

# Onderzoek naar waterstofvorming bij recyclage van onedele metalen uit batterijen

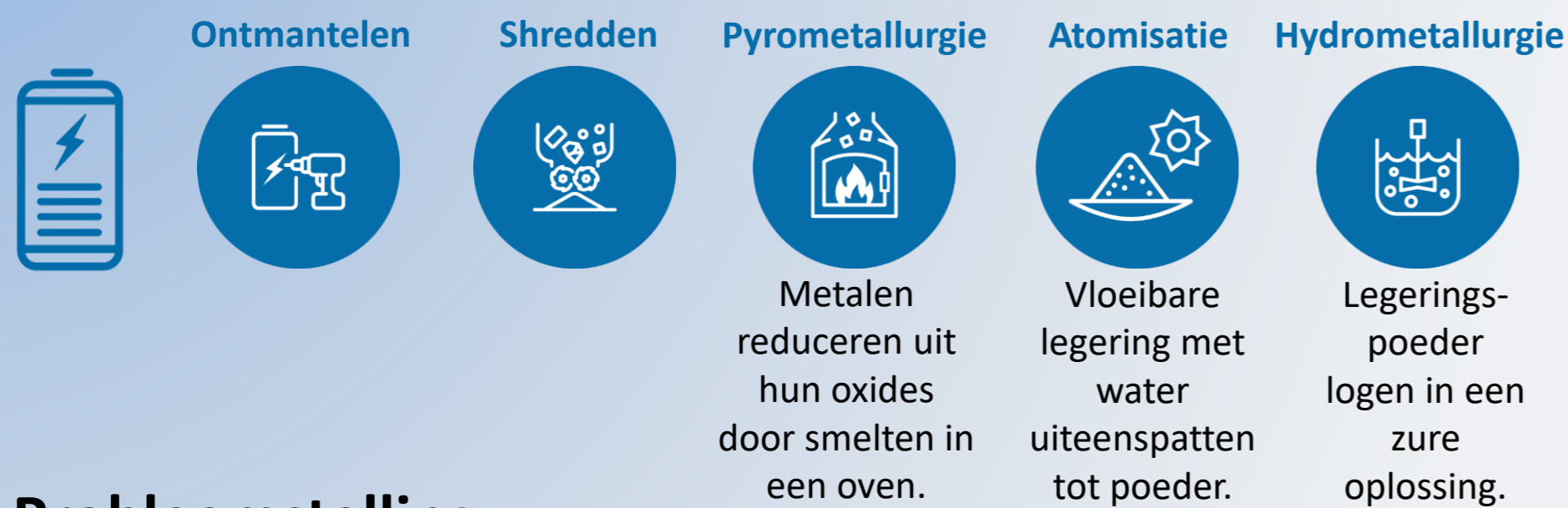
Kaat Niessen

master IW chemie

## Introductie

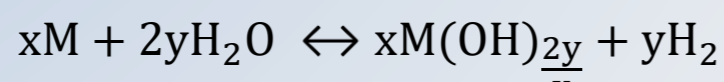
### Situering

Het recyclageproces van herlaadbare lithium-ion batterijen binnen Umicore bestaat uit [1]:



### Probleemstelling

Een onedel metaal M reageert met water (H<sub>2</sub>O) ter vorming van waterstof (H<sub>2</sub>) [2].



H<sub>2</sub> heeft [3]:

- brede explosiegrenzen in lucht;
  - een lage ontstekingsenergie;
  - een hoge energiedichtheid per massa-eenheid.
- Veiligheidsrisico's zijn: **explosie- en brandgevaar** [4].

### Doelstellingen

- Bepalen welke onedele metalen in batterijen een belangrijke rol spelen bij de totale H<sub>2</sub>-vorming in de hydrometallurgie.
- Beperken van H<sub>2</sub>-vorming door aanpassen van procesparameters en toevoegen van additieven.

## Materiaal en methode

### Opstelling

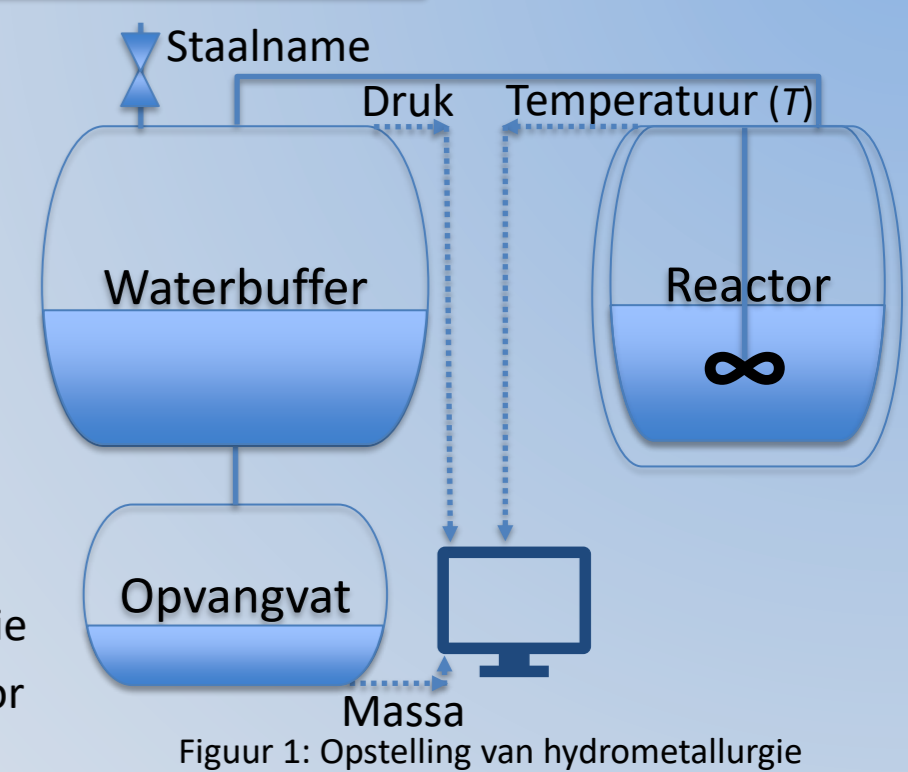
De opstelling is grafisch weergegeven in Figuur 1.

**Reactor:** 15 g metaal en 0,4 L H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>-productie

**Waterbuffer:** H<sub>2</sub> naar gasfase → druk ↑  
Volume H<sub>2</sub>O in buffer ↓ → druk ↓

**Opvangvat:** Volume H<sub>2</sub>O in vat ↑  
Massa H<sub>2</sub>O is maat voor volume H<sub>2</sub>

**Staalname:** Gasfase analyseren via gaschromatografie met thermische geleidsbaarheidsdetector



Figuur 1: Opstelling van hydrometallurgie

### Experimenten

#### Poederscreening

H<sub>2</sub>-vorming van zuivere metaalpoeders meten in milde omstandigheden om de reactiviteit te bepalen



**Parameters H<sub>2</sub>O:**  
T = 55°C  
pH = 7

#### Additiefscreening

Additieven CuSO<sub>4</sub> en Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> screenen op hun interactie met Zn

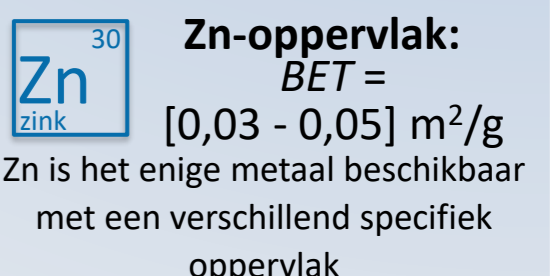


**Parameters H<sub>2</sub>O:**  
T = 55°C  
pH = 7

**Concentratie additieven:**  
C<sub>CuSO<sub>4</sub></sub> = [1,8 - 18] g/L  
C<sub>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></sub> = [1,5 - 5,0] g/L

#### Parameterstudie

Invloed van variërende procesparameters en additieven op de H<sub>2</sub>-vorming bij Zn nagaan



**Parameters H<sub>2</sub>O:**  
T = [20-90]°C  
pH = [2-7]

**Concentratie additieven:**  
C<sub>CuSO<sub>4</sub></sub> = [0 - 18] g/L  
C<sub>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></sub> = [0 - 2,5] g/L

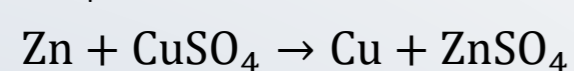
## Conclusie

### Poederscreening

- Uit Figuur 2 volgt dat:
  - Si het grootste volume H<sub>2</sub> per massa- en tijdseenheid produceert;
  - Co, Fe en Ni geen H<sub>2</sub> produceren.

### Additiefscreening

- Figuur 3 toont aan dat CuSO<sub>4</sub> de H<sub>2</sub>-vorming bij Zn verhoogt.
- Zn vormt o.i.v. CuSO<sub>4</sub> niet reactief Cu en Zn<sup>2+</sup> in ZnSO<sub>4</sub> [5].



Maar de CuSO<sub>4</sub>-oplossing is niet stabiel in H<sub>2</sub>O en wordt zuur.



Aangenomen wordt dat door het zuur milieu, de H<sub>2</sub>-vorming toeneemt.

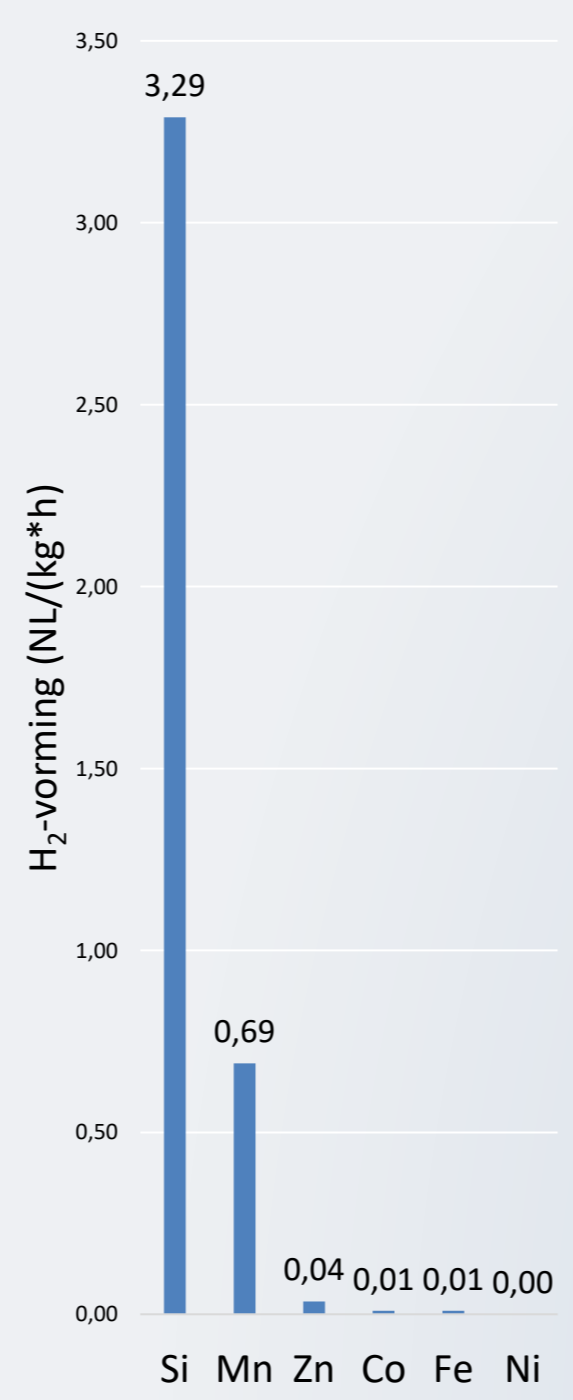
- Figuur 4 toont aan dat Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> de H<sub>2</sub>-vorming bij Zn verlaagt.
- Door de vorming van een beschermelaag rond Zn wordt contact met H<sub>2</sub>O beperkt [6].
- Tussen 1,5 en 2,5 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> is de H<sub>2</sub>-vorming het laagste.
- Vanaf 2,5 g/L Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> neemt de H<sub>2</sub>-vorming terug toe door onregelmatige bedekking van het Zn-oppervlak.

### Parameterstudie

- De optimale parameters om minder H<sub>2</sub> te vormen bij toevoegen van CuSO<sub>4</sub> zijn volgens Figuur 5:
  - pH = 7;
  - T = 20°C;
  - BET = 0,03 m<sup>2</sup>/g;
  - Concentratie CuSO<sub>4</sub> = 0 g/L.
  - Meest significante parameter.
- De optimale parameters om minder H<sub>2</sub> te vormen bij toevoegen van Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> zijn volgens Figuur 6:
  - pH = 7;
  - T = 20°C;
  - BET = 0,03 m<sup>2</sup>/g;
  - Concentratie Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> = 2,5 g/L.
  - Meest significante parameter.

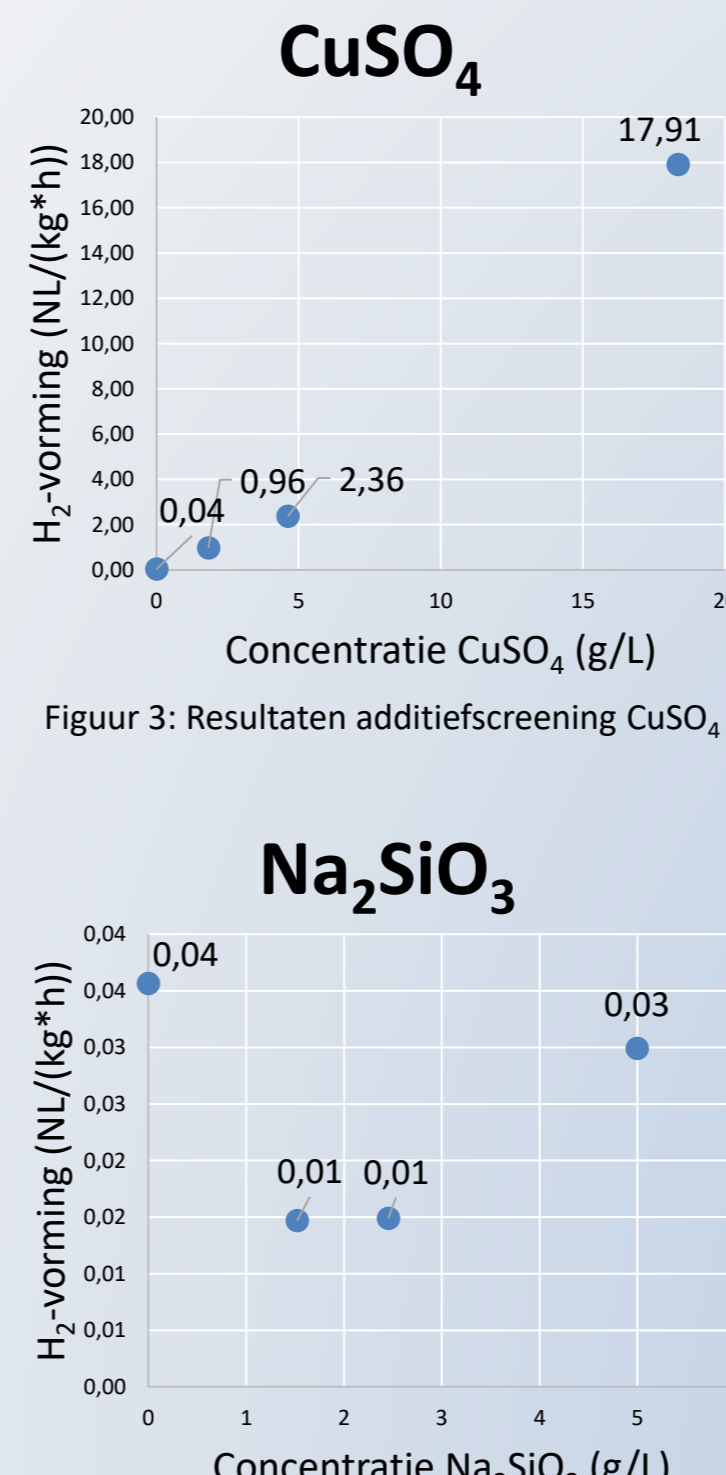


### Poederscreening



Figuur 2: Resultaten poederscreening

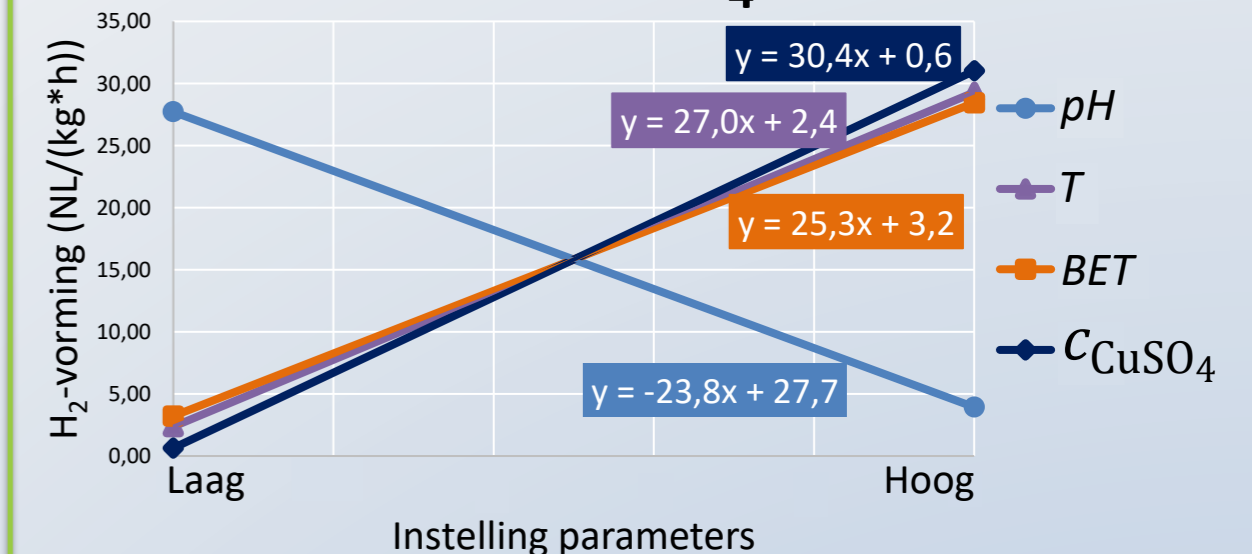
### Additiefscreening



Figuur 4: Resultaten additiefscreening Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

## Resultaten

### Parameterstudie CuSO<sub>4</sub>

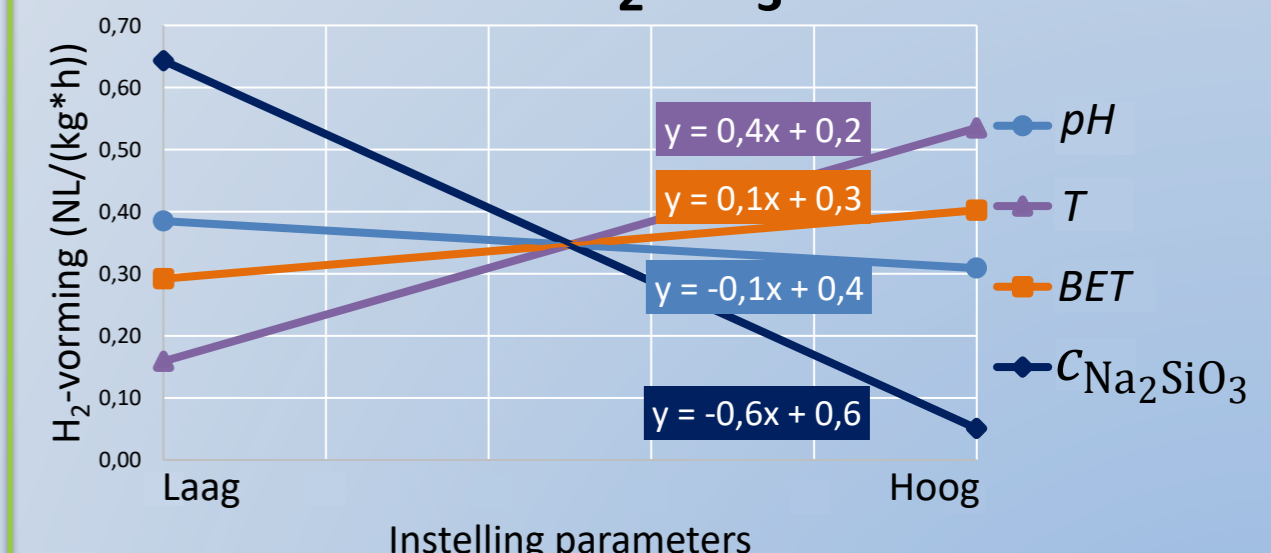


Figuur 5: Resultaten parameterstudie CuSO<sub>4</sub>

**Maximale H<sub>2</sub>-vorming = 106,60 NL/(kg\*h)**  
→ pH = 2, T = 90°C, BET = 0,05 m<sup>2</sup>/g en C<sub>CuSO<sub>4</sub></sub> = 18 g/L

**Minimale H<sub>2</sub>-vorming = 0,20 NL/(kg\*h)**  
→ pH = 7, T = 20 °C, BET = 0,03 m<sup>2</sup>/g en C<sub>CuSO<sub>4</sub></sub> = 0 g/L

### Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>



Figuur 6: Resultaten parameterstudie Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

**Maximale H<sub>2</sub>-vorming = 1,00 NL/(kg\*h)**  
→ pH = 7, T = 90°C, BET = 0,05 m<sup>2</sup>/g en C<sub>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></sub> = 0 g/L

**Minimale H<sub>2</sub>-vorming = 0,00 NL/(kg\*h)**  
→ pH = 7, T = 20 °C, BET = 0,05 m<sup>2</sup>/g en C<sub>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></sub> = 2,5 g/L

→ pH = 2, T = 20 °C, BET = 0,03 m<sup>2</sup>/g en C<sub>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></sub> = 2,5 g/L

Promotoren / Begeleiders

Intern (KU Leuven): Prof. dr. ir. Leen Braeken

Extern (Umicore): ing. Stijn Van Hoof  
dr. ir. Tim Van Rompaey  
ing. Jos Denissen

[1] G. Van Hoof, B. Robertz en B. Verrecht, „Towards Sustainable Battery Recycling: A Carbon Footprint Comparison between Pyrometallurgical and Hydrometallurgical Battery Recycling Flowsheets,” *Metals*, vol. 13, nr. 12, p. 1915, 2023.

[2] Y. Tan, H. Yang, J. Cheng, J. Hu, G. Tian en X. Yu, „Preparation of hydrogen from metals and water without CO<sub>2</sub> emissions,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, nr. 90, pp. 38134-38154, 2022.

[3] F. Yang et al., „Review on hydrogen safety issues: Incident statistics, hydrogen diffusion, and detonation process,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, nr. 61, pp. 31467-31488, 2021.

[4] R. Zalosh, „Unusual hydrogen explosions due to unanticipated metal-water reactions,” *Process Safety Progress*, vol. 41, nr. 1, pp. 120-127, 2022.

[5] V. Shmelev, V. Nikolaev, J. H. Lee en C. Yim, „Hydrogen production by reaction of aluminum with water,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 38, pp. 16664-16673, 2016.

[6] X. Zheng, K. Xu, Y. Wang en Q. Wang, „Hydrogen inhibition method for preventing hydrogen explosion accident in wet dust removal systems,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 31, pp. 17195-17201, 2019.