodowym (wyniki ICP-OES) 20,2:1,0.

Uzyskane wyniki pokazują wysoką efektywność metody elektrochemicznej separacji Ni i Co oraz elektrowydzielania potencjodynamicznego kobaltu w warunkach zbliżonych do procesu komercyjnego/przemysłowego.

#### **Przykład 4**

W wannie elektrolitycznej o objętości około 1,3 m<sup>3</sup> umieszczono elektrodę wskaźnikową/katodę z blachy stalowej każda o powierzchni po obu stronach około 2 m<sup>2</sup> (jedna strona 1 m<sup>2</sup>) grubości 1,64 mm oraz trzy elektrody odniesienia/anody w postaci komercyjnej elektrody ołowianej stopowej o grubości powyżej 5 mm i o powierzchni około 2 m<sup>2</sup> (jedna strona 1 m<sup>2</sup>). Elektroda zawieszona była pionowo pomiędzy dwiema anodami stopowymi ołowianymi. Wanna elektrolityczna wypełniona była częściowo elektrolitem tak, że suma powierzchni pracująca katody wynosiła około 0,83 m<sup>2</sup>. Roztwór ten otrzymano w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako reduktora czarnej masy bateryjnej odzyskanej ze zużytych ogniw litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook i bateriach oraz akumulatorach stosowanych w telefonach komórkowych. Ten roztwór został poddany procesowi wytrącania zanieczyszczeń za pomocą zasady sodowej (do pH ok. 6) i po ponownym zakwaszeniu kwasem siarkowym do pH powyżej 3. Otrzymany roztwór został następnie rozcieńczony (około 10 krotnie) w wannie elektrolitycznej wodą tak, że otrzymano roztwór o następującym średnim składzie: 3,387 g/dm<sup>3</sup> Co; powyżej 0,1 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, powyżej 1 g/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (który powstaje w reakcji kwasu siarkowego z NaOH w reakcji podwyższania pH roztworu po ługowaniu) oraz 0,650 g/dm<sup>3</sup> Li; poniżej 1 ppm Fe; 0,155 g/dm<sup>3</sup> Mn; poniżej 20 ppm Cu; 0,282 g/dm<sup>3</sup> Ni i 0,091 g/dm<sup>3</sup> Al. Za pomocą szyn miedzianych elektrody są podłączone do prostownika sterowanego elektronicznie – galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie i posiadającego możliwość programowania procesu elektrolizy. W trakcie elektrolizy mierzone są zmiany prądu od czasu trwania elektrolizy i zmiany potencjału elektrolizy. Wielkość rejestrowanego prądu związana jest ze zmianami stężenia jonów kobaltu w roztworze oraz z wartością potencjału w danej chwili oraz jego szybkością zmiany w procesie. Parametry elektrolizy potencjodynamicznej: temperatura: od 45°C do 55°C, zmiana potencjału przyłożonego do elektrod: od -3,0 V do -3,2 V i powrót do -3,0 V, szybkość zmiany potencjału 13,3 mV/s, czas: 2 godz., powierzchnia pracująca katody: 0,83 m<sup>2</sup> i mieszanie roztworu poprzez przepływ elektrolitu.

Po elektrochemicznym osadzeniu kobaltu na katodach w warunkach zbliżonych do procesu komercyjnego/przemysłowego, zbadano skład próbki otrzymanego kobaltu za pomocą metody XRF i stwierdzono obecność następujących pierwiastków: Co 85% oraz zanieczyszczenia Ni – 2,19%; Cu – 2,49%; Al – 5,96% i P – 1,41%. Natomiast szacunkowa zawartość kobaltu oznaczona metodą moką ICP-OES wynosiła około 99% oraz zanieczyszczenia Ni>Cu>Al>P. W czasie elektroosadzania kobaltu na katodzie, na anodach ołowianych stopowych wydziela się  $MnO_2$ . W wyniku elektrowydzielania kobaltu z badanego roztworu nastąpiła skuteczna separacja niklu i kobaltu, ponieważ w roztworze wyjściowym stosunek stężeń wynosił około 11:1, a w otrzymanym osadzie katodowym (wyniki ICP-OES) około 99:1. Katodowa wydajność prądowa elektrowydzielania Co wynosiła ponad 80%.

Uzyskane wyniki pokazują wysoką efektywność metody elektrochemicznej separacji Ni i Co oraz elektrowydzielania potencjodynamicznego kobaltu w warunkach zbliżonych do procesu komercyjnego/przemysłowego.

#### **Przykład 5**

W wannie elektrolitycznej o objętości około  $1,8\text{ m}^3$  umieszczono 4 elektrody wskaźnikowe/katody z blachy stalowej każda o powierzchni po obu stronach około  $2\text{ m}^2$  (jedna strona  $1\text{ m}^2$ ) i grubości  $1,64\text{ mm}$  oraz trzy elektrody odniesienia/anody w postaci komercyjnej elektrody ołowianej stopowej o grubości ponad  $5\text{ mm}$  i o powierzchni około  $2\text{ m}^2$  (jedna strona  $1\text{ m}^2$ ). Elektrody zawieszono pionowo pomiędzy dwiema anodami ze stopu ołowiu według schematu anoda-katoda-anoda-katoda-anoda-katoda-anoda. Wanna elektrolityczna wypełniona była częściowo elektrolitem tak, że suma powierzchni pracujących dwóch katod wynosiła około  $4\text{ m}^2$ . Roztwór ten otrzymano w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem  $H_2O_2$  jako reduktora czarnej masy bateryjnej odzyskanej ze zużytych baterii i akumulatorów litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook, samochodów elektrycznych i ogniwach stosowanych w telefonach komórkowych. Ten roztwór został uzupełniony roztworami z płukania masy bateryjnej po ługowaniu kwaśnym. Po dodaniu zasady sodowej jego pH wynosiło około 3,8. Roztwór ten został początkowo poddany procesowi elektrochemicznego odmiedziowania z początkowego stężenia miedzi  $1,3\text{ g/l}$  do około  $0,1\text{ g/l}$ , a następnie wykonano cały szereg procesów elektrowydzielania kobaltu z początkowego stężenia jonów kobaltu  $16\text{ g/l}$ . Otrzymany w ten sposób roztwór miał następujący skład oznaczony metodą ICP-OES:  $11,7\text{ g/dm}^3$  Co; powyżej  $0,01\text{ g/dm}^3$   $H_2SO_4$  oraz  $3,54\text{ g/dm}^3$  Li;  $3,00\text{ g/dm}^3$  Mn;  $0,001\text{ g/dm}^3$  Cu;  $3,01\text{ g/dm}^3$  Ni,  $0,008$  Fe i  $0,073$  P oraz powyżej  $5\text{ g/l}$   $Na_2SO_4$  powstałego w reakcji kwasu siarkowego z zasadą sodową. Za pomocą szyn miedzianych elektrody są podłączone do prostownika sterowanego elektronicznie – galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie i posiadającego możliwość programowania procesu elektrolizy. W trakcie elektrolizy mierzone są zmiany prądu od czasu trwania elektrolizy i zmiany potencjału elektrolizy. Wielkość rejestrowanego prądu związana jest ze zmianami stężenia jonów miedzi w roztworze oraz z wartością potencjału w danej chwili oraz jego szybkością zmiany w procesie. Parametry elektrolizy potencjodynamicznej: temperatura:  $50^\circ\text{C}$  –  $55^\circ\text{C}$ , zmiana potencjału przyłożonego do elektrod:  $-3,1\text{ V}$  do  $-3,3\text{ V}$  i ponownie  $-3,1\text{ V}$  z szybkością zmiany potencjału  $200\text{ mV/s}$ , czas elektrolizy: 3 godziny, powierzchnia pracująca katod wynosiła:  $4\text{ m}^2$  i mieszanie roztworu poprzez przepływ elektrolitu.

Po elektrochemicznym osadzeniu kobaltu na katodach, zbadano skład próbki otrzymanego kobaltu za pomocą metody XRF i stwierdzono, że zawartość kobaltu wynosi  $90,9\%$ , a głównymi zanieczyszczeniami były Ni  $7,2\%$  oraz Cu  $0,72\%$ . Próbkę osadu katodowego zbadano też metodą SEM/EDS i stwierdzono średnią zawartość kobaltu  $94,2\%$ , a głównymi zanieczyszczeniami były  $2,3\%$  Ni i  $3\%$  tlenu. Najważniejsze parametry procesu zostały określone na podstawie pomiaru masy osadzonego kobaltu oraz prądu i ładunku elektrycznego jaki został zużyty w procesie potencjodynamicznego osadzania kobaltu: zużycie energii na  $1\text{ kg}$  wydzielonego kobaltu wynosi  $3,28\text{ kWh/kg}$  oraz katodowa wydajność prądu powyżej  $89\%$ . Istotnym parametrem technologicznym jest szybkość wydzielania metalicznego kobaltu na katodzie, która wynosi w tych warunkach około  $100\text{ g/(m}^2\text{ h)}$ . Uzyskane wyniki dowodzą, że w procesie elektrowydzielania kobaltu metodą potencjodynamiczną w warunkach zbliżonych do komercyjnych/przemysłowych otrzymuje się kobalt o wysokiej czystości XRF powyżej  $90,5\%$  i ze względnie niskim zużyciem energii elektrycznej.

#### **Przykład 6**

W naczyniu elektrochemicznym o objętości  $200\text{ ml}$  znajduje się elektroda wskaźnikowa z blachy stalowej o powierzchni około  $8\text{ cm}^2$ , stanowiąca katodę, oraz elektroda odniesienia (anoda) w postaci blaszki stalowej tego samego typu co katoda o powierzchni około  $30\text{ cm}^2$  i grubości powyżej  $0,3\text{ mm}$ . Naczynie wypełnione jest  $100\text{ ml}$  elektrolitu, otrzymanego w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako reduktora czarnej masy bateryjnej odzyskanej ze zużytych ogniw litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook. Ten roztwór został poddany uprzednio procesowi odmiedziowania elektrochemicznego i otrzymano roztwór o następującym średnim składzie: 7,9 g/dm<sup>3</sup> Co; powyżej 0,1 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz 3,3 g/dm<sup>3</sup> Li; 24 g/dm<sup>3</sup> Na; 0,02 g/dm<sup>3</sup> Fe; 2,8 g/dm<sup>3</sup> Mn; poniżej 0,002 g/dm<sup>3</sup> Cu; 2,7 g/dm<sup>3</sup> Ni, oraz 0,08 g/dm<sup>3</sup> P i 0,16 g/dm<sup>3</sup> Al oraz 100 ml roztworu wodnego siarczanu niklu tak, że otrzymano 200 ml roztworu o stężeniu 4,1 g/dm<sup>3</sup> Co; powyżej 0,1 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz 12 g/dm<sup>3</sup> Na; 0,01 g/dm<sup>3</sup> Fe; 1,4 g/dm<sup>3</sup> Mn; poniżej 0,003 g/dm<sup>3</sup> Cu; 16,5 g/dm<sup>3</sup> Ni, oraz 0,05 g/dm<sup>3</sup> P i 0,08 g/dm<sup>3</sup> Al. Za pomocą złączki BNC elektrody są podłączone do urządzenia mierniczego – galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie i posiadającego możliwość programowania procesu elektrolizy. W trakcie elektrolizy galwanostaticznej mierzone są zmiany potencjału od czasu trwania elektrolizy. Parametry elektrolizy galwanostaticznej: temperatura 40°C, gęstość prądu – 250 A/m<sup>2</sup>, średni potencjał – 2,9 V, początkowe pH roztworu ok. 3,2, czas elektrolizy 60 minut oraz powierzchnia katody: 2 cm x 2 cm.

Po elektrochemicznym osadzeniu niklu i kobaltu na katodzie, zbadano skład próbki otrzymanego osadu katodowego za pomocą metody XRF i stwierdzono obecność następujących pierwiastków: 50,0% wag. Co i 48,3% wag. Ni oraz jako główne zanieczyszczenia Fe i Mn. Skład osadu katodowego wskazuje, że w przypadku kiedy stężenie jonów kobaltu w roztworze względem stężenia jonów niklu jest zbyt duże to metodą elektrolizy galwanostaticznej otrzymuje się osad katodowy o wysokiej zawartości zarówno kobaltu i niklu.

#### **Przykład 7**

W naczyniu elektrochemicznym o objętości 200 ml znajduje się elektroda wskaźnikowa z blachy stalowej o powierzchni około 9 cm<sup>2</sup>, stanowiąca katodę oraz elektroda odniesienia (anoda) w postaci blaszki stalowej tego samego typu co katoda o powierzchni około 30 cm<sup>2</sup> i grubości powyżej 0,3 mm. Naczynie wypełnione jest 25 ml elektrolitu, otrzymanego w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako reduktora czarnej masy bateryjnej odzyskanej ze zużytych ogniw litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook. Ten roztwór został poddany uprzednio procesowi odmiedziowania elektrochemicznego i otrzymano roztwór o następującym średnim składzie: 7,9 g/dm<sup>3</sup> Co; powyżej 0,1 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz 3,3 g/dm<sup>3</sup> Li; 24 g/dm<sup>3</sup> Na; 0,02 g/dm<sup>3</sup> Fe; 2,8 g/dm<sup>3</sup> Mn; poniżej 0,002 g/dm<sup>3</sup> Cu; 2,7 g/dm<sup>3</sup> Ni, oraz 0,08 g/dm<sup>3</sup> P i 0,16 g/dm<sup>3</sup> Al oraz 175 ml roztworu wodnego siarczanu niklu tak, że otrzymano 200 ml roztworu o stężeniu 0,628 g/dm<sup>3</sup> Co; powyżej 0,1 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz 3 g/dm<sup>3</sup> Na; 1 mg/dm<sup>3</sup> Fe; 0,227 g/dm<sup>3</sup> Mn; poniżej 1 mg/dm<sup>3</sup> Cu; 19,5 g/dm<sup>3</sup> Ni, oraz 6 mg/dm<sup>3</sup> P i 0,012 g/dm<sup>3</sup> Al. Za pomocą złączki BNC elektrody są podłączone do urządzenia mierniczego – galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie i posiadającego możliwość programowania procesu elektrolizy. W trakcie elektrolizy galwanostaticznej mierzone są zmiany potencjału od czasu trwania elektrolizy. Parametry elektrolizy galwanostaticznej: temperatura 40°C, gęstość prądu – 250 A/m<sup>2</sup>, średni potencjał – 3,3 V, początkowe pH roztworu ok. 3,2, czas elektrolizy 60 minut oraz powierzchnia katody: 2 cm x 2,25 cm.

Po elektrochemicznym osadzeniu niklu i kobaltu na katodzie, zbadano skład próbki otrzymanego osadu katodowego za pomocą metody XRF i stwierdzono obecność następujących pierwiastków: 80,0% wag. Ni i 12,6% wag. Co oraz jako główne zanieczyszczenia Fe, Mn i Al. Najważniejsze parametry procesu zostały określone na podstawie pomiaru masy osadzonego kobaltu oraz prądu i ładunku elektrycznego jaki został zużyty w procesie potencjodynamicznego osadzania kobaltu: zużycie energii na 1 kg wydzielonego niklu 4,4 kWh/kg oraz katodowa wydajność prądu około 70%. Skład osadu katodowego wskazuje, że w przypadku kiedy stężenie jonów kobaltu w roztworze względem stężenia jonów niklu jest wystarczająco niskie to metodą elektrolizy galwanostaticznej otrzymuje się osad katodowy o wysokiej, powyżej 80% zawartości niklu i o wiele niższej zawartości kobaltu.

W odrębnym eksperymencie zastosowano elektrolit o składzie: 0,628 g/dm<sup>3</sup> Co; powyżej 0,1 g/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz 3 g/dm<sup>3</sup> Na; 1 mg/dm<sup>3</sup> Fe; 0,227 g/dm<sup>3</sup> Mn; poniżej 1 mg/dm<sup>3</sup> Cu; 19,5 g/dm<sup>3</sup> Ni, oraz 6 mg/dm<sup>3</sup> P i 0,012 g/dm<sup>3</sup> Al i objętości 200 ml, temperaturze 40°C, gęstości prądu -250 A/m<sup>2</sup> jak powyżej i katodę stalową, ale anodę ołowianą stopową. Po elektrochemicznym osadzeniu niklu i kobaltu na katodzie stalowej z zastosowaniem anody ołowianej stopowej, zbadano skład próbki otrzymanego osadu katodowego za pomocą metody XRF i stwierdzono obecność następujących pierwiastków: 82,4% wag. Ni i 7,1% wag. Co oraz jako główne zanieczyszczenia Fe, Mn i Al.

## Bibliografia

- i [US8979006B2 – Battery recycling method – Google Patents](#)
- ii [DE102018102026A1 – Process for recycling lithium batteries – Google Patents](#)
- iii [US7820317B2 – Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells – Google Patents](#)
- iv [N Li-ion RE 2018, pages \(accurec.de\)](#)
- v [US Patent for Recovery of lithium ion batteries Patent \(Patent # 8,616,475 issued December 31, 2013\) – Justia Patents Search](#)
- vi [US Patent for Process for recovering and regenerating lithium cathode material from lithium-ion batteries Patent \(Patent # 8,882,007 issued November 11, 2014\) – Justia Patents Search](#)
- vii [Umicore | Cobalt & Specialty Materials | Umicore](#)
- viii [A qualitative assessment of lithium ion battery recycling processes | Elsevier Enhanced Reader](#)
- ix [Batteries | Free Full-Text | A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective | HTML \(mdpi.com\)](#)
- x [CA3109084A1 – A process for recovering metals from recycled rechargeable batteries – Google Patents](#)
- xi [WO2019060996A1 – Lithium-ion batteries recycling process – Google Patents](#)
- xii [WO2019060996A1 – Lithium-ion batteries recycling process – Google Patents](#)
- xiii [Nickel and cobalt recycling from lithium-ion batteries by electrochemical processes – ScienceDirect](#)
- xiv [Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique – ScienceDirect](#)

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia procesu odzysku kobaltu, niklu i tlenku manganu(IV) z elektrolitów otrzymanych w wyniku ługowania odzyskanej ze zużytych baterii litowo-jonowych czarnej masy, **znamienny tym**, że realizuje się go za pomocą następujących procesów elektrochemicznych:
  - procesu elektrowydzielania kobaltu (Co) i opcjonalnie miedzi (Cu) na katodzie oraz dwutlenku manganu (MnO<sub>2</sub>) na anodzie, metodą potencjodynamiczną, w następujących warunkach prądowo-napięciowych: zakres cyklicznych liniowych zmian potencjału wanny elektrolitycznej maksymalnie od 2,7 V do 3,3 V względem anody ze stali kwasoodpornej lub komercyjnej anody ołowianej stopowej oraz z szybkością liniowej zmiany potencjału od 13 mV/s do 0,2 V/s;
  - procesu elektrowydzielania niklu (Ni) w postaci litej katody i/lub proszków o zawartości powyżej 82% niklu po uprzednim elektrowydzieleniu kobaltu i opcjonalnie miedzi (Cu) z elektrolitu do stężenia jonów kobaltu w roztworze poniżej 0,6 g/dm<sup>3</sup>, za pomocą metody galwanostaticznej, z zastosowaniem katodowej gęstości prądowej 250 A/m<sup>2</sup>;
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że procesy elektrowydzielania prowadzone są w temperaturze pokojowej od 25°C lub w podwyższonej temperaturze do 55°C.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że w procesie elektrowydzielania stosuje się anodę ze stopu ołowiu, lub elektrodę typu MMO na bazie tytanu i tlenku irydu.
4. Sposób według zastrz. 1 lub 2 lub 3, **znamienny tym**, że proces elektrowydzielania prowadzi się stosując katodę ze stali kwasoodpornej lub aluminium.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie elektrowydzielania kobaltu (Co) z elektrolitów otrzymanych w wyniku ługowania odzyskanej ze zużytej baterii litowo-jonowej czarnej masy, otrzymuje się na katodzie kobalt (Co) o czystości komercyjnej >99,3% wag. w postaci litej katody i/lub proszków oraz na anodzie dwutlenek manganu (MnO<sub>2</sub>) w postaci proszku o czystości powyżej 90%.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwory otrzymane po wydzieleniu wszystkich wartościowych składników: elektrowydzieleniu kobaltu (Co) i niklu (Ni) (na katodzie) oraz dwutlenku manganu (MnO<sub>2</sub>) (na anodzie) oraz strąceniu soli lub wodorotlenków litu są zawracane do procesu ługowania czarnej masy.

**Rysunek**

Fig. 1