Recikliranje baterija

Lozina, Daniel

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Electrical Engineering, Computer Science and Information Technology Osijek / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet elektrotehnike, računarstva i informacijskih tehnologija Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:200:627098

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Electrical Engineering, Computer Science and Information Technology Osijek

zir.nsk.hr

Image not found or type unknown

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA I INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA OSIJEK

Stručni studij

RECIKLIRANJE BATERIJA

Završni rad

Daniel Lozina

Osijek, 2017.

FERIT
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA I INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA OSIJEK

Obrazac Z1S: Obrazac za imenovanje Povjerenstva za obranu završnog rada na preddiplomskom stručnom studiju

Osijek, 18.09.2017.

Odboru za završne i diplomske ispite

Imenovanje Povjerenstva za obranu završnog rada na preddiplomskom stručnom studiju

Ime i prezime studenta:	Daniel Lozina
Studij, smjer:	Preddiplomski stručni studij Elektrotehnika, smjer Elektroenergetika
Mat. br. studenta, godina upisa:	A4241, 22.07.2014.
OIB studenta:	81120996377
Mentor:	Doc.dr.sc. Tomislav Rudec
Sumentor:	Dr.sc. Goran Rozing
Sumentor iz tvrtke:	
Predsjednik Povjerenstva:	Doc.dr.sc. Alfonzo Baumgartner
Član Povjerenstva:	Dr.sc. Goran Rozing
Naslov završnog rada:	Recikliranje baterija
Znanstvena grana rada:	**Automatika (zn. polje temeljne tehničke znanosti)**
Zadatak završnog rada	Prikazati podjelu baterija, osnovne principe rada, materijalnu strukturu te podatke o količini godišnje odbačenih proizvoda. Navesti i opisati postupke recikliranja.
Prijedlog ocjene pismenog dijela ispita (završnog rada):	Vrlo dobar (4)
Kratko obrazloženje ocjene prema Kriterijima za ocjenjivanje završnih i diplomskih radova:	Primjena znanja stečenih na fakultetu: 2 bod/boda Postignuti rezultati u odnosu na složenost zadatka: 2 bod/boda Jasnoća pismenog izražavanja: 2 bod/boda Razina samostalnosti: 2 razina
Datum prijedloga ocjene mentora:	18.09.2017.

Potpis mentora za predaju konačne verzije rada u Studentsku službu pri završetku studija:	Potpis:
	Datum:

FERIT
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, RAČUNARSTVA I INFORMACIJSKIH TEHNOLOGIJA **OSIJEK**

IZJAVA O ORIGINALNOSTI RADA

Osijek, 21.09.2017.

Ime i prezime studenta:	Daniel Lozina
Studij:	Preddiplomski stručni studij Elektrotehnika, smjer Elektroenergetika
Mat. br. studenta, godina upisa:	A4241, 22.07.2014.
Ephorus podudaranje [%]:	0 %

Ovom izjavom izjavljujem da je rad pod nazivom**: Recikliranje baterija**

izrađen pod vodstvom mentora Doc.dr.sc. Tomislav Rudec

i sumentora Dr.sc. Goran Rozing

moj vlastiti rad i prema mom najboljem znanju ne sadrži prethodno objavljene ili neobjavljene pisane materijale drugih osoba, osim onih koji su izričito priznati navođenjem literature i drugih izvora informacija.
Izjavljujem da je intelektualni sadržaj navedenog rada proizvod mog vlastitog rada, osim u onom dijelu za koji mi je bila potrebna pomoć mentora, sumentora i drugih osoba, a što je izričito navedeno u radu.

Potpis studenta:

Sadržaj :

1. UVOD 1
1.1. Zadatak završnog rada 1
2. OPĆENITO O BATERIJAMA 2
2.1. „Prva baterija“ 2
2.2. Struktura elektrokemijske ćelije 3
2.3. Princip rada elektrokemijske ćelije 4
3. OSNOVNA PODJELA I VRSTE BATERIJA 7
3.1. Primarne baterije 7
3.2. Sekundarne baterije 10
4. ZAŠTO RECIKLIRATI BATERIJE 13
4.1. Količina odbačenih baterija 14
5. POSTUPAK RECIKLIRANJA BATERIJA 16
5.1. Prikupljanje dotrajalih baterija 16
5.2. Proces recikliranja olovno – kiselinskih baterija/akumulatora 17
5.3. Recikliranje baterija na bazi litija 20
6. RECIKLIRANJE BATERIJA U REPUBLICI HRVATSKOJ 24
7. ZAKLJUČAK 29
LITERATURA 31
SAŽETAK (SA KLJUČNIM RIJEČIMA) 32
ŽIVOTOPIS 33

1. UVOD

Razvojem i napretkom tehnologije podignuta je svijest o bitnom pitanju očuvanja okoliša i klimatskih promjena te je shvaćena važnost poduzimanja određenih smjernica, zakona i preporuka kako bi se očuvao održivi razvoj. Jedan od glavnih problema zaštite okoliša i ukupnog onečišćenja otpadom se pripisuje električnim i elektroničkim proizvodima jer sadrže opasne tvari i imaju štetne posljedice na okoliš. Zbog navedenih razloga ali i velike vrijednosti komponenata i materijala, u sustavu zbrinjavanja otpadnih EE-proizvoda, postoji tendencija sve većeg recikliranja takvog otpada. Također, spoznaja o konačnim zalihama neobnovljivih sirovina i potrebi racionalne potrošnje potiče se razvoj postupaka recikliranja.

Stvaranje prve baterije započeto je 1800. godine kada je Alessandro Volta izumio „Voltin elektrostatički stup“ koji se sastojao od izmjenično poredanih ploča bakra i cinka, a između ploča se nalazila krpica koja je bila natopljena u slanu vodu. Ono što je uslijedilo nakon protjecanja električne struje danas je poznato kao grana fizike pod nazivom elektrostatika. Nakon razvitka prve baterije, shvaćen je potencijal koji nudi elektrokemijska ćelija, a eksperimentiranje s različitim vrstama materijala rezultiralo je u budućnosti boljim radnim učinkom.

Potreba za skladištenjem i prijenosom električne energije se javlja iz više razloga. Prije svega zbog neizmjerne važnosti u raznim prijenosnim elektroničkim uređajima poput mobitela, prijenosnih računala a zatim i za industrijsko korištenje u viličarima i utovarivačima. Također, razvojem proizvodnje električne energije stvorila se potreba za skladištenjem energije tijekom vremena povećane proizvodnje iz obnovljivih izvora sa svrhom njezinog iskorištavanja u vrijeme kada je proizvodnja nedostupna ili smanjena, stoga se koriste i u elekroenergetskom sustavu kao mogućnost preuzimanja uloge električnog izvora i tereta. Primjena baterija se danas može vidjeti svakodnevno, a najviše se koriste u već spomenutim prijenosnim elektroničkim uređajima u cilju olakšanog kretanja i smanjenju udjela materijala koji se koriste u kabelima. Također, veliki udio baterija se upotrebljava u prijevoznim sredstvima gdje služe kao izvor električne energije.

1.1. Zadatak završnog rada

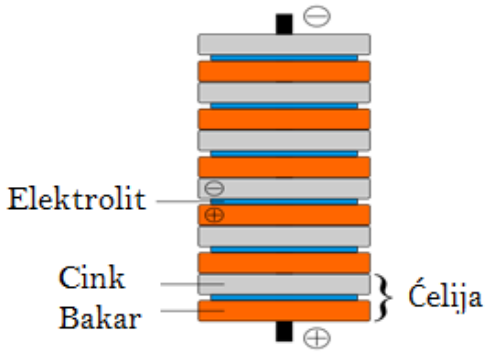
Objasniti princip rada elektrokemijske ćelije, prikazati podjelu baterija, materijalnu strukturu te podatke o količini godišnje odbačenih proizvoda. Također potrebno je opisati postupak i proces recikliranja baterija u svijetu i Republici Hrvatkoj.

2. OPĆENITO O BATERIJAMA

Baterije su postale uobičajen dio elektroopreme u različitim prijenosnim električnim i elektroničkim uređajima u svakodnevnom životu da su gotovo nevidljive. Ipak, one su izuzetan izum s dugom i zanimljivom povijesti a jednako tako i uzbudljivom budućnosti. Baterija je osnovni uređaj današnjice koji pohranjuje kemijsku energiju i pretvara ju u električnu energiju. Općenito, baterije su elektrokemijske ćelije koje svojom reakcijom stvaraju elektrone koji su zatim spremni napajati određeni uređaj električnom energijom.

2.1. „Prva baterija“

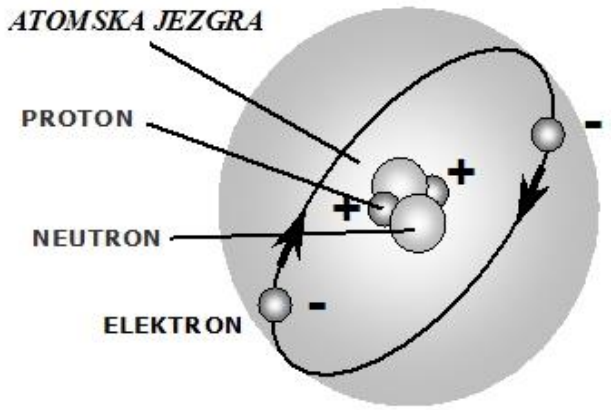
Arheolozi su još 1936. godine, u selu u blizini Bagdada, pronašli posude od terakote koje su na sebi imale omotanu pločicu bakra. Znanstvenici pretpostavljaju da je to bila prva elektrokemijska ćelija starosti oko 2000. godina te je nazvana „Bagdadskom baterijom“. Ukoliko je to zaista bila prva baterija smatra se da se koristila za elektroforezu nakita ili za proizvodnju manjih elektrošokova. Talijanski fizičar Luigi Galvani 1786. godine izveo je zanimljiv eksperiment u kojem je koristio dva različita metala i napravio kontakt preko nogu žabe. Električna struja koja je pritom nastala pomicala je nogu žabe. Prema tome, Luigi je zaključio i nazvao tu pojavu „životinjski elektricitet“. Kao što je već navedeno u ovom radu, njegov kolega Alessandro Volta se s tim zaključkom nije slagao te je objasnio da je do kontrakcije došlo zbog spajanja dva različita metala preko vlažnog posrednika. Na slici 2.1. prikazan je „Voltin elektrostatički stup“ koji je Volta izumio nakon istraživanja, a ova vrsta baterije nije proizvodila stabilnu i konstantnu struju jer se stvarao suprotni napon zbog polarizacije elektroda u trenutku protjecanja struje.



Sl. 2.1.1. Shematski prikaz “Voltinog elektrostatičkog stupa“

2.2. Struktura elektrokemijske ćelije

U nastavku promatranja povijesnog razvoja baterije važno je shvatiti princip rada, ali prije svega razdvojiti pojam elektrokemijske ćelije od baterije. Elektrokemijska ćelija je elektrokemijski dio u kojem se pretvara kemijska energija u električnu energiju a sve dijele jednaku karakteristiku. Sastoji se od pozitivnog i negativnog priključka te imaju tri različite komponente. Anoda je negativno nabijena elektroda koja oksdira, odnosno otpušta elektrone dok se na katodi koja je pozitivno nabijena elektroda odvija redukcija ili proces prihvaćanja elektrona. Kako bi se shvatili pojmovi negativno i pozitivno nabijene elektrode, potrebno je pogledati strukturu atoma.



Sl. 2.2.1. Shematski prikaz građe atoma

Atom se sastoji od pozitivno nabijenih čestica odnosno protona, neutrona i negativno nabijenih čestica elektrona. Elektroni su najvažniji dio u nastanku električne energije te se oni prirodno nalaze na niskoj energetskoj razini, odnosno bliže jezgri. U jednom atomu postoji ravnoteža, pod tim se podrazumijeva da je broj protona jednak broju elektrona, ali ukoliko elektron napusti atom povećava se broj pozitivno nabijenih čestica u odnosu na broj negativno nabijenih čestica i u tom slučaju se stvaraju pozitivni ioni. Ukoliko se dogodi da je broj negativno nabijenih čestica veći od broja pozitivno nabijenih čestica stvaraju se negativni ioni.

Kao što je već spomenuto u radu, anoda je negativno nabijena elektroda odnosno materijal u kojem se nalaze elektroni na visokoj energetskoj razini, dok je katoda pozitivno nabijena elektroda. Ukoliko bi u tom slučaju negativnu i pozitivnu elektrodu približili, elektroni bi se kretali s anode na katodu bez obavljenog korisnog vanjskog rada. Iz toga se razloga postavlja elektrolit. Elektrolit služi odvajanju anode i katode te kao spremnik kemijske energije. On mora biti dobar vodič iona, ali slab vodič elektrona odnosno mora usporavati reakciju prebacivanja

elektrona sa anode na katodu kroz elektrolit, kako bi što više elektrona prošlo kroz vodiče koji su priključeni na izvode elektroda. U tom slučaju, zbog kemijske reakcije elektroni prelaze s anode na katodu putem oksidacije na strani anode i redukcije na strani katode. U anodi se pri tom postupku javljaju pozitivni ioni zbog narušavanja ravnoteže koji također prelaze na stranu katode kroz elektrolit zbog toga što žele postići neutralno stanje.

Nakon nekog određenog broja procesa oksidacije i redukcije, kemijske reakcije se mjenjaju u ćeliji zbog promjene materijalne strukture elektroda, te zbog toga ioni više neproizvode kemijske reakcije koje bi utjecale na prijenos elektrona.

Razlika između elektrokemijske ćelije i baterije je sljedeća. Baterija se sastoji od barem dvije elektrokemijske ćelije ili više njih, koje skladište kemijsku i proizvode električnu energiju.

2.3. Princip rada elektrokemijske ćelije

Dr.sc. Farouk Tedjar jedan je od izumitelja suvremenih principa recikliranja baterija, a tijekom jednog intervjua izjavio je : „Tko zna bolje reciklirati bateriju od onoga tko zna kako je proizvesti“. Stoga je u ovom dijelu završnog rada objašnjen princip rada elektrokemijske ćelije te od kakvih se vrsta materijala izrađuje.

Britanski istraživač John Frederich Daniell 1836. godine izumio je „Daniellovu ćeliju“. Sastojala se od dvije posude koje su bile otvorene na vrhu. U prvoj posudi nalazila se zasićena otopina sulfata bakra u koju je zatim stavljen komad trake metala od bakra. U drugoj posudi nalazila se otopina sulfata cinka gdje je dodan komad trake metala izrađen od cinka. Komadi trake predstavljaju elektrode, a njih povezujemo metalnom žicom odnosno materijalom koji provodi elektrone. Potrebno je još dodati solni most koji je izrađen kao šuplja cijev u obliku slova U, ispunjen koncentriranom otopinom soli zbog ravnoteže naboja iona. Nakon što je solni most postavljen, elektroda izrađena od cinka oksidira odnosno otpušta elektrone koji vodičem odlaze prema elektrodi izrađenoj od bakra, gdje se odvija proces prihvaćanja elektrona. Cink i bakar se po svojstvima zadržavanja i otpuštanja elektrona razlikuju te se iz tog razloga i koriste u ovom procesu.

Kao što je prethodno spomenuto, uslijed otpuštanja elektrona sa metalne trake cinka, procesom oksidacije, nastaju pozitivni ioni u sulfatu cinka.

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \qquad (2\text{-}1)$$

Gdje je prema formuli (2-1) :

$Zn(s)$ → neutralni atom u metalu cinka

Zn^{2+} → pozitivno nabijeni ioni koji su nastali zbog otpušanja elektrona

$2e^{-}$ → otpušteni elektroni iz metala cinka

Na drugoj strani, elektroni koji su pristigli se prihvaćaju procesom redukcije u sulfatu bakra i postaju dio neutralnih atoma u metalu bakra.

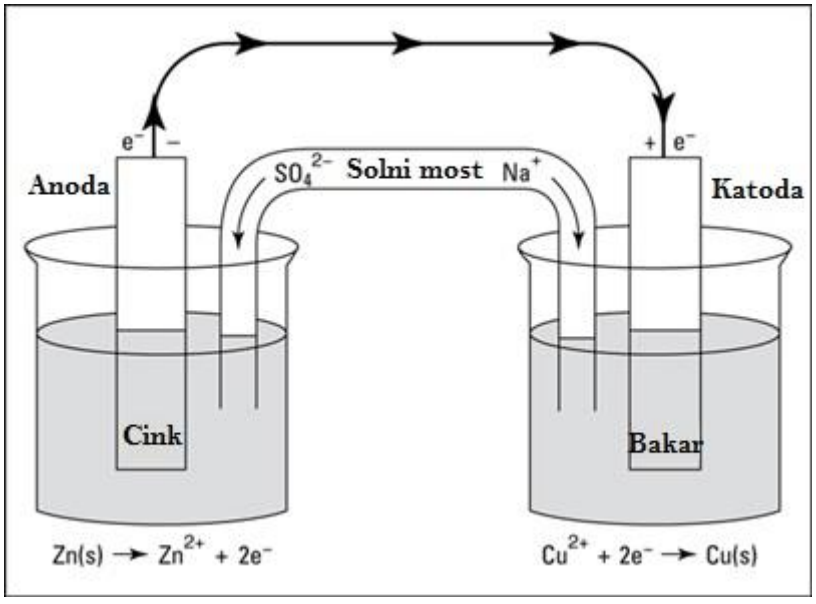
$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu(s) \qquad (2\text{-}2)$$

Gdje je prema formuli (2-2) :

Cu^{2+} → pozitivno nabijeni ioni koji primaju elektrone

$2e^{-}$ → elektroni koji su pristigli

Cu(s) → neutralni atom koji je nastao u metalu bakra



Sl 3.1. “Daniellova ćelija“

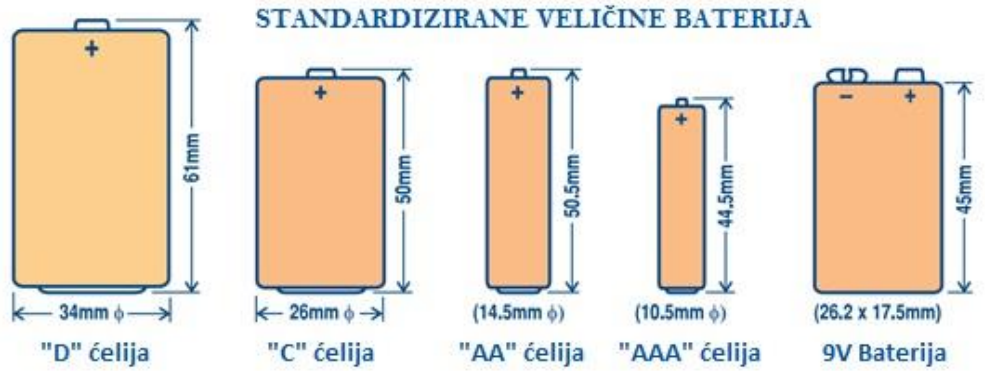
Nužno je napomenuti važnost solnog mosta jer on uvjetuje ravnotežu u ovoj ćeliji. U otopini svake posude postoje pozitivni i negativni ioni. Negativni ioni u otopinama su u obliku SO_4^{2-}, odnosno sumpornog sulfata. U trenutku kada cink počne otpuštati elektrone pozitivni naboj u otopini sulfata cinka se povećava zbog povećanja pozitivno nabijenih iona, dok se u drugoj otopini povećava negativni naboj i ukoliko se razlika konstantno povećava na takav način ćelija više neće biti u mogućnosti funkcionirati. Nakon postavljenog solnog mosta vraća se ravnoteža između pozitivnog i negativnog naboja u otopinama posuda, jer se u solnom mostu nalazi otopina natrijevog klorida koji otpušta pozitivni naboj (Na^+) i negativni naboj (CI^-) u otopine sulfata bakra i sulfata cinka.

Na taj način je John Frederich Danielli dobio relaciju oksidacije i redukcije, a ujedno je bio prvi koji je upotrebljavao živu u vezi s anodom izrađenom od cinka kako bi se smanjila korozija kada baterije nisu bile u upotrebi. Napon zbog oksidacije cinka iznosi -0,76 V a napon zbog redukcije bakra iznosi 0,34 V. Kada se te dvije vrijednosti oduzmu dobije se napon od 1,10 V.

3. OSNOVNA PODJELA I VRSTE BATERIJA

3.1. Primarne baterije

Ova vrsta baterija je poznata još kao i „nepunjiva vrsta baterije“ i imaju tendenciju ostati u sjeni u usporedbi sa sekundarnim ili punjivim vrstama baterija. Usmjerenost samo na sekundarnu vrstu baterije može uvjeriti kako je tehnologija u primarnim baterijama jednostavno izvan svoga vremena te da je zastarjela. Ali nužno je napomenuti da primarne baterije još uvijek imaju važnu ulogu u današnjem svijetu posebno kada je punjenje baterija nepraktično i nemoguće kao što je u vojnim borbama i misijama spašavanja. Regulirane IEC 60086 pravilnikom primarne baterije također imaju najveću ulogu u medicini, daljinskim signalima, satovima, elektroničkim ključevima ili igračkama za djecu. Relativno visoka specifična energija, dugi rok trajanja i lagana uporaba daju primarnim baterijama jedinstvenu prednost u odnosu na druge izvore električne energije. Jedan od nedostataka primarnih baterija je velika unutarnja otpornost, pa pod težim uvjetima opterećenja uzrokuje pad napona i zagrijavanje ćelije. Također, temperatura ima veliki utjecaj kod primarnih baterija. U uvjetima rada u niskim temperaturama kemijske reakcije su usporene dok se kod visokih temperatura mogu ubrzati do razine da uzrokuju gubitak kapaciteta u kratkom vremenskom periodu. Iz ovog dijela završnog rada može se vidjeti da su prve baterije bile poprilično nepraktične zbog svoje veličine i izvedbe, dok su moderne baterije zatvorene u malim dimenzioniranim kućištima što omogućuje olakšano kretanje i korištenje. Radne karakteristike primarnih ćelija ovise o različitim uvjetima pa stoga količina elektrokemijske energije ovisi o materijalima od kojih su izrađene i veličini istih.



Sl.3.1.1. Standardizirane veličine baterija

Najpoznatije vrste primarnih baterija

Cink – ugljik baterija

Ovu vrstu baterija je izumio 1866. godine George Lionel Leclanche i bile su prve komercijalne praktične baterije, a također i prve baterije u kojima je bila niska razina korozitivnog elektrolita jer je korišten amonijev klorid. Na tržištu su još uvijek kao jedne od najjeftinijih i najpopularnijh „suhih“ baterija. Kao što se može pretpostaviti prva vrsta takve ćelije se sastojala od anode koja je bila izrađena od cinka, dok je katoda bila izrađena od ugljika s mješavinom mangan – dioksida te ugljičnog praha. Nakon gotovo sto godina elektrolit u cink - ugljik bateriji je zamijenjen cink – kloridom i manjim postotkom amonijevog klorida jer je pridonosio boljem radnom učinku same ćelije u dužim i iscrpljujućim uvjetima korištenja. Nominalan napon ovakvih baterija iznosi 1,5 V, inicijalno imaju nizak unutarnji otpor ali on se povećava kako se kemijske reakcije odvijaju. Životni vijek ćelije je relativno kratak a kao baterija ima prednost zbog niske cijene.

Cink – klorid baterija

Ovakav tip baterije se razvijao zbog nedostataka koje je imala „cink – ugljik baterija“. Stoga je ovoga puta elektrolit samo cink klorid u vodi dok su materijali u anodi i katodi ostali isti. Ovakva promjena je pružala bolje rezultate u teškim uvjetima rada, te veću kapacitivnost. Nominalni napon je ostao isti (1,5 V) te je malo poboljšan radni učinak u niskim i visokim temperaturama.

Alkalna baterija

Najpopularnija vrsta primarne baterije je alkalna baterija. Njezina cijena je pristupačna ali ipak nešto veća od prethodno spomenutih baterija, ekološki je prihvatljiva ali to nije oduvijek bio slučaj. U prvim izvedbama sadržavale su velike količine kadmija i žive. U usporedbi s „cink – ugljik (klorid) baterijama“ pruža veću energetsku učinkovitost po jedinici mase te kapacitet i to čak do 800 %. Nedostatci su male struje opterećenja ograničavajući njezinu upotrebu u većini slučajeva na daljinske upravljače, svjetiljke i prijenosne uređaje za zabavu. Mangan – dioksid i ugljik tvore pozitivnu elektrodu, dok cink u prahu negativnu. Elektrolit se sastoji od cinka i kalij hidroksida koji može uzrokovati iritaciju dišnih putova, očiju i kože što se ujedno smatra i nedostatak ove vrste baterije jer je sklona propuštanju takvog nagrizajućeg spoja iz kućišta. Nominalan napon također iznosi 1,5 V. Odlikuje se dužim životnim vijekom i boljim radnim učincima u niskim i visokim temperaturama u odnosu na svoje prethodnike.

Srebro - oksid baterije

Srebrne baterije su dugmasti galvanski članci kakvi se često upotrebljavaju u satovima, kalkulatorima i mjernim instrumentima. Anoda je u obliku tanke pilule a izrađena je od cinka u prahu. Katoda se nalazi u donjem dijelu kućišta a sastoji se od grafita i srebro - oksida. Između sloja cinka i srebro – oksida nalazi se elektrolit, otopina kalij - hidroksida ili natrij – hidroksida. Nominalan napon iznosi nešto više od 1,5 V. Posjeduju veliku energetsku gustoću, te su vrlo učinkovite po jedini mase. Starije srebrne baterije mogu predstavljati problem za okoliš zbog sadržaja žive koji se upotrebljavao.

Litij baterije

Litij – mangan dioksid primarne baterije iskorištavaju prednosti koje nudi vrsta metala litij, poput veće energetske učinkovitosti i kapaciteta ćelije. Litij se u takvim baterijama nalazi u formi vrlo tanke folije te je sprešan unutar nehrđajućeg čeličnog kućišta i na takav način tvori negativnu elektrodu. Pozitivna elektroda se sastoji od mangan – dioksida i ugljika kako bi se povećala provodnost. Nominalni napon ćelije iznosi 3 V, ima dug životni vijek trajanja te je unutarnja otpornost mala. Na niskim temperaturama radni učinak je vrlo dobar a potencijal koji nudi litij baterija najviše se iskorištava u komunikacijskim satelitima i vojnim svrhama.



Sl.3.1.2. Različite vrste primarnih baterija[8]

3.2. Sekundarne baterije

Značajni korak u razvijanju baterija je zasigurno bilo otkriće sekundarne baterije 1859. godine. Francuski fizičar Gaston Planté otkrio je kako kemijska reakcija može biti reverzibilna. Olovna baterija ili olovni-kiselinski akumulator je spremnik energije koji pretvorbom električne energije u kemijsku energiju ima sposobnost akumulirati određeni dio električne energije ili ukoliko je priključeno trošilo na njegove priključke (+/-) pretvorba kemijske u električnu energiju. Sastoji se od jedne ili više ćelija koje sadrže elektrode izrađene od olova a oblažu se olovo - sulfatom ($PbSO_4$) i uronjene su u razrijeđenu sumpornu kiselinu odnosno u elektrolit. Anoda je izrađena od olova(Pb) a katoda od olovo(IV)-oksida (PbO_2).

- Prilikom punjenja se događaju elektrokemijske reakcije gdje sulfat olova na pozitivnoj elektrodi oksidira u olovo - dioksid (PbO_2), dok se na negativnoj elektrodi reducira u čisto olovo. Istovremeno se povećava koncentracija sumporne kiseline (H_2SO_4).

Proces punjenja elektrokemijske ćelije:

Negativna elektroda: $PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}$ (3-1)

Pozitivna elektroda: $PbSO_4(s) + 2H_2O \rightarrow PbO_2(s) + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^-$ (3-2)

- Prilikom pražnjenja se odvija suprotan proces, stvarajući napon na elektrodama vrijednosti oko 2 V, a na elektrodama nastaje sulfat olova ($PbSO_4$).

Proces pražnjenja elektrokemijske ćelije :

Negativna elektroda : $Pb(s) + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$ (3-3)

Pozitivna elektroda : $PbO2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$ (3-4)

Danas se najčešće upotrebljavaju olovno – kiselinski akumulatori u automobilima, a većina takvih vrsta baterija proizvode 2 V po ćeliji. Stoga se postavlja šest ugrađenih i serijski povezanih ćelija u jednom akumulatoru jer vozila imaju ugrađenu električnu instalaciju namijenjenu za 12 V. Specifična energija je 20 – 35 Wh/kg, a djelotvornost iznosi od 0,75 do 0,85. Kapacitet baterije jednak je umnošku vremena pražnjenja i prosječne jakosti struje pražnjenja a izražava se u ampersatima(Ah). Također ne smije se prazniti ispod 1.8V ili dugo stajati izvan upotrebe bez nadopunjavanja.

Tab.3.2.1. Prednosti i nedostatci olovnih baterija

PREDNOSTI	NEDOSTATCI
Niska cijena	Toksičnost olova
Relativno velik napon po ćeliji(2V)	Velika masa
Nizak unutrašnji otpor olova	Pojava samopražnjenja
U kratkom vremenskom periodu mogu davati velike jakosti struje	

Nikal-kadmij (NiCd) i nikal – metal hidrid (NiMH) baterije

Nakon niza provedenih istraživanja 1947. godine rezultati su pokazali da zatvorena NiCd ima sposobnost ponovnog vraćanja unutrašnjih plinova koji su stvoreni za vrijeme punjenja umjesto da ih otpušta van. U modernoj zatvorenoj NiCd bateriji koja je zbog zaštite okoliša 2009. godine u Europi zabranjena, postoji memorijski efekt. Pojavljuje se ukoliko se baterija duboko ne isprazni jer se u protivnom formiraju veliki kristali na pločama ćelija te dolazi do gubitka kapaciteta. Jedan od najvećih nedostataka je kemijski sastav ovih baterija koji je toksičan i to najviše zbog kadmija u negativnoj elektrodi ćelije. Tijekom 1980 – tih godina razvijena je stabilna hidrid legura koja se mogla koristiti u ćeliji, a najveća prednost u usporedbi s NiCd baterijama je bila izbacivanje opasnih metala štetnih za okolinu i postizanje većeg kapaciteta. Sastoji se od metalnog kućišta, pozitivne elektrode izrađene od nikal hidroksida (NiOOH), te negativne elektrode izrađene od legure koja apsorbira vodik, umjesto kadmija.

Tab.3.2.2. Prednosti i nedostatci NiMH baterija [6]

PREDNOSTI	NEDOSTATCI
Veći kapacitet	Relativno veliko samopražnjenje
Očuvanje okoliša	Smanjen vijek trajanja
Memorijski efekt je manje izražen	Uvjeti korištenja

Litij – ionske(Li-Ion) i litij – polimerne baterije(LIP)

Litij ionska baterija je jedna od najpopularnijih vrsta punjivih izvora električne energije za prijenos elektroničkih uređaja. Posjeduje visoku energetsku gustoću, male struje samopražnjenja te nema nedostatak kao NiCd ili NiMH s memorijskim efektom. Pozitivna elektroda je najčešće izrađena od kemijskog spoja poznatog kao litij – kobalt oksid($LiCoO_2$), litij nikal mangan kobalt oksid ili u nekim suvremenijim izvedbama u obliku litij željezo fosfat(LiFePO4). Negativna elektroda je općenito izrađena od grafita. Razlika između litij–ionskih baterija i litij–polimernih je u elektrolitu, pa se stoga litij – polimerne baterije mogu pronaći u različitim izvedbama, umjesto najčešće korištenog tekućeg elektrolita koristi se polukrutina (gel) polimera.

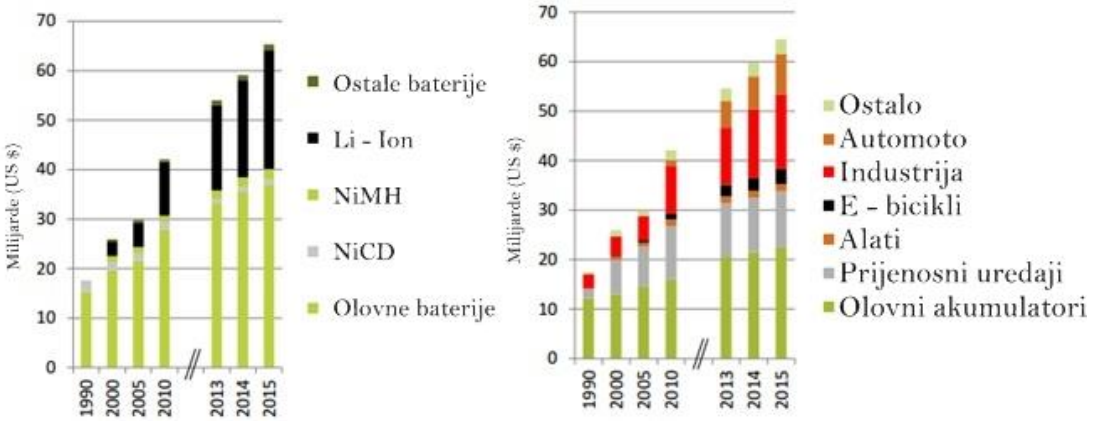


Sl.3.2.3. Litij – ionska i litij – polimerna baterija [7]

Li-Ion baterije su podložne starenju ali imaju veću energetsku gustoću i jeftinije ih je proizvesti za razliku od Li-Po baterija koje mogu biti vrlo tanke i uske, a sadržavati veću količinu energije. Trenutačno litij – ionske baterije imaju najbolje karakteristike među ostalim vrstama sekundarnih baterija koje su dostupne na tržištu. Njihov nominalni napon iznosi 3,7 V za razliku od NiMH čiji je nazivni napon 1,2 V. Zbog toga što posjeduju velik kapacitet potrebno je poduzeti zaštitne mjere kod korištenja i testiranja te iz tog razloga koristi zaštitna elektronika. Primjenjuju se u mobilnim/telefonskim uređajima i ostaloj potrošačkoj elektronici, ali i u električnim automobilima.

4. ZAŠTO RECIKLIRATI BATERIJE

„Električni i elektronički proizvodi sadrže široki spektar materijala i komponenti, uključujući neke koji su označeni kao opasne tvari. Uobičajene komponente koje sadrže visoki postotak štetnih tvari u EE – otpadu su : tiskane vodljive ploče, kondenzatori, baterije i otpornici“[1]. Vrijednost globalnog tržišta baterija u cijelom svijetu je procijenjena 2015. godine, na iznos oko 65 milijardi dolara prema [10]. Na slici 4.1. se može vidjeti izuzetan rast vrijednosti tržišta baterija u vremenskom razdoblju od 1990. godine do 2015. godine koje se koriste u prijenosnim elektroničkim uređajima, alatima, električnim vozilima i industriji. Trendom takvog rasta se također povećava broj odbačenih baterija koje mogu izazvati trajne posljedice na budućnost očuvanja okoliša.



Sl.4.1. Procjenjena vrijednost tržišta baterija

Baterije koje se više ne mogu upotrebljavati jer su potrošene, zbog materijala je nužno reciklirati iz više razloga. Jedan od njih je zbog zaštite okoliša. Kao što je već navedeno u radu elektrokemijske ćelije se sastoje od različitih elemenata koji su još uvijek izrazito opasni za okoliš kao što su : živa, olovo, kadmij, nikal, cink i kobalt. Broj procesa recikliranja baterija se u svijetu povećava jer uslijed odbačenosti takve vrste otpada može doći do istjecanja spomenutih opasnih tvari i teških metala a time ozbiljno ugroziti zdravlje ljudi, životinja kao i onečistiti prirodu. Budući da kućišta baterija korodiraju, postoji mogućnost da kemikalije onečiste tlo i vodu dok određene vrste baterija u određenom okolišu mogu izazivati i požare. Također s razvitkom i sve većim brojem električnih automobila i njihovim sve većim udjelom u automobilskom svijetu, potrebno je primjeniti smjernice za njihovo zbrinjavanje. Baterije koje se danas najviše koriste u takvim vozilima su litij – ionske baterije što dovodi u pitanje

nedostatak takvih sirovina u budućnosti uslijed široke primjene takvih baterija, ali i ozbiljne posljedice na okoliš ukoliko se na odgovaran i savjestan način ne odlažu i recikliraju. U radu su objašnjeni postupci recikliranja različitih vrsta baterija a također definirana je i glavna uloga recikliranja. Uloga je poglavito ekonomska i ekološka a neke od prednosti su čuvanje zaliha neobnovljivih izvora sirovina preradom prikupljenih ili odbačenih materijala, ušteda energije pri dobivanju materijala iz sekundarnih sirovina i zaštita okoliša smanjivanjem deponiranog otpada u okolinu.

4.1. Količina odbačenih baterija

Od 60 milijardi dolara koje čini ukupno tržište baterija, čak 14 milijardi dolara čini vrijednost odbačenih baterija prema [10]. Procijenjeno korištenje baterija svake godine u svijetu, u 2015. godini, iznosi oko 15 milijardi komada, a samo 10 % je na pravilan način odloženo odnosno konačno zbrinuto. Očekuje se da će potražnja za baterijama u svijetu porasti za 7,7 % godišnje, a time onda dostići vrijednost od 120 milijardi dolara 2019. godine, te da će ujedno Kina postati najveće tržište baterijama a uz to i najbrže rastuće prema [10]. Predviđeno je da će sekundarne baterije ubrzo prestići broj primarnih baterija, te da će litij – ionske baterije biti najtraženije. Baterije i akumulatori koji su dotrajali ne svrstavaju se u komunalni otpad. Direktivom 2006/66/EC uvele su se određene mjere koje kontroliraju zbrinjavanje i reciklažu takvog otpada koji sadrži opasne tvari. “Cilj je smanjiti količinu opasnih tvari – posebice žive, kadmija i olova – odbačenih u okoliš i povećati recikliranje otpadnih baterija“ prema [1]. Na tržištu Republike Hrvatske, zabranjena je prodaja baterija i akumulatora koji u svojoj masi sadrže više od 0,0005 % žive. Također je zabranjeno prodavati baterije i akumulatore koji su ugrađeni u uređaje, a sadrže u svojoj masi više od 0,002 % kadmija. Direktiva se primjenjuje na sve vrste baterija i akumulatora te time obuhvaća široki spektar proizvoda. Države članice Europske unije u skladu s Direktivom 2013/56/EU dužne su pronaći mogućnost lakog i sigurnog uklanjanja baterija i akumulatora, te uspostaviti i provesti programe koji će smanjiti sadržaj teških metala u baterijama i potaknuti odvojeno sakupljanje s ciljem mogućeg recikliranja. Proizvođači su dužni uređaje koji sadrže baterije i akumulatore propisno označiti tako da bude istaknut zahtjev za odvojenim sakupljanjem i recikliranjem, a također u okviru kojih se prikazuju upute za pravilnu i bezopasnu upotrebu kao i upute za odvajanje baterija ukoliko je ono nužno a ugrađeni su u neki uređaj. Također, proizvođač je dužan uz upozorenja kojima se naznačuje da se otpadne baterije ili akumulatori moraju odvojeno sakupljati od ostalih vrsta otpada priložiti i podatke o sadržaju teških metala, te o mogućnostima recikliranja i odlaganja.

Na slici 4.1.1. prikazan je primjer označavanja litij – ionske baterije oznakom za recikliranje.



Sl.4.1.1. Oznaka za recikliranje na litij – ionskoj bateriji [9]

Baterije i akumulatori se označavaju u skladu sa sadržajem opasnih materijala, a nužno je da su označene oznakom za odvojeno sakupljanje istrošenih baterija i akumulatora kao što je prikazano na slici 4.1.2. sukladno Direktivi 2013/56/EU i lokalnim propisima. Ukoliko ispod prikazanog simbola postoji otisnuta oznaka teškog metala to naznačuje da je u postotku iznad prihvatljive granice od onih navedenih u Direktivi.



Sl.4.1.2. Simbol za odvojeno sakupljanje otpadnih baterija[11]

Ukoliko određeni prijenosni uređaji sadrže baterije koje nisu namijenjene za izmjenu tada takvi uređaji pripadaju u grupu otpadnih električnih i elektroničkih uređaja koji se nalaze u Direktivi Europske unije 2013/56/EU. Takve uređaje je nužno predati ovlaštenom sakupljaču za prikupljanje otpadne elektroničke i električne opreme koji će zatim poduzeti određene korake u cilju zbrinjavanja i recikliranja.

5. POSTUPAK RECIKLIRANJA BATERIJA

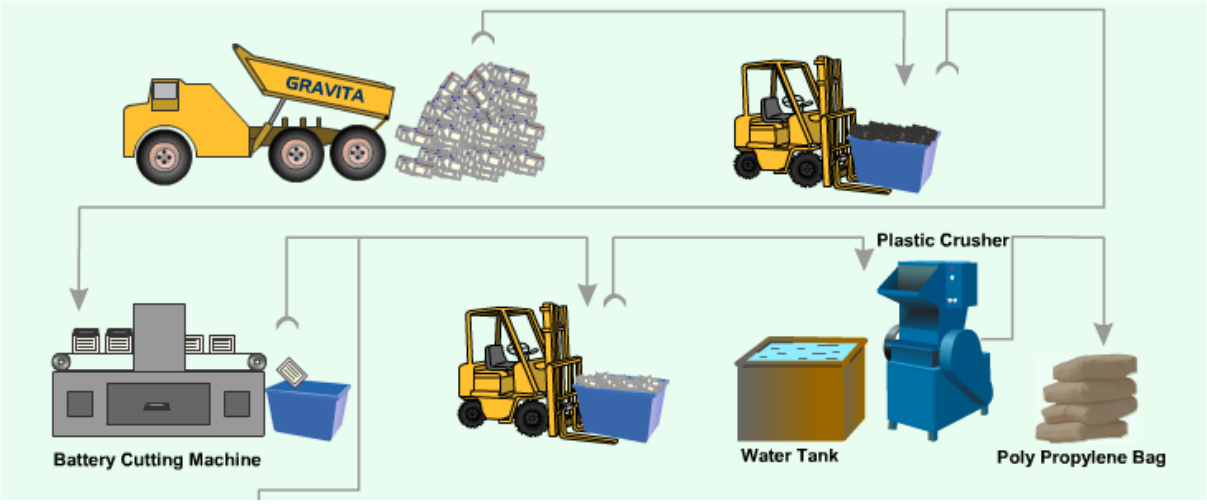
Recikliranje baterija se kao tehnološki postupak sastoji od prikupljanja dotrajalih ili odbačenih baterija na odgovarajućim i predviđenim mjestima. Ukoliko je to nužno, rastavljanja u skladištima ili reciklažnim dvorištima jer se još uvijek nalaze u određenim otpadnim elektroničkim uređajima a zatim transporta na siguran način do reciklažnog pogona. Slijedi proces razvrstavanja različitih vrsta baterija, usitnjavanja različitim postupcima i strojevima, a zatim razvrstavanja različitih materijala odgovarajućim metodama. Ukoliko ne postoji pogon za recikliranje određene vrste materijala, baterije se transportiraju i dostavljaju u odgovarajući reciklažni pogon a zatim slijedi prerada kojom se dobiva uporabljivi materijal.

5.1. Prikupljanje dotrajalih baterija

Kao što je prethodno spomenuto, proizvođači su dužni na određene načine i simbole označiti opasne tvari u baterijama i akumulatorima te voditi evidenciju o količini proizvedenih ili uvezenih istih. Prodavači imaju dužnost postaviti spremnike za odvojeno sakupljanje u svom poslovnom prostoru a zatim i sakupljati istrošene baterije i akumulatore od potrošača iz prodajnog programa, bez obzira na proizvođača koji mogu biti sastavni dijelovi određenog uređaja. Također, prikupljene otpadne baterije su dužni predati sakupljaču ili izravno oporabitelju koji ih bez naknade uz odgovarajuću potvrdu preuzima. U planu gospodarenja otpada Republike Hrvatske za razdoblje 2017. – 2022. godine navodi se kako nije dozvoljeno istrošene baterije i akumulatore rastavljati i odstranjivati materijale iz njih u skladištima prema [12]. Skladišta, odnosno reciklažna dvorišta u kojima se prikuplja takva vrsta otpada, mora imati nepropusnu podlogu sa opremom u slučaju nezgoda, zaštitu od požara, spremnike za prikupljanje i razvrstavanje potrošenih baterija, onemogućen pristup neovlaštenim osobama i ispunjavati sve ostale uvjete sukladno Zakonu o gradnji i drugim važećim propisima. Sakupljač otpadnih baterija i akumulatora predaje takav otpad ovlaštenoj osobi za obradu i/ili recikliranje ili ih izvozi iz Republike Hrvatske uz posebnu dozvolu Ministarstva zaštite okoliša. Oporabitelj ili reciklažer je pravna ili fizička osoba koja ima dozvolu za obavljanje djelatnosti obrade i recikliranja otpadnih baterija i akumulatora, ovlaštenik je koncesija i ima ugovor s Fondom za zaštitu okoliša i energetsku učinkovitost prema [13]. Oporabitelj zatim preuzima prikupljene baterije i akumulatore od sakupljača te prilikom preuzimanja ovjerava prateći list.

5.2. Proces recikliranja olovno – kiselinskih baterija/akumulatora

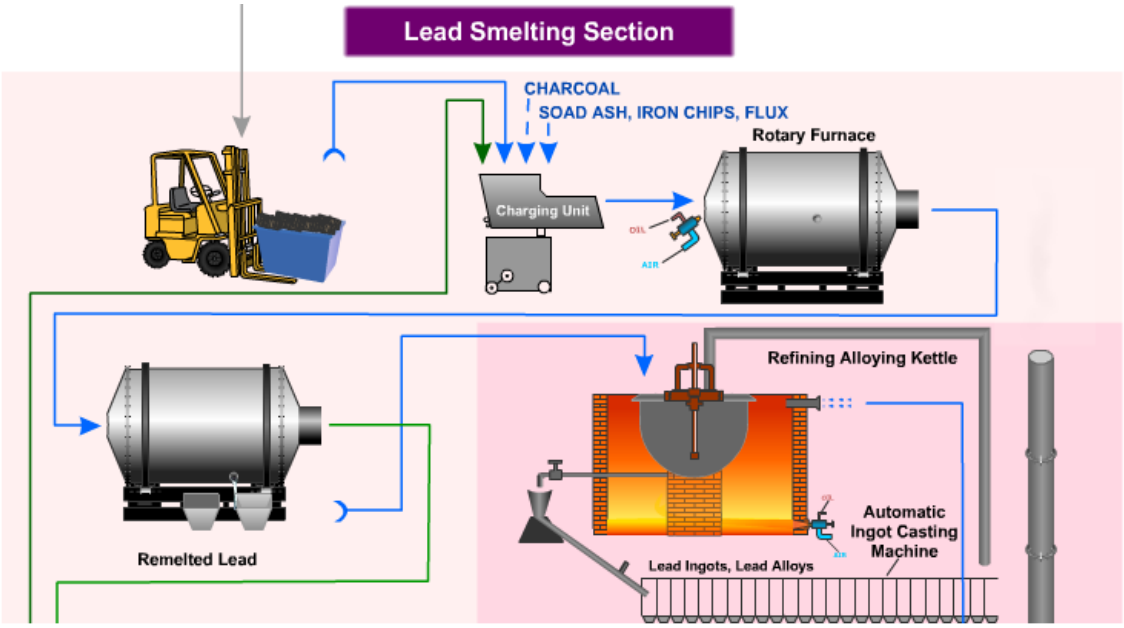
Prema izvješću istraživanja koje je provela agencija iz Sjedinjenih Američkih Država [14] olovno – kiselinski akumulatori su u 97 % slučajeva, ukupne proizvodnje, bili reciklirani. Zbog visokog udjela uspješnog recikliranja takve vrste baterije u radu je prikazan proces recikliranja kao i ponovno stavljanje na tržište. Sakupljači istrošenih akumulatora u ovom slučaju nakon prikupljanja, postavljaju takve vrste baterija na drvenu paletu te ih sigurnosno oblažu kako se tijekom vožnje ne bi oštetile. Nakon toga se postavljaju u prijevozna sredstva te dostavljaju na adresu gdje se nalazi objekt koji je licenciran za recikliranje ovakvih baterija. U ovom dijelu rada prikazan je proces recikliranja baterija u pogonu tvrtke „Johnson Controls“ u Sjedinjenim Američkim Državama. Nakon što su baterije pristigle u skladište objekta, viličarom se prevoze i istovaraju s drvenih paleta u otvoreni spremnik u kojem se na dnu nalazi transportna traka. Na transportnoj traci se nalazi radnik koji pregledava baterije i ukoliko se dogodi da je druga vrsta baterije pronađena biti će uklonjena jer se proces recikliranja olovno – kiselinskih baterija razlikuje od procesa recikliranja ostalih vrsta baterija.



Sl.5.2.1. Shematski prikaz cjelokupnog procesa recikliranja olovno – kiselinskih akumulatora[15]

Baterije se nakon pregleda kojeg izvršava radnik, transportnom trakom premještaju do automatiziranog procesa koji se sastoji od zatvorenog baterijskog usitnjivača koji u ovom slučaju ima 30 rotacijskih čekića koje pokreće asinkroni motor. U zatvorenom prostoru odvija se rastavljanje baterija na sastavne dijelove, kiselina se ispušta i prikuplja a usitnjeni dijelovi od

olova i plastike premješteni u spremnik za odvajanje materijala plivajuće – tonućom metodom u tekućinama razdvajanja otpada. U spremniku usitnjeni dijelovi olova i drugih metala potonu na dno, dok plastika ispliva na površinu zbog svoje gustoće materijala. Nakon toga, prikupljeno olovo, plastika, kiselina i ostali metali odlaze na pojedinačni proces recikliranja. Usitnjeni otpad plastičnih dijelova kućišta baterija nakon automatiziranog procesa rastavljanja je taljen, filtriran i oblikovan u kuglice plastike polipropilena. Prikupljeni otpad olova i metala koji se nalazi na dnu spremnika vode se pomoću pužnog transportera pogoni elektromotorom i transportira iz spremnika do transportne trake koja premješta otpad olova u rotirajuću sušilicu kako bi se uklonila vlaga. Proces se nastavlja u talionici gdje se otpad olova i ostalih metala zadržava i tali u trajanju od 10 sati na temperaturi od 1000 do 1250 °C. Na izlasku iz peći, olovo se pretvara u tekuće stanje dok se ostali metali s pomoću filtara zadržavaju i potom uklanjaju. U tekućem stanju olovo odlazi u spremnik mješalice u kojoj se dodaje natrijev hidrogenkarbonat, kako bi se olovo još detaljnije pročistilo od ostataka drugih metala. Pročišćeno olovo se zatim lijeva u kalupe u obliku manjih blokova poznatih kao ingoti. Kalupi u kojima se nalaze blokovi olova se zatim hlade vodom, kako bi se olovo skrutnulo. U sljedećem postupku blokovi olova su postavljeni na transportnu traku i premješteni u proizvodni pogon gdje će biti ponovno upotrijebljeni za proizvodnju elektroda u obliku tankih rešetkastih mreža.



Sl.5.2.2. Shematski prikaz olova u procesu taljenja, pročišćavanja i lijevanja u kalupe[15]

Prikupljena kiselina iz baterije može biti pročišćena, ali u ovom slučaju je kemijski obrađena i pretvorena u natrijev sulfat. Nakon što je na taj način kiselina neutralizirana, kristali natrijevog sulfata se odvajaju od tekućine kroz proces destilacije. Natrijev sulfat je zatim odveden kroz višestupanjski proces gdje se pročišćava i suši od vlage. Takav pročišćeni natrijev sulfat se može koristiti u svrhe detergenata u kućanstvima ili u industriji proizvodnje stakla. Tekućina u kojoj se provodila destilacija mora ispunjavati i zadovoljavati granične vrijednosti emisija otpadnih voda [19] a zatim može biti ispuštena u okoliš ili ponovo iskorištena. Nakon što su prikupljeni dijelovi olova, plastike i kiseline podvrgnuti kroz navedene procese, ponovno su upotrijebljeni u proizvodnji nove baterije. U pogonu za obradu plastike, kuglice plastike se procesom stlačivanja zraka transportiraju kroz plastične cijevi u injekcijski stroj za prešanje plastike. Plastične kuglice ulaze kroz lijevak u cilindar za taljenje koji se zagrijava pomoću grijača. Rastaljena plastika se zatim potiskuje i pomiče naprijed uz pomoć hidrauličkog cilindra pri čemu počinje brizganje taljevine pod tlakom kroz mlaznicu u kalup gdje se istodobno i hladi. Kalup se zatim otvara a nova plastična kućišta akumulatora su ispuštena na transportnu traku gdje ih radnik pregledava i potvrđuje obrazac u kojem vrijedi da ne postoje oštećenja, te da zadovoljava uvjete za daljnji proces proizvodnje akumulatora. Ukoliko određena kućišta ne ispunjavaju standarde, proces recikliranja plastike se ponavlja.

U procesu recikliranja olova, blokovi olova su strojno odvojeni od kalupa i postavljeni na transportnu traku gdje su ponovno rastaljeni u talionici olova pri temperaturi od 1000 °C u tekuće stanje. Iz tekućeg stanja olovo se oblikuje u tanki oblik rešetkastih mreža, odnosno budućih elektroda.



Sl.5.2.3. Proces taljenja i pročišćavanja olovnih rešetkastih mreža

Rešetkaste mreže olova su potom podvrgnute procesu hlađenja u tekućini i pročišćavanju a nakon toga pomoću pokretne trake omotane oko cijevi. Automatiziranim procesom, olovni oksid je pomiješan vodom i ostalim materijalima stvarajući olovnu sulfat pastu. Takva vrsta paste omogućava da baterija ima mogućnost skladištenja električne energije a postavlja se na rešetkastu mrežu od olova kako bi se stvorile ploče, odnosno elektrode.



Sl.5.2.4. Proces postavljanja olovne sulfat paste na rešetkastu mrežu

Na transportnoj traci automatizirani proces odvaja pozitivnu i negativnu elektrodu i postavlja ih u jednu ćeliju u plastičnom kućištu akumulatora. U plastičnom kućištu postoji ukupno 6 takvih ćelija koje su međusobno odvojene pregradnom plastikom zbog kratkog spoja koje može uslijediti dodirivanjem susjednih ćelija. Nakon što su ćelije postavljene, izvršeno je serijsko povezivanje ćelija kako bi se postigao nominalni napon od 12 V. Baterije su zatim transportnom trakom premještene do sustava popunjavanja ćelija tekućom sumpornom kiselinom koja služi kao elektrolit. Nakon navedenog procesa, olovno – kiselinski akumulatori se priključuju na punjače električne energije gdje se zadržavaju 36 sati, a zatim se ispituju mjernim instrumentima. Uslijed izvršenog pregleda, akumulatori ostvaruju dozvolu za rad.

5.3. Recikliranje baterija na bazi litija

Nekoliko bitnih činjenica utječe na tehnološki zahtjevnije recikliranje litij – ionskih baterija u odnosu na olovno – kiselinske ili Ni – MH baterije. Jedan od razloga je što ova vrsta baterije ima veći broj materijala od koje je izrađena. Ćelija u kojoj se događa pretvorba kemijske energije u električnu, odnosno materijali u pozitivnoj elektrodi koji mogu skladištiti električnu

energiju se pojavljuju u obliku litijevog – kobalt oksida, litijevog nikal mangan kobalt oksida ili litijevog željezo fosfata što povećava težinu rastavljanja različitih vrsta metala a ujedno i sam proces recikliranja. U prethodnom primjeru recikliranja, olovno – kiselinski akumulatori imaju relativno veliki udio materijala u jednom kućištu, dok litij – ionski paket koji se upotrebljava za veće skladištenje energije mogu imati 100 ili više individualnih ćelija. U automobilu „Tesla model S“ može se pronaći i oko 8000 tisuća ćelija u podnici koje su zatim povezane u module te sastavljene u pakete s upravljačkim krugovima. Također u različitim izvedbama litij – ionskih baterija postoje različiti materijali koji su korišteni u katodi jer nisu standardizirani. Ali svakako jedna od najvažnijih činjenica vezanih uz recikliranje litij – ionskih baterija veže se uz jako mali postotak tendencije recikliranja litija. Razlog tomu je čak 5 puta veća cijena od proizvodnje novog materijala. Trenutno se najviše litij koristi u litij – ionskim baterijama, te predstavlja više od 70 % ukupne potrošnje litija uz sve veći porast potražnje. Očekuje se da će trenutne raspoložive rezerve litija uz trenutnu potrošnju dosegnuti svoju granicu 2040 godine. Tvrtka “Umicore“ jedna je od najvećih globalnih industrijskih lidera u recikliranju metala, trenutno ima najveći pogon za recikliranje baterija a nalazi se u Belgiji. U svijetu postoji čak 12 procesa recikliranja baterija na bazi litija ali samo se 3 upotrebljavaju uslijed ekonomske isplativosti.

Hidrometalurški proces pri sobnoj temperaturi

Tvrtka iz Francuske „*Recupyl*“ je 2015. godine počela s radom nakon što su njezini osnivači dobili brojne nagrade za inovaciju koja se temelji na visokoefektivnom recikliranju litija iz baterija, kao i ostalim vrstama baterija uz što manje emisije CO2 u okoliš [20]. Jedan od problema koji se događa u procesima recikliranja litij baterija je usitnjavanje ćelije zbog opasnosti od požara, jer je litij zapaljiv metal a također i plinovi koji se pritom oslobađaju su štetni. U ovom procesu baterije se usitnjavanju u automatiziranom stroju u kojem se kontrolira smjesa ugljikova dioksida i argona jer su ova dva plina teža od kisika i dušika, pa se tim postupkom sprječava pristup zraka. Rotacijski noževi u stroju imaju u prvom dijelu nisku brzinu vrtnje koja iznosi oko 11 okretaja po minuti a ovaj korak služi kako bi se smanjilo djelovanje veliko udarno opterećenje na baterijama, dok u drugom dijelu se brzina okretanja povećava na 90 okretaja po minuti kako bi se otpad dovoljno usitnio. Također, ugljikov dioksid ima reakciju s elementarnim litijem te tako stvarajući litijev karbonat povećava zaštitu od zapaljenja. Usitnjena baterijska prašina debljine 3 mm ili manje se zatim transportira vibracijskom trakom gdje se odvaja visoko indukcijskim magnetskim separatorom na četiri glavne frakcije:

1. Ugljik i metalne okside
2. Nehrđajući čelik (kućišta ćelija i baterija)
3. Obojene metale
4. Papir i plastiku

Jedino se ugljik i metalni oksidi moraju podvrgnuti naknadnom procesu koji započinje prosijavanjem na mikronskom situ, kako bi materijali poput kobalta i bakra bili izdvojeni. Nakon toga slijedi postupak odvajanja protustrujnom metodom u lužnatoj otopini što omogućava da metal i litijev oksid budu oslobođeni. Zatim se u lužnatoj otopini nerastaljeni ugljik odvaja filtracijom, dok se metalni oksidi otapaju. Slijedi proces elektrolize u kojem razdvojene količine ovise o jakosti struje, a rezultat su dobiveni metali visoke čistoće u ovom slučaju kobalta i bakra. Početak recikliranja litija započinje tako da lužnata otopina ima vrijednost veću od 12 pH. Litij se u konačnici dobiva u talogu litijevog karbonata tako što se vrijednost otopine lužine snizi s početnih 13 na 9 ili 8 Ph te nakon što je otopina podvrgnuta ispiranju vode koja je zasićena ugljikovim dioksidom i sušenju na 105 °C.

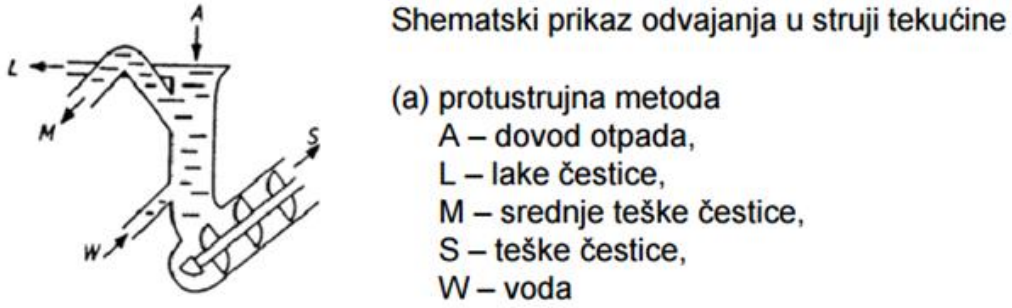
Pirometalurški proces

Baterije se kao i u prethodnom procesu nakon odgovarajućeg prikupljanja, skladištenja i prijevoza dostavljaju u skladište ovlaštenog recikliranog pogona za litij – ionske baterije. Prvi postupak je postavljanje baterija u skladišno manipulacijski prostor za prihvat prikupljenih baterija gdje je obavljeno razvrstavanje, prijevoz na box paletama a potom istovar uz pomoć viličara. Baterije su zatim premještene na liniju za automatsko rastavljanje komponenata gdje su usitnjene. Tijekom usitnjavanja može doći do zapaljenja litija, stoga se takvi strojevi projektiraju s posebnim uvjetima kako bi udovoljavali uvjetima zaštite od požara. Usitnjeni dijelovi baterija se potom tale u peći koja se nalazi na osovini te se okreće zajedno sa vrstom šljake koja pjeni sredstvo koje obično uključuje vapnenac, pijesak i trosku. Elektrolit i plastika koji se nalaze u peći izgaraju te tako otpuštaju dio energije za taljenje, dok se plemeniti metali reduciraju u legure bakra, kobalta, nikla i željeza. Šljaka sadrži litij, aluminij, kalcij, željezo i mangan koji su bili prisutni u katodi. Recikliranje aluminija ili litija od šljake nije još uvijek ekonomičan i energetski učinkovit proces. Za kraj procesa potrebno je pročišćavanje pomoću plina kako bi se izbjegli bilo kakvi potencijalni toksični nusprodukti. Ovakav proces se koristi na baterijama na bazi litija koje imaju materijale poput kobalta i nikla, dok za novije vrste s manganom ili litij dioksidom navedeni pirometalurški proces nije ekonomski opravdan.

Proces odvajanja materijala iz baterije uz pomoć protustrujne metode

U ovom procesu recikliranja koji se koristi u Kanadi koristi se hidraulički lift za podizanje i istovar koji služi kao zamjena za ubacivanje baterija putem transportne trake. Prednost mu je što zauzima manji prostor, te nije potrebno dodatno prekrcavati baterije iz spremnika na transportnu traku već se spremnik izravno podiže na visinu ulaznog otvora usitnjavača. Stroj za lomljenje u ovom slučaju služi za rastavljanje i usitnjavanje pomoću rotacijskih čekića, a lomljivost se postiže postupkom s udarnim djelovanjem sile. Glavni razlog usitnjavanja je kako bi se odvojili različiti materijali u daljnjem procesu razvrstavanja, a u ovom slučaju usitnjeni komadići zatim propadaju na dno stroja.

Sljedeći korak u procesu je postupak razvrstavanja materijala a proces se odvija pomoću prostrujne metode.

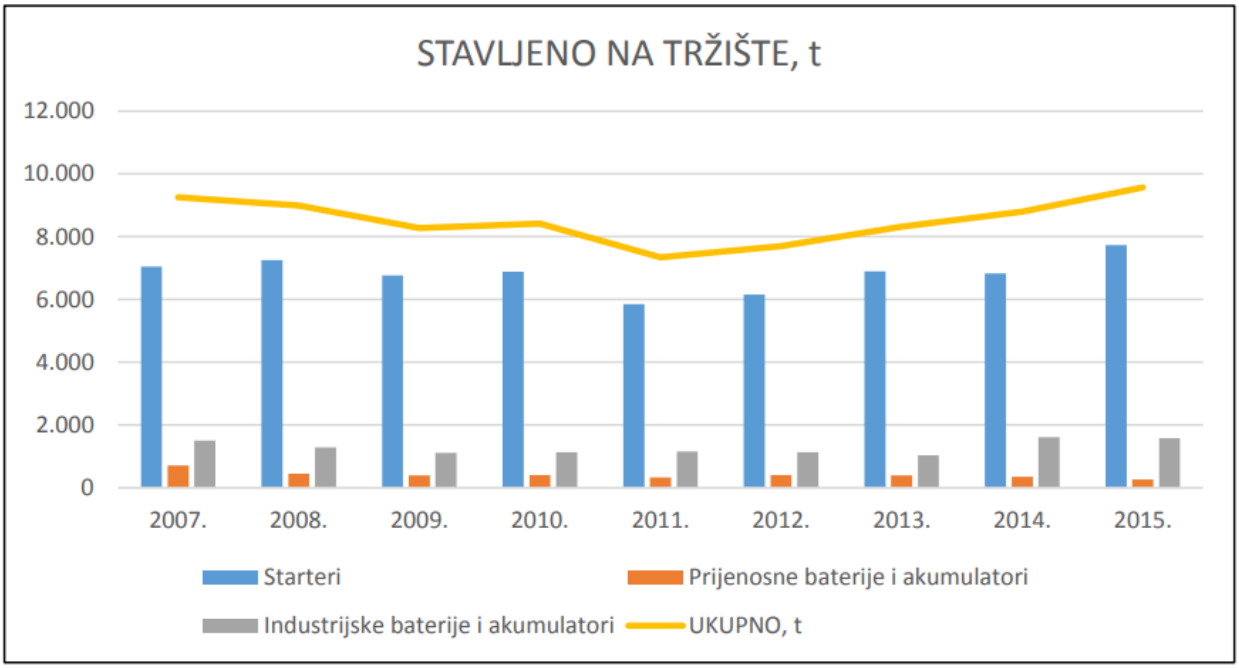


Sl.5.3.2. Shematski prikaz protustrujne metode [1]

Na slici 5.3.2. označen je dovod prethodno usitnjenog otpada slovom A koji ulazi kroz gornji otvor, a nakon toga materijali zbog svojih različitih gustoća se razvrstavaju kroz određene izlaze koji su označeni s slovima L, M, S i W. Tekućina može biti u nekim slučajevima pomiješana s posebnom vrstom pepela kako bi se filtrirao litij – karbonat koji će u konačnici biti prodan kao takav. Kao i u prethodnom procesu recikliranja, ovaj proces je ekonomski opravdan samo ukoliko se litij - ionske baterije sastoje od metala poput kobalta, nikla te aluminija.

6. RECIKLIRANJE BATERIJA U REPUBLICI HRVATSKOJ

Kroz ovaj završni rad objašnjena je važnost zbrinjavanja odbačenih baterija koji sadrže širok spektar materijala i komponenti, uključujući i neke koji su označeni kao opasne tvari. Iz tog razloga Republika Hrvatska zabranjuje prodaju baterija i akumulatora koji u svojoj masi sadrže više od 0,0005 % žive ili više od 0,002 % kadmija a također i kontrolira uvoz samih baterija sukladno s Direktivom 2013/56/EU. Prema Dokumentu o pregledu podataka za posebne kategorije otpada za razdoblje od 2008. do 2015. godine [16], na tržište Republike Hrvatske u 2014. godini stavljeno je 9570 tona baterija i akumulatora. Ukupno je uvezeno 10476 tona, izvezeno 966 tona, a proizvedeno 60 tona. Prema *Pravilniku o baterijama i akumulatorima i otpadnim baterijama (NN 111/2015)* razlikujemo 3 vrste baterija ili akumulatora a na tržište Republike Hrvatske u 2015. godini stavljeno je 7729 tona automobilski akumulatori, 1576 tona industrijskih baterija i akumulatora te 266 tona prijenosnih baterija.



Sl.6.1. Količina baterija na tržištu Republike Hrvatskee [16]

Pravilnikom o baterijama i akumulatorima i otpadnim baterijama i akumulatorima se propisuju postupci i ciljevi gospodarenja s navedenim otpadom, uvjeti gospodarenja, zahtjevi u pogledu

odvojenog sakupljanja i obrade, sadržaj programa za obavljanje usluge sakupljanja kao i obveze vođenja evidencija i dostave izvješća. Također, način i uvjeti označavanja baterija i akumulatora, obveze i način ispunjavanja obveza proizvođača proizvoda, vrste proizvoda za koje je obvezna registracija u Registar gospodarenja posebnim kategorijama otpada i način obveznog postupanja proizvođača proizvoda i posjednika prema [17]. Pravilnikom su također definirani pojmovi koji sudjeluju u procesu proizvodnje, prodaje, sakupljanja i obrade otpadnih baterija i akumulatora, a neke od navedenih može se vidjeti u tekstu koji slijedi.

„Gospodarski subjekt je svaki proizvođač baterije ili akumulatora, prodavatelj baterije ili akumulatora, osoba koja posjeduje dozvolu za gospodarenje otpadom koja uključuje gospodarenje otpadnim baterijama ili akumulatorima i osoba koja upravlja reciklažnim dvorištem.

Krajnji korisnik je pravna ili fizička osoba, posjednik koji koristi bateriju ili akumulator sukladno njezinoj namjeni i osoba koja bateriju ili akumulator proglašava otpadom.

Naknada gospodarenja otpadnim baterijama i akumulatorima je naknada gospodarenja posebnom kategorijom otpada koju je dužan plaćati proizvođač i koja služi za financiranje troškova sustava sakupljanja i obrade otpadnih prijenosnih baterija i akumulatora kojim upravlja Fond.

Obrada otpadnih baterija ili akumulaotora je svako postupanje s otpadnom baterijom ili akumulatorom koja je predana u postrojenje radi razvrstavanja, pripreme za proces recikliranja ili pripreme za zbrinjavanje.

Stopa sakupljanja je omjer mase sakupljenih otpadnih prijenosnih baterija i akumulatora u određenoj kalendarskoj godini.

Ugovorni sakupljač je pravna ili fizička osoba – obrtnik koja posjeduje dozvolu za obavljanje djelatnosti gospodarenja otpadnom za sakupljanje otpadnih prijenosnih baterija i akumulatora i ima sklopljen ugovor s Fondom o obavljanju usluge sakupljanja otpadnih prijenosnih baterija i akumulatora na području određenom Odlukom sukladno Zakonu.“ [17]

Cilj sustava gospodarenja otpadnim baterijama i akumulatorima je smanjenje negativnih učinaka na okoliš kojeg uzrokuju baterije i akumulatori, a sukladno tome, proizvođač je dužan osigurati da baterija koju stavlja na tržište bude dizajnirana i proizvedena na način da je uporaba opasnih tvari smanjena na najmanju moguću mjeru, te da je omogućeno rastavljanje i oporaba.

Uslugu sakupljanja otpadnih prijenosnih baterija i akumulatora na određenom području Republike Hrvatske obavlja sakupljač s kojim je po provedenom postupku sklopljen Ugovor o obavljanju usluge sakupljanja otpadnih prijenosnih baterija i akumulatora.

Tab.6.2. Ovlašteni sakupljači otpadnih baterija i akumulatora u Republici Hrvatskoj [16]

BROJ	NAZIV I ADRESA POSLOVNOG SUBJEKTA
1.	C.I.A.K d.o.o., Josipa Lončara 3/1, Zagreb
2.	FLORA VTC d.o.o., Vukovarska cesta 5, Virovitica
3.	FRIŠ d.o.o., Koprivnička 43, Križevci
4.	METIS d.d., Kukuljanovo 414, Škrljevo
5.	MUNJA d.d.*, Žitnjak bb, Zagreb
6.	ODLAGALIŠTE SIROVINA d.o..o., Ive Dulčića 6, Zadar
7.	STR-AKUMULATOR, Basaričekova 43, Đurđevac
8.	UNIVERZAL d.o.o., Cehovska 10, Varaždin

Tab.6.3. Popis koncesionara za obradu i oporabu otpadnih baterija i akumulatora[16]

BROJ	NAZIV I ADRESA POSLOVNOG SUBJEKTA
1.	CIAK d.o.o., Josipa Lončara 3/1, Zagreb
2.	FRIŠ d.o.o., Koprivnička 43, Križevci
3.	MUNJA d.d.*, Žitnjak bb, Zagreb

Prema posljednjem izvješću količina sakupljenih otpadnih baterija i akumulatora u 2013. godini iznosila je 7165.05 t dok je oporabljena količina bila 7467.75 t. Oporabljen je i dio mase baterija i akumulatora sakupljenih u prethodnoj 2012. godini a koje su do trenutka oporabe bile skladištene. Od 8 tvrtki koliko ih ima koncesiju za sakupljanje otpadnih baterija i akumulatora kao i sklopljene privremene ugovore, glavninu (72,6 %) je sakupila jedna tvrtka. Gotovo svu količinu otpadnih baterija i akumulatora u Republici Hrvatskoj (95,3 %) oporabio je jedan koncesionar CIAK d.o.o, a za količine otpadnih baterija i akumulatora koje su ovlašteni sakupljači isporučili oporabiteljima, FZOEU je isplatio 4 463 809.40 kn dok je oporabiteljima ukupno isplaćeno 1 483 172.40 kn u 2013. godini.

Tab.6.4. Udio koncesionara u ukupnoj sakupljenoj količini otpada[16]

NAZIV KONCESIONARA	Otpadni starteri, t	Otpadne prijenosne BA*, t	Otpadne industrijske BA*, t	Ukupno po koncesionaru, t	Udio koncesionara u ukupnoj količini, %
C.I.A.K. d.o.o.	5 247,88	23,28	24,63	5 295,79	72,58
FLORA-VTC d.o.o.	4,75	5,75	0,42	10,92	0,15
FRIŠ d.o.o.	259,77	23,23	59,71	342,71	4,70
METIS d.d.	892,01	4,75	0,00	896,76	12,29
MUNJA d.d.	41,90	0,00	0,00	41,90	0,57
ODLAGALIŠTE SIROVINA d.o.o.	51,32	0,12	0,07	51,51	0,71
S.T.R. akumulator	410,00	17,89	0,48	428,37	5,87
UNIVERZAL d.o.o. - VARAŽDIN	228,24	0,65	0,00	228,89	3,14

Gotovo svu količinu otpadnih baterija i akumulatora u Republici Hrvatskoj (95,3 %) oporabio je jedan koncesionar CIAK d.o.o, a za količine otpadnih baterija i akumulatora koje su ovlašteni sakupljači isporučili oporabiteljima, FZOEU je isplatio 4 463, 809.40 kn dok je oporabiteljima ukupno isplaćeno 1 483, 172.40 kn u 2013. godini.Oporabljene količine otpadnih baterija i akumulatora obuhvaćene su prvom fazom oporabe što može uključivati rastavljanje olovno – kiselinskih akumulatora na olovne ploče, kiselinu i polipropilen, dok se konačna oporaba radi nakon izvoza. Kod otpadnih prijenosnih baterija koji se najčešće upotrebljavaju u kućanstvima i prijenosnim uređajima, trenutno se još uvijek ne mogu reciklirati u Republici Hrvatskoj. Nakon što su oporabitelji zaprimili količine otpadnih baterija, slijedi ručno razvrstavanje s obzirom na vrstu baterije te izvoz u zemlje u kojima se provodi cjelovito recikliranje takvih vrsta baterija.[16]



Sl.6.5. Spremnici namjenjeni za otpadne baterije i akumulatore u reciklažnom dvorištu [18]

Krajnji potrošači su dužni otpadne baterije i akumulatore sakupljati odvojeno od komunalnog i ostalih vrsta otpada. Moguće ih je predati prodavatelju i posjedniku koji su dužni preuzeti otpadne baterije i akumulatore kakve imaju u svom prodajnom programu bez naknade i obveze kupnje za krajnjeg korisnika i bez obzira na proizvođača. Također prodavatelj treba na vidnom mjestu dati obavijest i pružiti informaciju krajnjem korisniku o mjestu i načinu sakupljanja otpadnih baterija. Otpadne baterije i akumulatore moguće je predati i u reciklažno dvorište ili odložiti u spremnike crvene boje namijenjene odvojenom sakupljanju otpadnih baterija, kao što je prikazano na slici 6.5.

7. ZAKLJUČAK

U ovom završnom radu prikazan je povijesni razvoj baterija i koliko je važno bilo otkriće fizičara Luigia Galvanija te Alessandra Volte. Princip rada prve elektrokemijske ćelije je velikim dijelom ostao isti i danas, a eksperimentiranja s različitim materijalima su rezultirala drugačijim radnim karakteristikama. Kroz rad su objašnjeni principi rada primarnih i sekundarnih baterija kao i različite vrste takvih baterija zbog važnosti poznavanja materijala. Princip rada elektrokemijske ćelije se temelji na procesu oksidacije na strani anode i redukcije na strani katode te njihovom međusobnom odvajanju kroz elektrolit. Obrazložena su dva osnovna tipa baterija, primarne i sekundarne kao i njihove prednosti i nedostatci. Primarne baterije poznate kao i „nepunjive vrste baterija“ najčešće susrećemo u daljinskim upravljačima, satnim mehanizmima i u ostalim elektronskim uređajima gdje je punjenje nepraktično i nemoguće. S druge strane, sekundarne baterije se odlikuju pretvorbom električne u kemijsku energiju a time omogućuju ponovno korištenje električne energije. Kako je razvoj baterija i općenito tehnologije napredovao, shvatila se važnost izbora materijala te njihovog odlaganja u okoliš. Zakonom su određene smjernice koje su doprinosile udjelu smanjenja opasnog otpada u baterijama i njihovom pravilnom zbrinjavanju. Općenito, pravilno odlaganje elektroničkog otpada i svih vrsta baterija je od iznimne važnosti kako bi neobnovljivi izvori sirovina bili u procesu recikliranja ponovno iskorišteni. Kroz smjernice, zakone i preporuke definirani su uvjeti koji se moraju poštovati pri prikupljanju dotrajalih baterija, evidenciji i skladištenju. Kroz procese recikliranja različitih vrsta baterija, mogla se uvidjeti prednost olovno – kiselinskih akumulatora u velikom udjelu oporabljenih materijala. Postoji sve veća tendencija recikliranja litij – ionskih baterija zbog udjela u električnim vozilima. Kroz završni rad, prikazani su različiti problemi na koji nailaze pogoni za recikliranje baterija, poput uvjeta zaštite od požara, izljeva opasnog otpada, emisija stakleničkih plinova pri taljenju i ostalo. Zbog toga, sve se više ulaže u recikliranje baterijskog otpada na što prihvatljiviji ekološki način uz visoku stopu recikličnosti materijala. U Republici Hrvatskoj elektronički i električni otpad kao što su baterije je definiran „*Pravilnikom o baterijama i akumulatorima i otpadnim baterijama“* u kojem su navedeni pojmovi i osobe koje sudjeluju u procesu recikliranja baterija. Također u Republici Hrvatskoj, postoji osam ovlaštenih sakupljača otpadnih baterija i akumulatora te tri koncesionara za obradu i oporabu otpadnih baterija i akumulatora. Trenutno ne postoji potpuni reciklažni pogon za otpadne baterije već se nakon prvog stupnja rastavljanja izvoze. Cilj Republike Hrvatske je povećati sakupljanje baterija kao i cjelokupnog elektroničkog i električnog otpada, dok potpuni reciklažni pogon za određenu vrstu baterije trenutno nije u planu. Najveći razlog su veliki financijski izdaci te složeni procesi

koji se još uvijek razvijaju u svijetu u cilju veće iskoristivosti materijala iz baterija. Mnogi se slažu da je budućnost recikliranja baterija velika poslovna prilika jer udio litij – ionskih baterija u svijetu postaje sve veći te se procjenjuje kako će potražnja za litijem i kobaltom porasti više od tri puta prema dosadašnjoj potrošnji. Uslijed takvog potraživanja, cijena ovih metala značajno raste što povećava samu profitabilnost tvrtke i reciklažnog pogona za takvu vrstu baterije. Tvrtka OnTo Techology smatra kako će recikliranje baterija do 2025. godine biti zasigurno snažna industrija a njihov cilj je naučiti unaprijediti postupak recikliranja materijala iz baterija u sljedeće tri godine.

LITERATURA

[1] M. Kljajin, M. Opalić, A. Pintarić : Recikliranje električnih i elektroničkih proizvoda, Slavonski Brod – Zagreb – Osijek, studeni 2006.

[2] All about batteries, URL : http://www.allaboutbatteries.com/history-of-batteries.html 10.7.2017.

[3] Battery Center , URL : http://www.upsbatterycenter.com/blog/experiment-make-daniell-cell/ 10.7.2017.

[4] Pc Chip, URL : http://pcchip.hr/ostalo/tech/baterije-vrste-tehnologija-izrade-i-nacin-rada/ 11.7.2017.

[5] Industrial Panasonic, URL : https://eu.industrial.panasonic.com/products/batteries-energy-products/primary-batteries 12.7.2017.

[6] T. Marshall : Comparison table of secondary batteries, Battery University, BU-107, travanj 2016.

[7] Inhabitat, URL : http://inhabitat.com/tag/lithium-ion-batteries/ 16.7.2017.

[8] Lipoguide, URL : https://rogershobbycenter.com/lipoguide 16.7.2017.

[9] B. Brown : To build a battery today, Digital Trends, kolovoz 2016.

[10] C. Pillot : Avicenne energy analyses, Xining, China, lipanj 2015.

[11] Simboli, https://www.zenicablog.com/sta-znace-simboli-na-ambalazi/ 22.7.2017.

[12] Plan gospodarenja otpadom Republike Hrvatske za razdbolje od 2017. – 2022. Zagreb, siječanj 2017.

[13] Fond za zaštitu okoliša, URL : http://www.fzoeu.hr/ 26.7.2017.

[14] U.S. Environmental protection Agency URL : https://www.epa.gov/ 28.7.2017.

[15] Gravita Engineering and technology, URL : http://www.gravitatechnomech.com/Battery-Recycling/flowchart.html 28.7.2017.

[16] Hrvatska Agencija za okoliš i prirodu : Pregled podataka za posebne kategorije otpada (Otpadne baterije i akumulatori, Zagreb, prosinac 2016.

[17] Narodne novine, broj 93/13: Pravilnk o baterijama i akumulatorima i otpadnim baterijama i akumulatorima, Zagreb, listopad, 2015.

[18] Karlovac (Novo reciklažno dvorište) URL : http://www.karlovac.hr/novosti/otvoreno-reciklazno-dvoriste-na-ilovcu/5674 3.8.2017.

[19] Narodne novine, br. 153/09., 63/11., 130/11. i 56/13, Pravilink o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, Zagreb, lipanj, 2013.

[20] F. Tedjar, J. C. Foudraz : Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium – ion secondary batteries, Pariz, srpanj, 2015.

SAŽETAK (SA KLJUČNIM RIJEČIMA)

Kroz rad su objašnjeni principi rada elektrokemijske ćelije i različite vrste baterija zbog važnosti poznavanja materijala koji sudjeluju u procesu recikliranja baterija. Glavni problem je broj odbačenih baterija koje mogu izazivati trajne posljedice na budućnost očuvanja okoliša jer se elektrokemijske ćelije sastoje od različitih materijala od kojih su još uvijek neki izrazito opasni za okoliš poput : žive, olova, kadmija, nikla, cink i kobalta. Uslijed odbačenosti takve vrste otpada može se ozbiljno ugroziti zdravlje ljudi, životinja kao i onečistit prirodu. Pravilnikom o baterijama i akumulatorima i otpadnim baterijama (NN 111/2015) određene su smjernice koje su doprinosile udjelu smanjenja opasnog otpada u baterijama i njihovom pravilnom zbrinjavanju kao i uvjeti koji se moraju poštovati pri prikupljanju dotrajalih baterija, evidenciji i skladištenju. Kroz rad su prikazani procesi recikliranja različitih vrsta baterija kao i način na koji se dobiva potpuno novi upotrebljivi materijal te problemi s kojima se susreću reciklažni pogoni.

KLJUČNE RIJEČI : baterije, elektrokemijske ćelije, okoliš, materijali, recikliranje, reciklažni pogoni

SUMMARY (KEY WORDS)

Throughout this final work principles of electrochemical cell work and different types of batteries are explained due to the importance of knowing the materials involved in the battery recycling process. The main problem is the number of discarded batteries that can cause permanent consequences on the future of environmental protection because the electrochemical cells consist of a variety of materials, some of which are still extremely dangerous for the environment such as : mercury, lead, cadmium, nickel, zinc and cobalt. Due to the discarding this kind of waste, it can seriously endanger the health of humans, animals as well as impure nature. Battery, accumulators and waste batteries regulations in Republic of Croatia (NN 111/2015) provides guidelines that have contributed to the share of hazardous waste reduction in batteries and their proper disposal, as well as the conditions that need to be met when collecting , tracking and storaging dumped batteries. Throughout this final work the recycling processes of different types of batteries are presented, as well as the way in which the new material is used and the problems faced by the recycling company.

KEY WORDS : batteries, electrochemical cells, environment, materials, recycling, recycling company

ŽIVOTOPIS

Daniel Lozina rođen je 23. srpnja 1995. u Našicama. Nakon završene Osnovne škole Bratoljuba Klaića Bizovac upisao je 2010./2011. Elektrotehničku i prometnu školu u Osijeku, program obrazovanja za stjecanje strukovne kvalifikacije/zanimanja Tehničar za mehatroniku. Po završetku srednje škole, u rujnu 2014. godine upisuje preddiplomski stručni studij elektrotehnike na Elektrotehničkom fakultetu u Osijeku, smjer Elektroenergetika.

Daniel Lozina

_____

(Vlastoručni potpis)