

SÚČASNÉ TRENDY V RECYKLÁCIÍ LÍTIOVÝCH BATÉRIÍ A AKUMULÁTOROV

Petrániková M., Miškuřová A., Havlík T., Oráč D.
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Centrum spracovania odpadov,
Katedra neželezných kovov a spracovanie odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko
e-mail: martina.petranikova@tuke.sk, www.censo.sk

PRESENT STATUST IN RECYCLING OF LITHIUM CONTAINING BATTERIES

Petrániková M., Miškuřová A., Havlík T., Oráč D.
Technical University of Košice, Faculty of Metallurgy, Centre of Waste Processing, Department
of Non-Ferrous Metals and Waste Treatment, Letna 9, 042 00 Košice, Slovakia
e-mail: martina.petranikova@tuke.sk, www.censo.sk

ABSTRAKT

So stúpajúcou spotrebou mobilných telefónov, prenosných počítačov, fotoaparátov, kamier a iných elektronických zariadení narastá aj dopyt po vyššej kapacite, menšej veľkosti, nižšej hmotnosti batérií a akumulátorov. Lítiové akumulátory majú oproti ostatným elektrickým článkom aj tieto výhody a preto ich podiel na svetovom trhu narastá.

Pri recyklácii lítiových batérií a akumulátorov (LIB) je primárnym cieľom získavanie kobaltu a lítia, pretože cena kobaltu v porovnaní s inými kovmi je vysoká a lítium je nevyhnutný v mnohých priemyselných aplikáciách. Kvôli výrobe LIB vzrástla cena lítia z 300 US\$ na 3000 US\$ za tonu [1].

Recyklácia primárnych LIB bola sústredená v Japonsku a Severnej Amerike. V súčasnosti sa primárne aj sekundárne LIB recyklujú už aj v Európe. Nakladanie a spracovanie batérií v Európskej únii sa riadi smernicou Európskeho parlamentu a rady číslo 2006/66/EU.

ABSTRACT

The demand for higher capacity, lower size and lower weight of batteries and accumulators still increases with increasing amount of new cell phones, laptops, cameras, video-cameras and other electronic equipment. Lithium batteries and accumulators (LIB) have these advantages so their share on the world market increases too. Recycling of spent lithium batteries and accumulators has primary aim to obtain cobalt and lithium, because price of cobalt is much higher in the compare with price of others metals and lithium is necessary for a lot of industrial applications. Due to lithium battery and accumulators production, price of lithium has increased from 300 US\$ to 3000 US\$ per ton. Recycling of LIB was centralized in the Japan and the North America. In the present time primary and secondary LIB are recycled in the Europe too. The directive 2006/66/EU of the European parliament and the council deals with treatment of spent batteries and accumulators.

Keywords: lithium batteries and accumulators, recycling companies, recycling technologies

ÚVOD

V Európe sa ročne spotrebuje približne 8 miliárd kusov batérii a akumulátorov. V roku 2003 lítiové batérie a akumulátory predstavovali 28 % podiel na svetovom trhu s batériami. Za posledných päť rokov vzrástol predaj LIB z 8.4 % na 27.3 %, zatiaľ čo predaj Ni–Cd batérií klesol z 63.8 % na 44.4 % [2]. Na Slovensku sa v súčasnosti žiadne batérie a akumulátory nevyrábajú. Z celkového množstva dovezených batérií a akumulátorov na Slovensko v roku 2006 v množstve 341 ton tvorili články na báze Li približne jednu stotinu percenta. Na svete existuje viac ako 350 výrobcov lítiových batérií. Najväčšími producentmi sú Čína, Japonsko a Kórea.

Lítiové batérie a akumulátory sa najčastejšie používajú v elektronických zariadeniach ako mobilné telefóny, počítače, kamery, prenosné DVD, iPody, USB kľúče, ale tiež sa používajú vo vojenskej technike a v medicíne (kardiostimulátory). Tak isto treba brať do úvahy už existujúcu výrobu hybridných elektromobilov, kde sa sekundárne LIB používajú ako zdroj energie. Z environmentálneho a ekonomického hľadiska je dôležité zaoberať sa recykláciou týchto batérií pretože predstavujú cenný zdroj kovov ako Li, Mn, Co a Ni alebo ich zlúčenín.

CHARAKTERISTIKA LÍTIOVÝCH BATÉRIÍ A AKUMULÁTOROV

Základným rozdielom medzi primárnymi článkami – batériami a sekundárnymi článkami - akumulátormi s obsahom lítia je, že katóda primárnej batérie je tvorená kovovým lítium a batérie obsahujú netoxické kovy, zatiaľ čo akumulátory neobsahujú kovové lítium. Problémom je, že pri recyklácii existuje potenciálne riziko explózie pri styku kovového lítia s vodnou parou, keďže lítium redukuje vodu na vodík a kyslík. Akumulátory zase obsahujú toxické ťažké kovy ako sú Ni, Co a ďalšie nebezpečné látky. Väčšina lítium iónových systémov používa materiály typu LiXMA₂ ako kladnú elektródu a grafit ako zápornú elektródu. Niektoré katódové materiály obsahujú LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄. Li akumulátory obsahujú toxický a horľavý elektrolyt, tvorený organickou kvapalinou s rozpustenými látkami ako LiClO₄, LiBF₄ a LiPF₆. Lítiové akumulátory pozostávajú z ťažkých kovov, organických chemikálií a plastov v zastúpení 5-20 % Co, 5-10 % Ni, 5 – 7 % Li, 15 % organických chemikálií a 7 % plastov. [3] Zloženie je však rozdielne v závislosti od výrobcu. Chemické zloženie typického Li akumulátoru je udané v Tab. 1.

Tab.1 Chemické zloženie LIB

Zložka	Li akumulátor	Li gombíková batéria	Li/Mn batéria	Li-ion batéria
	hmotnostné %			
Li		3	2	3
LiCoO ₂	27.5			
Co				18
ocel/Ni	24.5			
ocel		60	50	22
Ni		1	1	
Cu /Al	14.5			
Al				5
Mn	-	18	19	
iné kovy				11

uhlík	16	2	2	13
elektrolyt	3.5			
polymér	14	3	7	
iné	-	13	19	28

Lítiové sekundárne články – akumulátory, obsahujú katódu, anódu, organický elektrolyt a separátor. Tlakové laminovanie katódy, anódy a separátora vytvára medzi nimi elektrické kontakty. Anódu tvorí medená platnička pokrytá zmesou uhlíkového grafitu, vodiča, PVDF spojiva a prísad. Podobne, katódou je hliníková platnička, pokrytá zmesou aktívneho katódového materiálu, elektrického vodiča, PVDF spojiva, a prísad. Vo väčšine komerčne ponúkaných Li akumulátorov sa ako aktívny katódový materiál zvyčajne používa LiCoO_2 pre jeho vhodné vlastnosti ako vysoká energetická hustota, ľahká výrobnosť a podobne. Na druhej strane však existujú aj niektoré nevýhodné momenty, ako vysoká cena, obmedzené zdroje kobaltu, toxicita a podobne. V lítium polymérových článkoch sa používajú ako katódy a elektrolyt zlúčeniny lítia s ďalšími kovmi.

LABORATÓRNY VÝSKUM V OBLASTI RECYKLÁCIE LÍTIOVÝCH BATÉRIÍ

Hydrometalurgické spôsoby

Tsai a Lee [4] lúhovali LIB za účelom získať Li a Co. Použité batérie (Motorola CD 928) prešli procesom vybíjania a rezania na menšie časti tak, aby došlo k oddeleniu katód a anód. Ako lúhovacie činidlá použili kyselinu sírovú, dusičnú, chlorovodíkovú, lúčavku kráľovskú, hydroxid amónny a kyselinu octovú. Výťažnosť lítia bola 96.4 % a výťažnosť kobaltu 99.7 %.

Ferreira a kol. [5] sa zaoberali separáciou kovov z použitých sekundárnych LIB pomocou lúhovania a kryštalizácie. LIB boli manuálne demontované, odobral sa plášť a časti z plastu. Oddelili sa anódy a katódy, ktoré sa po dobu 24 hodín sušili. Ako lúhovacie činidlá boli použité lúčavka kráľovská, hydroxid sodný a kyselina sírová. Lúhovaním v roztoku hydroxidu sodného sa podarilo vylúhovať Al, pričom Co a väčšina Li zostali v tuhej fáze. Výťažnosť hliníka a lítia sa zvyšovala s koncentráciou NaOH, pričom zmena teploty nemala výrazný vplyv na výťažnosť. Teplota procesu a koncentrácia kyseliny sírovej nemali výrazný vplyv na výťažnosť Co a dosiahla sa výťažnosť kobaltu 97%. Kryštalizáciou sa dosiahol produkt $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o čistote 85%.

Zhang a kol. [6] popisujú možnosť získania kovov z odpadov použitých LIB lúhovaním v H_2SO_3 , $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ a v HCl a následne možnosť separácie jednotlivých kovov pomocou kvapalinovej extrakcie. Batérie sa demontovali a odseparoval sa plášť. Anódový materiál sa najlepšie lúhoval v HCl. Účinnosť extrakcie vzrastá so znižujúcim sa pomerom pevnej ku kvapalnej fáze. V ďalšom kroku porovnávali účinnosť dvoch činidiel (D2EHPA a PC-88A) pri kvapalinovej extrakcii kobaltu z roztoku. Vyššia účinnosť sa dosiahla pomocou PC-88A (99,99% Co a 13% Li), pričom Li z roztoku je možné odstrániť sprchovaním roztokom $\text{CoCl}_2 + \text{HCl}$. Po odseparovaní kobaltu sa lítium vyžrážalo pomocou Na_2CO_3 ako Li_2CO_3 . Účinnosť zrážania bola 80%.

Castillo a kol. [7] navrhli efektívny spôsob recyklácie batérií, tak aby sa dosiahli vysoké účinnosti s minimálnymi vplyvmi na životné prostredie. Lúhovaním v kyseline dusičnej dosiahli 100% výťažnosť Li a tak isto došlo aj k prechodu Mn do roztoku, kým ostatné ióny kovov (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) do roztoku neprešli, až kým koncentrácia kyseliny nedosiahla 5 M/l.

Keďže roztok obsahoval aj ióny Fe^{3+} , úpravou pH roztoku na kyslé hodnoty sa železité ióny vyzrážali. Zvýšením pH došlo ku precipitácii Mn.

Lupi a Pasquali [8] popisujú možnosť získania Ni z odpadov LIB. Autori sa rozhodli pre elektrolýzu, avšak pred samotnou elektrolýzou je nevyhnutné z roztoku odstrániť Co, pretože by sa tiež vylučoval počas procesu. Na elektrolýzu sa použil synteticky pripravený roztok a reálny roztok, ktorý sa získal rozpustením katódového materiálu z LIB pomocou H_2SO_4 a H_2O_2 . Reálny roztok bol ešte podrobený kvapalinovej extrakcii, za účelom odseparovania Co. Pri kvapalinovej extrakcii sa použil Cyanex 272 rozpustený v petroleji s prídavkom peniča KOH. Ako anóda bola použitá hliníková mriežka a ako katóda titánová mriežka. Nastavením optimálnych podmienok prúdovej hustoty, teploty a pH sa získal práškový Ni, pričom v roztoku zostalo menej ako 100 ppm Ni.

J.Nan a kol. [9] popisujú proces získania jednotlivých kovov z LIB. Pre experimenty boli použité ploché prizmatické batérie. Pred demontážou sa batérie vybili ponorením do vody, obsahujúcej železný prach. Po vybití sa batérie zbavili oceleového plášťa. Hneď po odstránení plášťa sa batérie ponorili do alkalického roztoku, aby sa zabránilo reakcii elektrolytu s vodou a nedošlo tak k tvorbe nebezpečných látok. Lúhovanie prebiehalo v kyseline sírovej, pričom sa vylúhovalo 98% Co a Li. Na separáciu Co, Li a Cu sa použil oxalát amónny, pomocou ktorého sa oddelilo 97% Co od roztoku. Na získanie Li, Cu a zvyškového Co sa použila kvapalinová extrakcia. Po extrakcii Cu sa do roztoku pridal NaOH na vyzrážanie Fe a Al. Pre extrakciu Co sa použil 1M Cyanex 272 pri pomere O:A=1:1. Získalo sa 96% Co. Na odseparovanie Li sa použil Na_2CO_3 . Li_2CO_3 sa odfiltroval a premyl. Týmto spôsobom sa získalo 80% Li. Získaný oxalát kobaltu a uhličitan lítny bol použitý na prípravu LiCoO_2 . Celkovo sa získalo 99% Co a 80% Li.

Contestabile a kol. [10] navrhli proces, ktorý začína kryogénnym drvením batérií. Nasleduje gravitačná separácia, kde sa oddelí katódová časť (MnO_2/C na poniklovanej ocelevej mriežke) od ostatného aktívneho materiálu (lítiové anódy na propylénových separátoroch). Aktívny materiál sa ponorí do dvojfázového systému iso-butyl/voda, ktorý umožňuje pomalú oxidáciu kovového lítia. Polypropylénové separátory sa ľahko oddelia filtráciou. Následným prebublávaním CO_2 sa vyzráža takmer čistý Li_2CO_3 z roztoku, ktorý sa odfiltruje, a roztok sa potom preváraním zbavuje zvyškového CO_2 . Organické rozpúšťadlá elektrolytických solí v batériách sa prednostne rozpúšťajú v alkoholovej fáze, z ktorej sa jednoduchou destiláciou môžu oddeliť. Katódový materiál sa vylučuje koncentrovanou kyselinou sírovou. Z výluhu sa elektrolýzou získa MnO_2 .

KOMBINOVANÉ SPÔSOBY

Kombinované postupy sú vo väčšine prípadov kombináciou mechanickej predúpravy, tepelného spracovania a hydrometalurgického spôsobu získavania kovov. Lee a Ree [11] lúhovali použité lítium-ionové akumulátory za účelom extrakcie lítia a kobaltu. Batérie sa rozobrali, oddelili sa kovové plášte od vnútornej výplne. Katódový materiál sa tepelne spracoval, po čom nasledovalo drvenie a sitovanie. Po druhom tepelnom spracovaní sa materiál opäť presitoval. LiCoO_2 sa získal vyhorením uhlíka a spojív pri vysokej teplote. Katódový materiál sa mlel v guľovom mlyne a vysušil. Nasledovalo lúhovanie v kyseline dusičnej, za a bez prídavku peroxidu vodíka. Bez prídavku peroxidu bola výťažnosť 40% Co a 75% Li. Prídavkom H_2O_2 sa dosiahla 100% výťažnosť Co a Li.

Paulino a kol. [12] sa taktiež zaoberali možnosťami získavania kovov z odpadov LIB. Po odstránení oceľového plášťa sa ponechali na jednu hodinu vo vákuu. Spracovala sa zmes katód, anód a elektrolytov zmiešaná s KHSO_4 . Zmes sa následne tavia po dobu 5 hodín. Po tavení sa vzorka lúhovala vo vode. Ak roztok obsahoval Mn do roztoku sa pridal NaOH. Ak roztok obsahoval Co, pridal sa do roztoku peroxid vodíka. Roztok sa prefiltraval a zrazenina obsahujúca Mn a/alebo Co sa premyla vodou. Do filtrátu sa pridal roztok KF a došlo k precipitácii LiF, ktorý sa odfiltroval. Do zvyšného filtrátu sa pridal roztok CaSO_4 , aby sa vyzrážali fluoridové a fosforečnanové ióny. V ďalšom spôsobe spracovania použili ako predúpravu kalcináciu zmesi (katódy, anódy a elektrolyty) po dobu piatich hodín, aby došlo k odstráneniu uhlíka. Nasledovalo lúhovanie vo vode. Po odparení prebytočnej vody sa získala biela zmes, ktorá sa lúhovala v H_2SO_4 s prídavkom H_2O_2 počas dvoch hodín. Mn a Co vykryštalizovali ako sírany. Kalcinácia pred lúhovaním zvyšuje výťažnosť lítiových solí. Pred zrážaním Li pomocou HF je nutné z roztoku odstrániť Co a/alebo Mn, pretože majú tendenciu precipitovať vo forme CoF_2 alebo MnF_2 spolu s LiF, čo by mohlo komplikovať separáciu týchto kovov. Negatívny vplyv na precipitáciu Li má aj prítomnosť Al a Cu z fólií. Tento vplyv sa dá eliminovať úpravou pH, pri ktorom dôjde k vyzrážaniu týchto kovov. Pri použití druhého spôsobu sa dosiahli vyššie výťažnosti, čistejšie produkty a nízka produkcia odpadov. Na druhej strane však energetická spotreba bola oveľa vyššia ako pri prvom spôsobe.

Y. Kim a kol. [13] popisujú možnosť získania LiCoO_2 z odpadov LIBs pomocou upravárenských metód spojených čiastočne s tepelným spracovaním. Prizmatické batérie sa podrútili a po drvení sa materiál roztriedil na frakcie pomocou sitovania. Čierna hmota pozostávajúca hlavne z LiCoO_2 a grafitu sa pri triedení získala ako posledná vo frakcii pod 0.3 mm. Jej flotáciou sa získali dva produkty – LiCoO_2 a grafit. Týmto spôsobom získali 92 % LiCoO_2 vo forme prášku.

Nan a kol. [14] popisujú metódu získania jednotlivých kovov zo zmesi batérií. Ako vstupnú vzorku použili zmes lítium-ionových a nikel-metal hydridových batérií. Batérie sa demontovali demontážnym zariadením, za účelom odstránenia oceľových plášťov. Po separácii hliníkových častí, elektrolytu a následnom tepelnom spracovaní sa získal koncentrát kovov. Lúhovanie sa uskutočnilo v kyseline sírovej s prídavkom peroxidu vodíka. Kovy vzácnych zemín precipitovali vo forme síranov, keď bola extrahovaná ako CuSO_4 s prídavkom Acorga M5640. Kobalt a nikel sa získali kvapalinovou extrakciou. Experimentom sa dosiahla výťažnosť všetkých kovov viac ako 94%.

Kondaš a kol. [15] použili pre svoje experimenty batérie na báze Li/MnO₂. Batérie sa tepelne spracovali vo vákuovej peci. Nasledovalo vibračné triedenie, aby sa oddelili kovové obaly od elektródového materiálu. Pomletý materiál sa lúhoval v destilovanej vode. Po lúhovaní sa získal MnO, zatiaľ čo z roztoku, ktorý obsahoval prevažne LiCO_3 , sa odparením vody získalo 90 % LiCO_3 .

PREVÁDZKOVÉ POSTUPY RECYKLÁCIE LÍTIOVÝCH BATÉRIÍ A AKUMULÁTOROV

Recyklácia lítiových článkov bola pôvodne zameraná výhradne na zhodnotenie kobaltu. Až neskôr sa začala pozornosť venovať získavaniu menej ekonomicky zaujímavých

prvkov vrátane lítia. Dôležitým predpokladom bolo zvládnutie extrémnej reaktivity kovového lítia, čo sa obvykle riešilo spracovaním väčších článkov v kryogénnej atmosfére.

Recyklácia lítiových článkov bolo donedávna sústredená v Japonsku (5 recyklačných liniek), kde sa vyrába 65% zo svetovej produkcie lítiových článkov v Severnej Ameriky (2 recyklačné linky) z dôvodu vysokého výskytu armádnych lítiových batérií. V Európe sa uviedli do prevádzky relatívne nedávno recyklačné linky Batrec (Švajčiarsko) a S.N.A.M. (Francúzsko), neskôr Akkuser Oy (Fínsko). Odhaduje sa, že v roku 2010 by sa mohlo v Európe z recyklovať 2500 ton lítiových batérií ročne.

SPRACOVANIE PRIMÁRNYCH LÍTIOVÝCH ČLÁNKOV

Pre nebezpečenstvo výbuchu sú primárne lítiové batérie recyklované len v niekoľkých spoločnostiach, ako Toxco Inc., (Canada), BDC Inc., (USA). V Európe sú to Batrec Industrie AG (Nemecko), Citron (Francúzko), Recupyl (Francúzko).

TOXCO INC., TRAIL (BRITSKÁ KOLUMBIA, CANADA)

Prichádzajúce odpady z lítiových článkov sa uskladňujú v zásobníkoch tzv. bunkroch. Pred uskladnením sa odstraňuje zvyšková elektrická energia, pretože kovové lítium reaguje už pri izbovej teplote s vlhkosťou a/alebo kyslíkom za vzniku elementárneho vodíka. Zvyšková energia sa eliminuje kryogénnym drvením pri teplote $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$. Recyklačný proces pozostáva z nasledujúcich operácií:

Príjem a skladovanie Li- batérii:

- predbežné triedenie podľa veľkosti a typu
- kontrola neporušenosti
- odstránenie obalu
- predbežné chladenie (trvá po dobu 24 hodín podľa veľkosti článku).

Bezpečnostné kryogénna úprava

- plnenie reakčnej nádrže roztokom NaOH (prevencia vzniku kyslých plynov a vodíku)
- hrubé drvenie pri teplote $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$
- odstraňovanie vodíka a udržiavanie jeho koncentrácie pod medzou výbušnosti špeciálnym ventilačným zariadením
- zachytávanie kyslých plynov a ich neutralizácia v pračke plynov
- jemné drvenie v kladivovom mlyne

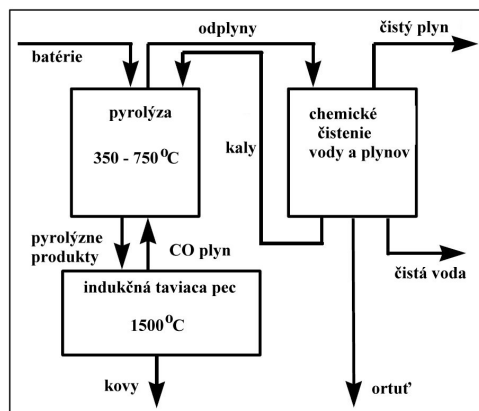
Zušľachtovanie

- separácia na hrubú a jemnú frakciu
- ferromagnetická separácia hrubej frakcie
- filtrácia jemnej frakcie (odstránenie uhlíkového kalu)
- zrážanie uhlíčitanu lítneho z prefiltrovaného roztoku (biely prášok)

Hlavným produktom celého procesu je 90 – 97 % koncentrát Li_2CO_3 , ktorý nachádza uplatnenie priamo vo výrobe batérii alebo v keramickom priemysle. Získaný kobaltový koncentrát má čistotu dokonca 99%. Ostatné kovové frakcie sú predávané do bežných kovospracujúcich zariadení. Stupeň materiálového využitia je celkom 80% [16].

BATREC INDUSTRIE AG, (VMMIS, ŠVAJČIARSKO)

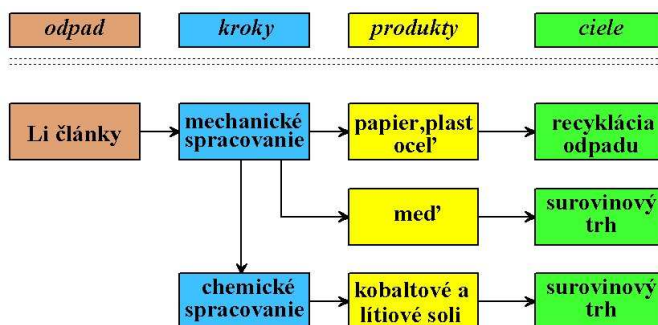
Batrec používa proces Sumitomo Technology . Princíp tohto procesu spočíva v drvení a neutralizácii vytriedených lítiových článkov v ochrannnej atmosfére, pričom dochádza k uvoľňovaniu toxického SO_2 . Základom procesu je pyrolýza a následné tavenie v indukčnej peci. Z ekonomických dôvodov tejto spoločnosti sa stal zaujímavým kovom v oblasti využitia len nikel vo forme zliatin a oceľová frakcia. Obr. 1 zobrazuje blokovú schému recyklačného procesu Batrec [17].



Obr.1 Bloková schéma recyklačného postupu Batrec

RECUPYL (FRANCÚZKO)

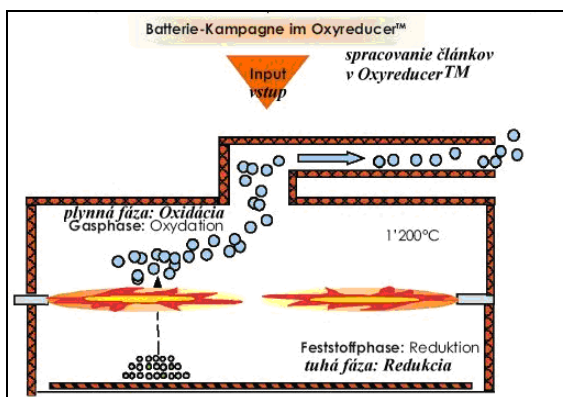
Proces pracuje pri teplote okolia a nevyžaduje vysoké teploty ani kryogenické kroky spracovania, čím sa minimalizuje spotreba energie. Ďalšou výhodou sú nízke emisie do ovzdušia a vôd. Principiálne ide o hydrometalurgický proces, pričom predspracovanie prebieha v inertnej atmosfére, aby sa eliminovali horľavé a výbušné vlastnosti lítia pri styku s kyslíkom. Procesom sa získavajú všetky zložky lítiových článkov, obsahujúce kovové obaly, elektródy, kovové oxidy a lítiové soli. Prevádzka má kapacitu spracovania 320 ton lítiových článkov ročne. Zber použitých článkov sa deje cestou partnerských organizácií Recupylu na regionálnej úrovni. Na obr. 2 je schéma tohto recyklačného postupu [18].



Obr.2 Bloková schéma recyklácie v procese Recupyl

CITRON (FRANCÚZKO)

Na recykláciu používa pyrometalurgické postupy, pomocou ktorých získajú kovy a organické zložky, využiteľné ako palivo, alebo redukčné činidlo. Kovy s nízkou teplotou vyparovania (zinok, kadmium, olovo) sa získavajú v kroku čistenia plynov. Na získanie ortuti sa používajú špeciálne pece. Na obr. 3 je zobrazený proces Oxyreducer™ spoločnosti Citron [19].



Obr.3 Proces Oxyreducer™ spoločnosti Citron

SPRACOVANIE SEKUNDÁRNYCH LÍTIOVÝCH ČLÁNKOV V PRIEMYSELNOM MERADLE

Ako už bolo spomenuté primárne batérie je nutné recyklovať pre obsah ťažkých kovov a organických látok. Na druhej strane sú cenným zdrojom Co, ktorý má vysokú cenu. Sú recyklované v spoločnosti Toxco, Batrec, Accurec (Nemecko), Falconbridge a Umicore (Belgicko), Recupyl a SNAM (Francúzko), Sony (Japonsko), Metal Metek Technology (Izrael) a AEA Technology Batteries (Veľká Británia), Akkuser (Fínsko).

ACCUREC GMBH (NEMCKO)

V spoločnosti sa triedia zmesné použité batérie a akumulátory, demontujú sa veľké a priemyselné články. Nasleduje hutnícke spracovanie triedených článkov v dávkovom režime. Používa sa tiež vákuová destilácia. Výstupom sú NiFe šrot, Co koncentrát a kadmium [3].

PROCES SONY (JAPONSKO)

Proces bol vyvinutý v Japonsku. V procese je z ekonomického hľadiska dôležitým kovom pri spracovaní lítiových batérií kobalt, ktorý tvorí katódu v lítiových batériách v podobe LiCoO_2 . Proces prebieha pri vysokých teplotách. Princíp spočíva v spekaní lítium iónových článkov v peci za účelom odstránenia elektrolytu a tým aj deaktivácie článkov. Organické zložky, lítium a fluoridy prechádzajú do plynnej fázy a sú dočisťované v práčke plynov. Čistiaci

system zabraňuje vzniku emisií. Kovonosný materiál sa podrobí lúhovaniu s cieľom získať kobalt [20].

METAL METEK TECHNOLOGY (IZRAEL)

Proces recyklácie lítiových batérií bol v Metal Metek zavedený v roku 2001. Proces je hydrometalurgický a zameriava sa na recykláciu použitých lítiových batérií pomocou kyselín. Riadením ventilácie je koncentrácia vodíka udržiavaná pod medzou výbušnosti. Plyny vznikajúce pri reakcii thionylchloridu a síry s vodou sa zneškodňujú v práčke plynov. Po lúhovaní sa plastové častice a grafit odfiltrujú a sú spaľované s využitím energie. Z procesu lúhovania sa získava výluh s obsahom rozpustných kovov, ďalej je upravovaný bežnými hydrometalurgickými postupmi. Získavané kovy sú vo forme oxidov a uhličitanov. Oxidy sa vodíkom redukujú na práškové kovy. Výsledné produkty procesu sú uhličitan lítny; zmiešaný prášok (Fe, Ni); kobaltový práškový koncentrát a energia [20].

AEA TECHNOLOGY BATTERIES (CULHAM, OXON, VEĽKÁ BRITÁNIA)

Proces pracuje pri teplote okolia. Okrem kobaltu sa za druhú najcennejšiu zložku lítiových sekundárnych batérií považuje elektrolyt obsahujúci lítiové soli. Preto sa vývoj novej technológie zameriava na separáciu lítiových solí. Technologický proces je zložený z nasledujúcich krokov:

- mechanické drvenie,
- elektrolytická extrakcia,
- rozpúšťanie elektród,
- redukcia kobaltu.

V rámci procesu sa lítiové články ukladajú v inertnom a suchom prostredí a takto sú pripravené pre mechanické drvenie. Elektródy a separátor sa ponoria do príslušného rozpúšťadla na niekoľko hodín a následne sa môže previesť lúhovanie elektrolytu pri teplote pod 80 °C, čo je teplota rozkladu lítiových solí. Po separácii výluhu a tuhého zvyšku po lúhovaní sa získa čistý elektrolyt.

Kusy batérií sa ponoria do rozpúšťadla za stáleho miešania a ohrievania na teplotu približne 50°C. Spojivo sa opäť rozpúšťa a oddeľuje elektródové časti od zvyškovej medi, hliníka, ocele a plastu. Ďalej sa separuje na základe fyzikálnych vlastností ako sú magnetizmus a hustota. Časti elektród sa odfiltrujú z roztoku, ktorý je následne skoncentrovaný a upravený pre ďalšie použitie. Tuhý zvyšok elektród s obsahom LiCoO_2 sa pred ďalším použitím musí ďalej separovať. Ďalším krokom procesu je elektrochemická redukcia. V procese však dochádza aj k tvorbe a uvoľňovaniu plynného vodíka [2].

S. N. A. M., (FRANCÚZSKO)

Jedná sa o recyklačnú linku pre priemyselné akumulátory na báze NiCd, neskôr rozšírené aj o spracovanie článkov na báze NiMH. V roku 1999 bola popri tejto recyklačnej

linke vybudovaná aj pilotná jednotka pre recykláciu lítiových článkov o kapacite 175 ton ročne pri jednosmennej prevádzke. Proces pozostáva z nasledujúcich krokov:

- tepelná deaktivácia článkov a rozklad organických zložiek,
- drvenie,
- separácia hrubých frakcií (Cu, Al, oceľ) od jemnej frakcie,
- hydrometalurgická separácia uhlíka, LiOH a oxidov Co.

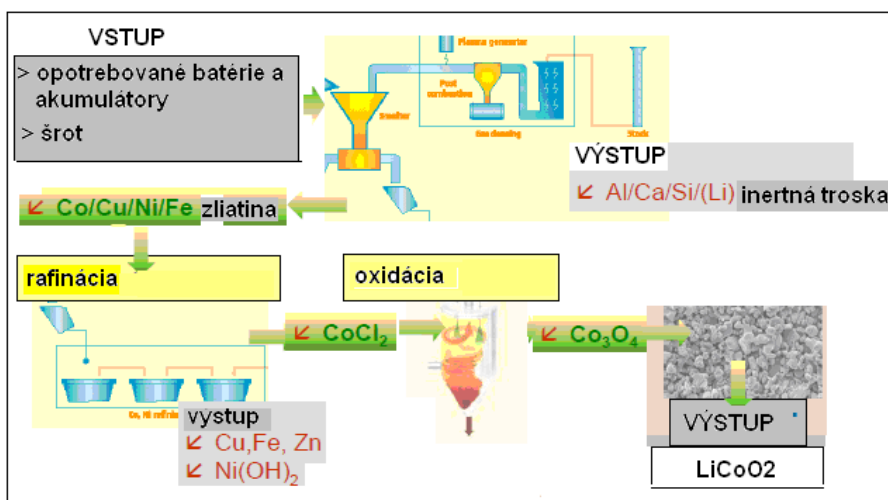
Procesom SNAM dochádza k 53 % materiálovému využitiu niektorých zložiek Li-ion článkov [21].

XSTRATA NICKEL INTERNATIONAL LTD. (BELGICKO)

Proces, ktorý používa Xstrata Nickel na recykláciu použitých Li-ion článkov je komplementárnym k existujúcemu procesu výroby primárneho niklu, kobaltu a medi. V prvom kroku sa v Kanade (Falconbridge) batérie odvážia a vsádzajú do konvertorov na primárnu výrobu Ni, Cu a Co. Zmesný kamienok sa dopravuje do Nórska, kde sa hydrometalurgicky spracuje za účelom získania jednotlivých kovov. Ročne sa takto môže recyklovať až 3000 ton batérií [22].

UMICORE (BELGICKO)

Spoločnosť používa patentovaný proces recyklácie Val'Eas[®], pracujúci v uzavretom cykle. Recyklujú sa Li-ion, Li-polymer a NiMH články. V tomto procese sa použité články priamo vsádzajú do pece bez akéhokoľvek predspracovania drvením, demontážou, kalcináciou, pyrolýzou, a pod. Plasty plnia úlohu redukovača a zdroja energie. Kovy sa roztavia a koncentrujú do zliatiny [23]. Na obr. 4 je znázornená schéma procesu.



Obr.4 Bloková schéma recyklácie v procese Umicore

ZÁVER

Súčasná recyklačná technológia lítiových batérií a akumulátorov vedú k získaniu lítia iných kovov vo forme zliatin alebo zlúčenín. Svetové zásoby lítia predstavujú 13 miliónov ton, pričom sa ročne na výrobu LIB spotrebuje až 25% svetovej produkcie lítia. Spotreba lítia pre hybridné elektromotory sa predpokladá 200 krát vyššia ako je spotreba lítia na výrobu batérií pre mobilné telefóny a 40 krát vyššia ako je spotreba lítia na výrobu batérií pre prenosné počítače [1]. Recyklácia LIB tak nabera ďalší rozmer a to vytvoriť z týchto recyklačných procesov kvalitný zdroj vstupných surovín pre výrobu nových lítiových batérií a akumulátorov. Dôležitým faktorom je aj povinnosť zvyšovať mieru recyklácie batérií a akumulátorov vyplývajúca zo smernice Európskeho parlamentu a rady číslo 2006/66/EU, ktorá je smerodajná pre európske recyklačné spoločnosti.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola realizovaná s finančnou podporou projektu APVV-20-013405 a projektu VEGA MŠ SR 1/0087/08

LITERATÚRA

- [1] Lithium Ion batteries and EVs. Dostupné na internete: < www.solonpartners.com >
- [2] Jinqi Xu: A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *Journal of power sources*, Volume 177, Issue 2, 2008, ISSN:0378-7753
- [3] BERNARDES A.M, ESPINOSA D.C.R., TENÓRIO J.A.S.: Recycling of batteries: a review of current processes and Technologies, *J. POWER SOURCES* 130, 2004, 291-298
- [4] Tsai S.L., Lee C.H.: A study on recovery of scrap lithium battery
- [5] Ferreira D.A., Prados L.M.Z., Majuste D., Mansur M.B.: Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries, *J. POWER SOURCES* 2008
- [6] Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O., Suzuki T., Ibnoue K.: Hydrometallurgical process for recovery of metal value from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy* 47, 1998, 259-271
- [7] Castillo S., Ansart F., Laberty-Robert C., Portal J.: Advances in the recovering of spent lithium battery compounds, *J. POWER SOURCES* 112, 2002, 247-254
- [8] Lupi C., Pasquali M.: Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries, *Minerals Engineering* 16, 2003, 537-542
- [9] Nan J., Han D., Zuo X.: Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction, *J. POWER SOURCES* 152, 2005, 278-284
- [10] Contestabile M., Panero S., Scrosati B.: A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process *Journal of Power Sources*, 92, 2001, 65-69
- [11] Lee Ch.K., Ree K.: Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries, *J. POWER SOURCES* 109, 2002, 17-21
- [12] Paulino J.F., Busnardo N.G., Afonso J.C.: Recovery of valuable elements from spent Li-batteries, *J. POWER SOURCES* 150, 2008, 843-849
- [13] Kim Y., Matsuda M., Shibayama A., Fujita T.: Recovery of LiCoO₂ from wasted lithium ion batteries by using mineral processing technology, *Resources processing* 51, 2004

-
- [14] Nan J., Han D., Yang M., Cui M., Hou X.: Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries, *Hydrometallurgy* 84, 2006, 75–80
- [15] Kondas J., Jandova J., Nemeckova M.: Processing of spent Li/MnO₂ batteries to obtain Li₂CO₃, *Hydrometallurgy* 84, 2006, 247–249
- [16] Lithium Battery Recycling Process. Dostupné na internete: < <http://www.toxco.com/processes.html> > [cit. 05/12/2008]
- [17] Wochele J., Ludwig Ch., Schuler A.J., Krebs A.: Optimization of the battery pyrolysis in a thermal battery recycling process
- [18] Recycling process of lithium batteries. Dostupné na internete: < <http://www.recupyl.com/117-recycling-process-lithium-batteries.html> > [cit. 10/11/2008]
- [19] Batterie-Recycling mit dem Oxyreducer™-Verfahren Dostupné na internete: <http://www.citron.ch/myUploadData/files/Batterie_Broschuere.pdf> [cit. 12/01/2009]
- [20] Kondás J., Jandová J.: Prehľad metód na recykláciu použitých batérií, *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*, 5. – 6. 4. 2006. s. 99 – 104
- [21] SNAM Recycling Operation Dostupné na internete: < <http://www.rebatt.co.uk/snam.shtml> > [cit. 04/02/2008]
- [22] Henrion P.: Recycling Li-ion batteries at Xstrata Nickel, Zborník z konferencie: 13th International Congress for battery recycling, 17-19 september 2008, Dusseldorf
- [23] Recycling of Li-ion and NiMH batteries via a unique industrial Closed Loop. Dostupné na internete: <http://www.batteryrecycling.umicore.com/download/show_valEasProcessDescription.pdf> [cit. 15/12/2008]