

*Potentiodynamic copper electrowinning.
Laboratory and pilot scale tests*

Potencjodynamiczne elektrowydzielanie miedzi. Badania w skali laboratoryjnej i pilotowej

DOI: 10.15199/62.2024.1.12

Cu was separated from the solns. obtained after acid leaching of lithium-ion battery masses in the process of potentiodynamic electro-winning, carried out for various electrolyte compns. and main process parameters such as the range and linear rate of potential change. The optimal conditions for potentiodynamic decopperization of electrolytes detd. on a laboratory scale were compared with the process carried out on a pilot scale, in an electrochem. installation reproducing the conditions of a com. process in key aspects (type and size of electrodes, temp.). Cu can be removed from the electrolyte to levels below 20 ppm. The cathode Cu obtained in the process with a purity of over 98,5% can be in the form of a solid, foil or powders.

Keywords: copper electrowinning, potentiodynamic copper electro-winning, copper electrometallurgy, recycling of lithium-ion batteries

W rozwijających się i wdrażanych obecnie technologiach recyklingu zużytych i/lub odpadowych ogniw litowo-jonowych (Li-ion, LIBs) coraz częściej dąży się do uzyskania produktów handlowych o jak najszerszym zastosowaniu w różnych gałęziach przemysłu, włączając w to możliwość wykorzystania odzyskiwanych materiałów do ponownej produkcji nowych baterii¹⁻³). Otrzymywanie w procesie recyklingu baterii i innych surowców wtórnych, produktów metalicznej miedzi, kobaltu i niklu o bardzo wysokiej czystości, determinuje zastosowanie innowacyjnych metod spełniających coraz bardziej wymagające kryteria środowiskowe i ekonomiczne⁴⁻⁸). Elektrowydzielanie metali jest wg autorów pracy⁹) jedną z najczęściej stosowanych

Przedstawiono wyniki badań w skali laboratoryjnej i pilotowej innowacyjnego procesu potencjodynamicznego odmiedziowania roztworów otrzymanych w wyniku kwaśnego redukcyjnego ługowania mas bateryjnych litowo-jonowych. Określone w skali laboratoryjnej optymalne warunki potencjodynamicznego odmiedziowania elektrolitów porównano z procesem prowadzonym w skali pilotowej, w instalacji elektrochemicznej odtwarzającej w kluczowych aspektach warunki procesu komercyjnego (typ i rozmiar elektrod, temperatura). Roztwory po ługowaniu mogą być odmiedziowane do poziomu poniżej 20 ppm miedzi. Otrzymana w procesie miedź katodowa może mieć postać litej katody, folii lub proszków (albo nanoproszków). Uzyskane wyniki wskazują, że opracowana metoda potencjodynamicznego elektrowydzielania miedzi ma realny potencjał zastosowania komercyjnego, zwłaszcza w procesach odzyskiwania metalicznej miedzi z surowców wtórnych.

Słowa kluczowe: elektrowydzielanie miedzi, potencjodynamiczne elektrowydzielanie miedzi, elektrometallurgia miedzi, recykling baterii litowo-jonowych

metod recyklingu metali, w tym miedzi. Jako główne zalety zastosowania metod elektrochemicznych wymienia się małe obciążenie środowiskowe, zwłaszcza w przypadku zastosowania odnawialnych źródeł energii elektrycznej oraz niewielkie lub bardzo ograniczone zastosowanie odczynników chemicznych. Jak powszechnie wiadomo, procesy elektrochemiczne można prowadzić w skali przemysłowej najczęściej w roztworach wodnych, w niskich temperaturach i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Według Schlesinger i współpr.¹⁰) elektrowydzielanie miedzi prowadzi się w przemyśle dla zawartości głównych składników w elektrolicie kwasu siarkowego(VI) 150–190 g/L, jonów miedzi 45–55 g/L, w temp. 45–55°C

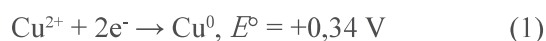


Dr hab. inż. Przemysław ŁOŚ (ORCID: 0000-0001-8759-0266) w roku 1981 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Jest kierownikiem prac B+R w Elemental Strategic Metals Sp. z o.o.

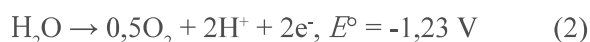


Mgr inż. Adrian ŁABUZ w roku 2016 ukończył studia na kierunku metalurgia, a w 2020 r. na kierunku zarządzanie i inżynieria produkcji na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej. Od początku kariery zawodowej jest związany z przemysłem metali nieżelaznych, w szczególności w hydrometalurgicznych procesach wytwarzania metali z surowców pierwotnych i wtórnych. W 2022 r. dołączył do Elemental Strategic Metals, gdzie obecnie pełni funkcję kierownika Wydziału Recyklingu LIBs.

i w warunkach galwanostatycznych, czyli kontroli prądu, stosując najczęściej stały prąd i katodowe gęstości prądowe w zakresie 230–400 A/m². W tych warunkach potencjał wanny elektrolitycznej zmienia się w zakresie 1,8–2,15 V. Zużycie energii w przemysłowym procesie elektrowydzielania miedzi wynosi 1800–2500 kWh/t, przy wydajności prądowej 89–95%. W czasie procesu elektrowydzielania miedzi na katodzie stalowej zachodzi reakcja (1):



a na stopowej ołowianej anodzie zachodzi reakcja wydzielania tlenu (2):



czyli reakcję sumaryczną procesu elektrowydzielania miedzi opisuje reakcja (3):



Jak wynika z reakcji (1)–(3), produktami elektrowydzielania są na katodzie miedź o wysokiej czystości, a na anodzie tlen oraz kwas siarkowy(VI). Według Luchcińskiej i współpracowników⁹⁾ głównymi kierunkami rozwojowymi procesu elektrowydzielania miedzi powinna być poprawa efektywności energetycznej przy zachowaniu wysokiej czystości otrzymanej miedzi katodowej, nawet przy stosowaniu względnie wysokich katodowych gęstości prądu. Te cele rozwojowej metody mogą zostać osiągnięte w wyniku zastosowania np. anod tytanowych typu MMO pokrytych tlenkami metali szlachetnych, np. irydu, w wyniku czego obniża się nadpotencjał reakcji wydzielania tlenu, i elektrolizy z zastosowaniem pulsów zmiennoprądowych, a także utrzymując właściwą kontrolę wszystkich istotnych parametrów procesu. Proces selektywnego elektrowydzielania czystej miedzi z roztworów po kwaśnym redukcijnym ługowaniu mas bateryjnych może być wdrożony w skali przemysłowej z wykorzystaniem instalacji, które są już od kilkudziesięciu lat eksploatowane w elektrometalurgii tego metalu. Choć składy ilościowe i jakościowe elektrolitów stosowanych obecnie w procesach komercyjnego elektrowydzielania miedzi, jak i elektrolitu otrzymanego w wyniku ługowania odpadów ogniwi Li-ion różnią się między sobą, to w obu przypadkach są to (najczęściej)

elektrolity kwaśne siarczanowe. W szczególności stężenie jonów miedzi w elektrolicie otrzymanym w wyniku procesu kwaśnego ługowania masy bateryjnej jest dużo mniejsze niż w procesie przemysłowego elektrowydzielania miedzi. W celu prowadzenia efektywnego technologicznie i ekonomicznie procesu odzysku miedzi z elektrolitów odpadowych oraz elektrolitu z procesu kwaśnego ługowania mas bateryjnych prowadzi się badania innowacyjnych metod elektrometalurgicznych wychodzących poza najczęściej obecnie stosowaną elektrolizę galwanostatyczną. Wiele publikacji dotyczy np. metody elektrolizy ze stałym potencjałem, która jest też czasem nazywana elektrolizą z kontrolowanym potencjałem (PCE). W tego typu elektrolizie utrzymuje się na wannie elektrolitycznej lub/i na katodzie stały potencjał albo przykładają się pulsy o stałym potencjale i zmiennym czasie trwania. Takie pulsy potencjałowe mają na wykresach czas-potencjał kształt prostokątny. Wyniki badań elektrolizy ze stałym potencjałem do elektrowydzielania miedzi zostały przedstawione w licznych publikacjach i patentach^{11, 12)}. Przykładowo Luchcińska i współpracownicy⁹⁾ przedstawili wyniki prac badawczych elektrowydzielania miedzi z odpadów alkalicznej kąpieli galwanicznej. W patencie¹³⁾ przedstawiono metodę odzysku metalu w postaci proszków i nanoproszków miedzi z elektrolitów odpadowych, zwłaszcza z przemysłu miedziowego. W innych patentach metoda ta została wykorzystana do oczyszczania z metali ciężkich kwasu fosforowego stosowanego do produkcji nawozów sztucznych¹⁴⁾ lub do separacji jonów cynku i miedzi w rafinacji po ekstrakcji rozpuszczalnikowej roztworu z ługowania rudy miedzi¹⁵⁾.

Podsumowując stan wiedzy dotyczący zastosowania elektrowydzielania metalicznej miedzi w różnych procesach przemysłowych, w tym w procesie hydrometalurgicznego recyklingu zużytych i/lub odpadowych baterii i akumulatorów litowo-jonowych, można stwierdzić, że najczęściej stosuje się elektrolizę ze stałym prądem lub stałym potencjałem.

Celem pracy było zbadanie potencjodynamicznego elektrowydzielania miedzi z roztworów uzyskanych po kwaśnym ługowaniu mas bateryjnych. Metody potencjodynamiczne są bardzo dobrze znane w elektrochemii od kilkudziesięciu lat, ponieważ są jednymi z najczęściej



Dr inż. Agnieszka SOBIANOWSKA-TUREK (ORCID: 0000-0003-2154-8609) w roku 2005 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. W 2009 r. uzyskała stopień doktora na Wydziale Inżynierii Środowiska tej samej uczelni. W 2014 r. ukończyła studia podyplomowe w Wyższej Szkole Bankowej we Wrocławiu i uzyskała uprawnienia zawodowe jako kierownik projektów badawczo-rozwojowych. Od lutego 2008 r. pracuje na Politechnice Wrocławskiej, obecnie na stanowisku adiunkta w Katedrze Inżynierii Ochrony Środowiska na Wydziale Inżynierii Środowiska. Jednocześnie od października 2021 r. pracuje w firmie Elemental Strategic Metals Sp. z o.o., gdzie pełni funkcję kierownika badań nad technologią recyklingu LIBs. Specjalność – metalurgia chemiczna i korozja

materiałów, inżynieria środowiska.

*** Adres do korespondencji:**

Elemental Strategic Metals Sp. z o.o., ul. Traugutta 42a, 05-825 Grodzisk Mazowiecki, tel.: +48 511-689-951, e-mail: a.sobianowska-turek@elementalsm.pl



Dr hab. inż. Agnieszka FORNALCZYK (ORCID: 0000-0002-2149-1422) ukończyła studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej, Metalurgii, Transportu i Zarządzania Politechniki Wrocławskiej. W 2003 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych, a w 2017 r. stopień doktora habilitowanego na tej samej uczelni. Była kierownikiem zespołu badawczego oraz jest współautorką patentu dotyczącego nowej metody odzyskiwania platyny ze zużytych katalizatorów samochodowych. Specjalność – piro- i hydrometalurgia, a także zastosowanie tych procesów do odzysku/recyklingu metali nieżelaznych i szlachetnych.

stosowanych metod w badaniach kinetyki i mechanizmu procesów elektrodowych oraz w elektroanalizie^{16, 17}).

Część doświadczalna

Materiał badawczy

Do badań nad nową metodą rozdziału i/lub selektywnego odzysku Cu w formie metalicznej wykorzystano roztwory elektrolitów przemysłowych zawierające jony miedzi, niklu i kobaltu oraz innych metali, otrzymane w procesie hydrometalurgicznej przeróbki strumienia zużytych i/lub odpadów chemicznych źródeł energii litowo-jonowych (ogniw Li-ion) różnego rodzaju i typu. Roztwory elektrolitów zawierające jony metali otrzymane zostały w wyniku kwaśnego redukcyjnego ługowania mas bateryjnych uzyskanych po ich przerobie mechanicznym z wykorzystaniem kwasu siarkowego(VI) i perhydrolu ($H_2SO_4 + H_2O_2$) zgodnie z parametrami określonymi w zgłoszeniu patentowym¹⁸). Składy chemiczne ilościowo-jakościowe roztworów badawczych przedstawione zostały każdorazowo przy opisach wyników badań.

Metodyka badań

Wszystkie prace badawcze wykonano, wykorzystując dwa różne układy badawcze przystosowane do skali laboratoryjnej i pilotowej, znajdujące się w Laboratorium Badawczo-Rozwojowym firmy Elemental Sp. z o.o w Sosnowcu. W pracy przedstawiono więc dyskusję wyników konkretnych, reprezentatywnych procesów elektrolizy wybranych z dużych serii pomiarowych realizowanych w skali laboratoryjnej i pilotowej.

Badanie próbek osadów katodowych wykonano w Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie metodą skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej ze spektrometrią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM/EDS), za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM-6490 LV firmy JEOL. Próbki osadu katodowego poddano także analizie

metodą XRD z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku MiniFlex 600.

Badania w skali laboratoryjnej prowadzono w naczyniu elektrochemicznym o objętości 200 mL z zastosowaniem katody/elektrody wskaźnikowej z blachy stalowej o powierzchni ok. 4 cm² oraz elektrody odniesienia (anody) w postaci blaszki stalowej tego samego typu co katoda o powierzchni ok. 30 cm² i grubości powyżej 0,3 mm. Naczynie wypełnione było elektrolitem, otrzymanym w wyniku ługowania kwaśnego, z dodatkiem H₂O₂ (jako reduktora), masy bateryjnej odzyskanej ze zużytych ogniw litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook. Badania analityczne przeprowadzono metodą ICP-OES z wykorzystaniem aparatu ICP-OES 5800 Agilent. Procesy elektrochemiczne prowadzono w skali laboratoryjnej za pomocą galwanostatu/potencjostatu typu Autolab: Metrohm VIONIC (powered by INTELLO – oprogramowanie), z możliwością programowania procesu elektrolizy. Procesy elektrolizy potencjodynamicznej w skali laboratoryjnej prowadzono w szerokim zakresie parametrów. Wyniki badań omówiono dla konkretnego i reprezentatywnego procesu prowadzonego w temp. 25°C, ze zmianą potencjału w zakresie od -1,3 do -1,5 V i ponownie do -1,3 V, z szybkością zmiany potencjału 100 mV/s. Czas elektrolizy wynosił 4 h, a powierzchnia (geometryczna) katody: 1,2 × 1,7 cm.

Badania w skali pilotowej przeprowadzono w instalacji zbudowanej przez Elektro-Tech Gawlik Staśkowiak Sp. j. z Dzierżoniowa (rys. 1). Zastosowano wannę elektrolityczną o objętości ok. 1,8 m³, w której umieszczona została elektro-

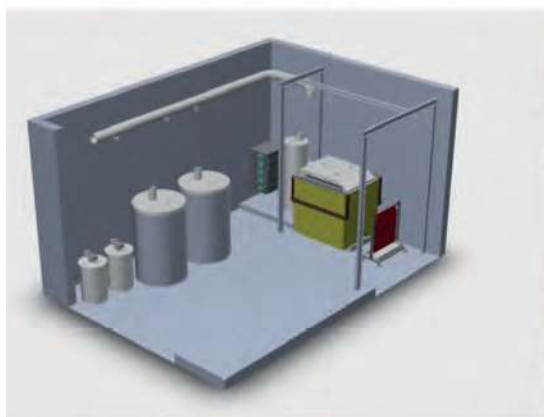


Fig. 1. An industrial research stand for testing the electrowinning of metals from the solution after acid reductive leaching of battery mass from lithium-ion cells



Rys. 1. Pilotowe stanowisko badawcze do testów elektrowydzielania metali z roztworu po kwaśnym redukcyjnym ługowaniu masy bateryjnej pochodzącej z ogniw litowo-jonowych



Mgr Michał ZYGMUNT w roku 1997 ukończył studia prawnicze na Uniwersytecie Jagiellońskim i aplikację radcy prawnego. Ukończył także studia podyplomowe z zakresu technologii produkcji szkła na AGH w Krakowie oraz Executive International MBA w Krakowskiej Szkole Biznesu przy Uniwersytecie Ekonomicznym w Krakowie i St. Gallen Business School (Szwajcaria). Od 2017 r. jest wiceprezesem zarządu firmy Elemental Holding SA, gdzie odpowiada za rozwój technologii, strategiczne inwestycje przemysłowe oraz rozwój segmentu biznesowego recyklingu baterii litowo-jonowych i metali bateryjnych. Zarządza dużymi, skomplikowanymi projektami inwestycyjnymi o dużym potencjale badawczo-rozwojowym.



Mgr inż. Michał JANOSZ (ORCID: 0009-0001-9224-4605) ukończył studia magisterskie na Wydziale Zarządzania oraz studia inżynierskie na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Informatyki Politechniki Częstochowskiej. Ukończył także studia podyplomowe z zakresu zarządzania projektami i kontrolingu w Akademii Ekonomicznej w Katowicach oraz International MBA w St. Gallen Business School (Szwajcaria). Jest wiceprezesem zarządu firmy Elemental Strategic Metals Sp. z o.o., a w przeszłości pełnił wiele specjalistycznych i zarządczych funkcji w firmach z sektora przemysłowego.

da wskaźnikowa/katoda z blachy stalowej, każda o powierzchni ok. 2 m² (jedna strona 1 m²) i grubości 1,64 mm oraz trzy elektrody odniesienia/anody w postaci komercyjnej elektrody ołowianej stopowej o grubości ponad 5 mm i o powierzchni ok. 2 m² (jedna strona 1 m²). Za pomocą szyn miedzianych elektrody były podłączone do prostownika sterowanego elektronicznie galwanostatu/potencjostatu dostępnego komercyjnie, z możliwością programowania procesu elektrolizy. Elektroda zawieszona była pionowo pomiędzy dwiema anodami ze stopu ołowiu. Wanna elektrolityczna wypełniona była częściowo elektrolitem, tak że suma powierzchni pracujących dwóch katod wynosiła ok. 1 m². Roztwór elektrolitu otrzymano w wyniku ługowania kwaśnego z dodatkiem H₂O₂ jako reduktora, masy bateryjnej odzyskanej ze zużytych ogniw litowo-jonowych stosowanych w komputerach typu Notebook, samochodach elektrycznych i ogniwach stosowanych w telefonach komórkowych. Roztwór ten został uzupełniony roztworami z płukania masy bateryjnej po ługowaniu kwaśnym i jego pH wynosiło ok. 1,2. Skład roztworu oznaczono metodą ICP-OES z wykorzystaniem aparatu ICP-OES 5800 Agilent. Proces elektrolizy potencjodynamicznej w skali pilotowej prowadzony był w szerokim zakresie parametrów, a w wynikach pracy dyskutowany jako konkretny i reprezentatywny proces prowadzony w temp. 49–55°C, w kilku etapach liniowej zmiany potencjału przyłożonego do elektrod/wanny: od -1,4 do -1,6 V i ponownie -1,4 V (18 min); od -1,6 do -1,8 V i ponownie -1,6 V (18 min); od -1,8 do -2,0 V i ponownie -1,8 V (25 min); od -2,0 do -2,2 V i ponownie -2,0 V (90 min); szybkość zmiany potencjału dla wszystkich etapów wynosiła 100 mV/s, czas elektrolizy 151 min, powierzchnia pracująca katody 1 m², a mieszanie roztworu odbywało się poprzez przepływ elektrolitu w wannie elektrolitycznej.

Wyniki badań i ich omówienie

Skala laboratoryjna

W badaniach wykorzystano elektrolit po ługowaniu masy bateryjnej o następującym składzie: 36,6 g/dm³ Co, powyżej 10 g/dm³ H₂SO₄, 5,5 g/dm³ Li, 0,35 g/dm³ Fe, 1,22 g/dm³ Mn, 2,0 g/dm³ Cu, 4,21 g/dm³ Ni, 0,37 g/dm³ P i 0,99 g/dm³ F. W trakcie elektrolizy mierzone były zmiany prądu oraz potencjału w zależności od czasu trwania elektrolizy. Wielkość rejestrowanego prądu związana była z kinetyką procesu elektrochemicznego, a zwłaszcza zmianami stężenia

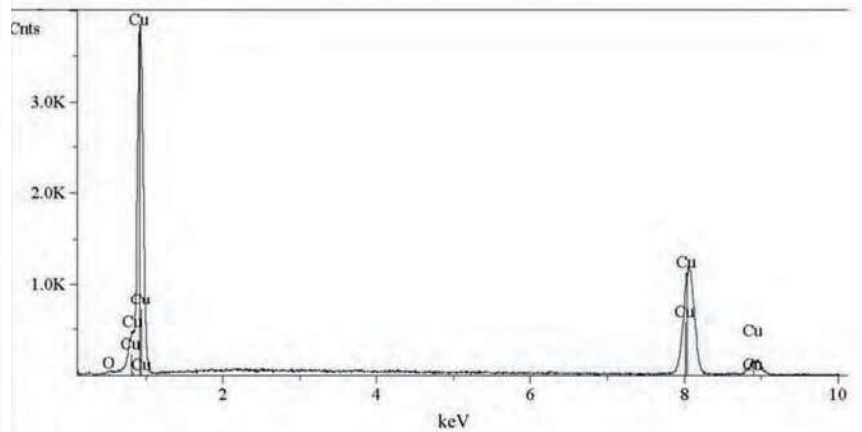
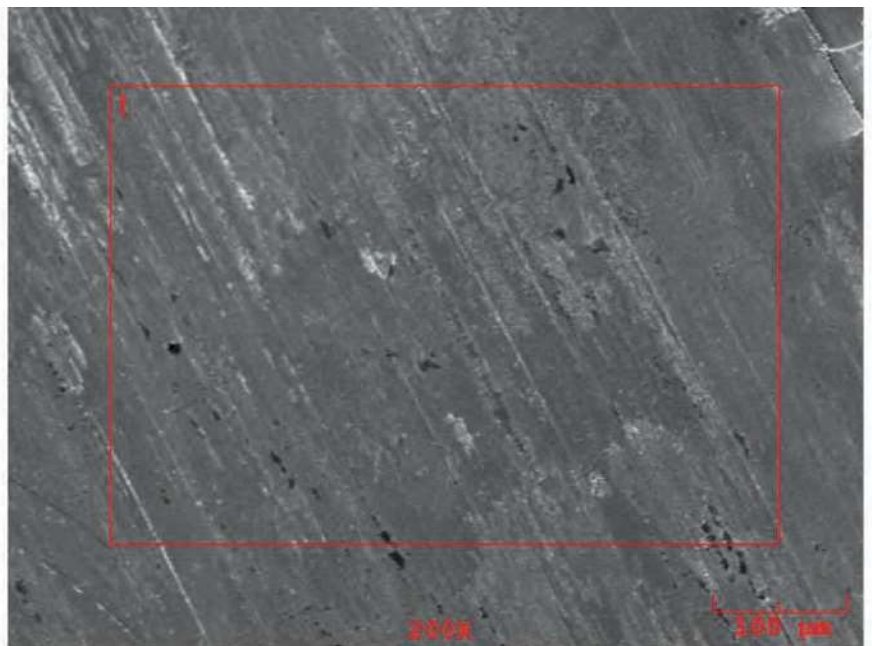


Fig. 2. SEM/EDS analysis results of a metallic copper product obtained on a laboratory scale in the process of potentiodynamic metal deposition

Rys. 2. Wyniki analizy SEM/EDS miedzi metalicznej uzyskanej w skali laboratoryjnej w procesie potencjodynamicznego osadzania metalu

jonów miedzi w roztworze oraz z wartością chwilowego potencjału, jak również szybkością zmiany potencjału w procesie. W próbkach otrzymanego osadu katodowego miedzi stwierdzono obecność tlenu (O) 0,2–1,2% i miedzi (Cu) 98,8–99,8%, w zależności od badanego miejsca próbki (rys. 2). Należy dodać, że wynik badania metodą SEM/EDS był zależny od składu powierzchniowego osadu katodowego i zanieczyszczenie tlenem wynikało z powierzchniowego utlenienia powierzchni osadzonej miedzi.

Najważniejsze parametry procesu w skali laboratoryjnej zostały określone na podstawie pomiaru masy osadzonej miedzi oraz wielkości (średniego) prądu i całkowitego ładunku elektrycznego, jaki został zużyty w procesie potencjodynamicznego osadzania metalu. Zużycie energii na 1 kg wydzielonej miedzi wyniosło powyżej 1,0 kWh/kg, a katodowa wydajność prądu wynosiła powyżej 86%. Na rys. 3 przedstawiono wykres zmiany przyłożonego potencjału w czasie, a na rys. 4 wykres zależności zarejestrowanej odpowiedzi prądowej od czasu.

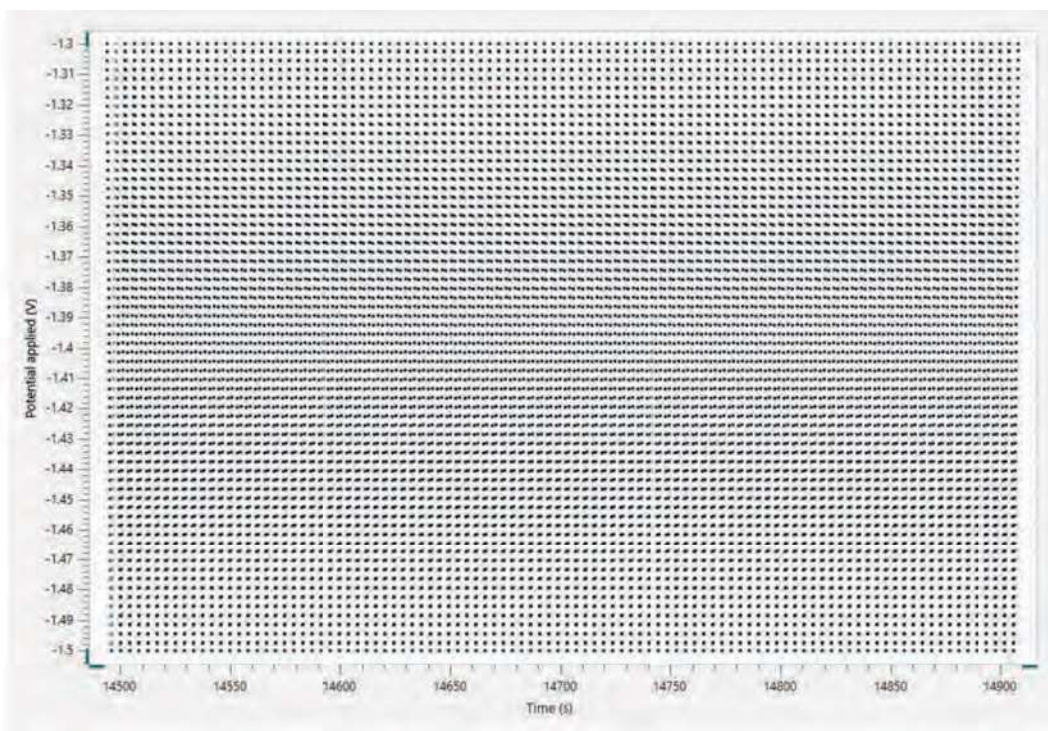


Fig. 3. Graph of potential change over time for the process of electrochemical deposition of copper on the cathode
 Rys. 3. Wykres zmiany potencjału od czasu dla procesu elektrochemicznego osadzania miedzi na katodzie

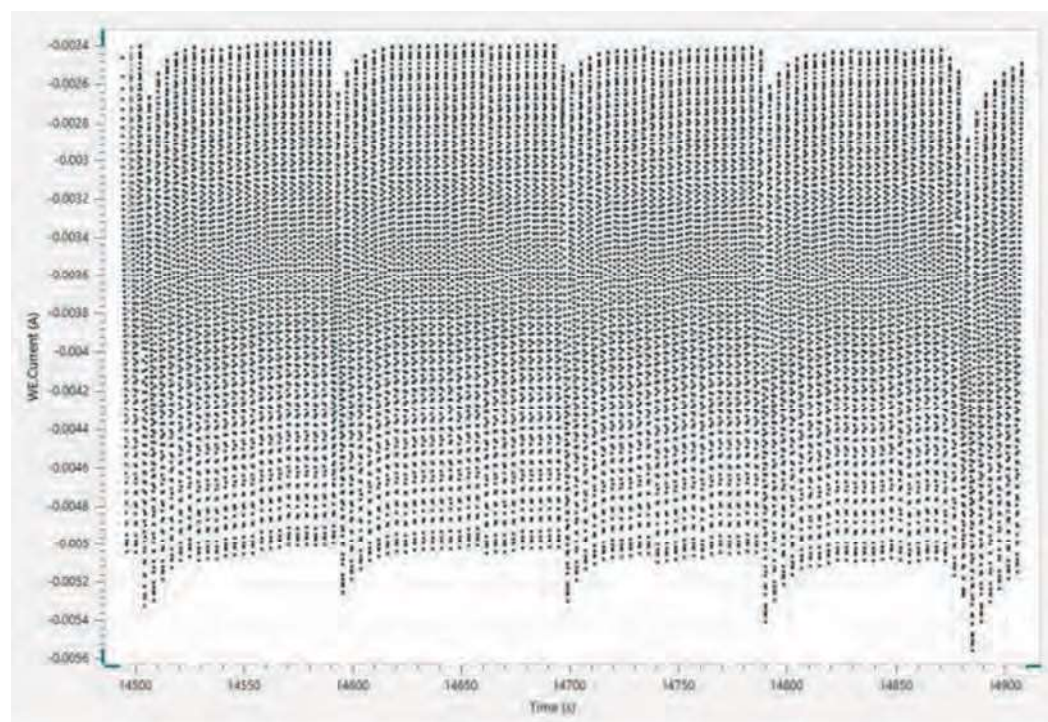


Fig. 4. Graph of the dependence of the recorded current response on the time of electrochemical deposition of copper on the cathode

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

Skala pilotowa

W badaniach wykorzystano elektrolit po ługowaniu masy bateryjnej o następującym składzie: 18,09 g/dm³ Co, powyżej 3 g/dm³ H₂SO₄, 3,67 g/dm³ Li, 2,99 g/dm³ Mn, 1,35 g/dm³ Cu, 4,59 g/dm³ Ni, 0,241 g/dm³ Fe i 0,361 g/dm³ P. W trakcie elektrolizy mierzone były zmiany prądu w zależności

Podsumowanie

Przedstawiono wyniki badań w skali laboratoryjnej i pilotowej innowacyjnego procesu potencjodynamicznego odmiedziowania roztworów otrzymanych w wyni-

od czasu trwania elektrolizy i zmiany potencjału elektrolizy. Wielkość rejestrowanego prądu związana była ze zmianami stężenia jonów miedzi w roztworze oraz z wartością potencjału w danej chwili i jego szybkością zmiany w procesie.

W próbkach otrzymanej miedzi katodowej badanej metodą XRF stwierdzono, że zawartość miedzi wynosiła 98,8%. Wyniki analizy próbek osadu katodowego metodą XRD wykazały obecność dwóch następujących faz: Cu o strukturze regularnej Fm-3m (225) i tlenku miedzi (kupryt) Cu₂O o strukturze regularnej Pn-3m. Najważniejsze parametry procesu w skali laboratoryjnej zostały określone na podstawie pomiaru masy osadzonej miedzi oraz wielkości (średniego) prądu i całkowitego ładunku elektrycznego, jaki został zużyty w procesie potencjodynamicznego osadzania metalu. Zużycie energii na 1 kg wydzielonej miedzi wynosiło 1,77 kWh, a katodowa wydajność prądowa wynosiła powyżej 98%. Uzyskane wyniki dowodzą, że w procesie odmiedziowania elektrochemicznego w warunkach zbliżonych do komercyjnych/przemysłowych, nawet przy bardzo małym stężeniu miedzi w roztworze rzędu 1,35 g/dm³ można otrzymać miedź o wysokiej czystości powyżej 98,5% i ze względnie małym zużyciem energii elektrycznej. Na rys. 5 przedstawiono produkt (metaliczną miedź) uzyskany w skali pilotowej metodą potencjodynamiczną.

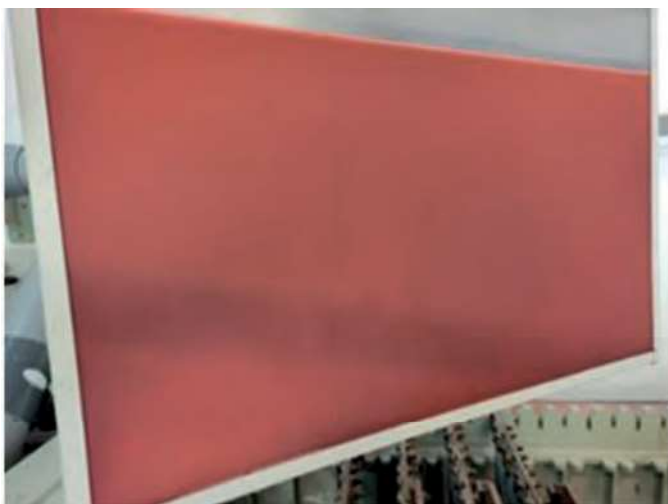


Fig. 5. The final product of pilot scale recycling, metallic copper obtained using the potentiodynamic method from the solution after acid reductive leaching of battery mass from lithium-ion cells

Rys. 5. Produkt finalny procesu recyklingu, metaliczna miedź wydzielona metodą potencjodynamiczną w skali pilotowej z roztworu po kwaśnym redukcyjnym ługowaniu masy baterijnej pochodzącej z ogniw litowo-jonowych

ku kwaśnego redukcyjnego ługowania mas bateryjnych litowo-jonowych. Miedź o wysokiej czystości może być osadzona na katodzie ze złożonych roztworów otrzymanych w wyniku ługowania mas bateryjnych powstałych z przerobu zużytych, niekompletnych i/lub odpadowych ogniw litowo-jonowych (Li-ion) dla stężeń miedzi w roztworze 0,1–60 g/dm³ i w zakresie temp. 20–65°C. Roztwory po ługowaniu mogą być odmiedziowane do poziomu poniżej 20 ppm miedzi.

Zużycie energii w potencjodynamicznym procesie elektrowydzielania miedzi wynosi (w skali pilotowej) ponad 1300 kWh/t wydzielonej miedzi; tak niskie wartości zużycia energii są uzyskiwane zwłaszcza przy zastosowaniu anod typu MMO.

Katodowe wydajności prądowe procesu wynoszą 85–98% dla stężeń miedzi w roztworze 0,1–60 g/dm³ i w zakresie temp. 20–65°C.

Szybkość i struktura elektrowydzielanej na katodzie miedzi mogą być dodatkowo kontrolowane za pomocą zmian szybkości liniowej zmiany potencjału, która stanowi parametr kinetyczny procesu.

Proces może być wdrożony w powszechnie znanej komercyjnej aparaturze/instalacji przemysłowej do elektrowydzielania miedzi.

Otrzymana w procesie miedź katodowa może mieć postać litej katody, folii lub proszków (albo nanoproszków).

Proces jest korzystny dla środowiska, ponieważ nie używa się dodatkowych toksycznych reagentów, a jedynym

produktem ubocznym jest tlen wydzielający się na anodzie. Ponadto proces odmiedziowania może być prowadzony z zastosowaniem OZE jako źródła energii elektrycznej.

Przedstawione wyniki prac badawczych stały się podstawą do przygotowania zgłoszenia patentowego „Sposób prowadzenia procesu odzysku miedzi (Cu) z roztworów elektrolitów otrzymanych w wyniku ługowania odzyskanej ze zużytych baterii litowo-jonowych czarnej masy” firmy Elemental Strategic Metals Sp. z o.o.¹⁹⁾.

Elemental Strategic Metals Sp. z o.o. realizuje projekt: „Badania, rozwój i pierwsze przemysłowe wdrożenie innowacyjnych technologii recyklingu akumulatorów Li-ion i zużytych katalizatorów z odzyskiem metali strategicznych”, obejmujący opracowanie technologii bezpiecznego, przyjaznego dla środowiska i ekonomicznego transportu, magazynowania i recyklingu akumulatorów Li-ion i innych odpadów zawierających metale strategiczne. Projekt ESM jest współfinansowany przez Unię Europejską zgodnie z decyzją KE C (2019) 8823 z dnia 9 grudnia 2019 r. w ramach naboru nr 8/1.1. 1/2020 – Szybka ścieżka – IPCEI organizowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Otrzymano: 27-11-2023

LITERATURA

- [1] G. Wei, Y. Liu, B. Jiao, N. Chang, M. Wu, G. Liu, X. Lin, X.F. Weng, J. Chen, L. Zhang, C. Zhu, G. Wang, P. Xu, J. Di, Q. Li, *Science* 2023, **26**, 107676, DOI: 10.1016/j.isci.2023.107676.
- [2] Z. Liu, G. Liu, L. Cheng, J. Gu, H. Yuan, Y. Chen, Y. Wud, *Green Energy Environ.* 2023, article in press, DOI: 10.1016/j.gee.2023.09.001.
- [3] W. Urbańska, M. Osiał, *Energies* 2020, **13**, nr 24, 6732, DOI: 10.3390/en13246732.
- [4] V.M. Leal, J.S. Ribeiro, E.L.D. Coelho, M.B.J.G. Freitas, *J. Energy Chem.* 2023, **79**, 118, DOI: 10.1016/j.jechem.2022.08.005.
- [5] K. Kim, R. Candeago, G. Rim, D. Raymond, A.-H.A. Park, X. Su, *Science* 2021, **24**, 10237, DOI: 10.1016/j.isci.2021.102374.
- [6] K. Kim, D. Raymond, R. Candeago, X. Su, *Nat. Commun.* 2021, **12**, 6554, DOI: 10.1038/s41467-021-26814-7.
- [7] X. Li, S. Liu, J. Yang, Z. He, J. Zheng, Y. Li, *Energy Stor. Mater.* 2023, **55**, 606, DOI: 10.1016/j.ensm.2022.12.022.
- [8] M.B.J.G. Freitas, E.M. Garcia, *J. Power Sources* 2007, **171**, 953.
- [9] S. Luchcińska, J. Lach, K. Wróbel, A. Łukomska, P. Łoś, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2023, **20**, 7117, DOI: 10.1007/s13762-022-04401-7.
- [10] M.E. Schlesinger, M.J. King, K.C. Sole, W.G. Davenport, *Extractive metallurgy of copper*, Elsevier Ltd., 2011, DOI: 10.1016/C2010-0-64841-3.
- [11] X. Lin, X. Wang, G. Liu, G. Zhang, *Recycling of power lithium-ion batteries. technology. Equipment and policies*, Wiley-VCH GmbH, 2023.
- [12] O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, R. Serna-Guerrero, *Batteries* 2019, **5**, nr 4, 68, DOI: 10.3390/batteries5040068.
- [13] *Pat. appl. USA* 2012/0093680 A1 (2012).
- [14] *Pat. pol.* 238274 (2019).
- [15] *Pat. WO* 245619 A1 (2020).
- [16] S. Kesavan, R.S. Brilliens, S.A. John, *Electrochim. Acta* 2014, **119**, 214, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.003.
- [17] O. Gładysz, P. Łoś, *J. Appl. Electrochem.* 2011, **41**, 713, DOI: 10.1007/s10800-011-0285-0.
- [18] *Zgł. pat. pol.* P-4240688 (2022).
- [19] *Zgł. pat. pol.* P-442384 (2022).