Oslobađanje elektrodnog materijala iz litij-ionskih baterija atricijskim čišćenjem

Tenjer, David

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:111110

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij rudarstva

OSLOBAĐANJE ELEKTRODNOG MATERIJALA IZ LITIJ-IONSKIH BATERIJA ATRICIJSKIM ČIŠĆENJEM

Diplomski rad

David Tenjer

R 234

Zagreb, 2020.

KLASA: 602-04/20-01/56
URBROJ: 251-70-03-20-3
U Zagrebu, 07.09.2020.

David Tenjer, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

1.
2. Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/20-01/56, UR. BROJ: 251-70-11-20-1 od 01.04.2020. godine priopćujemo temu diplomskog rada koja glasi:

OSLOBAĐANJE ELEKTRODNOG MATERIJALA IZ LITIJ-IONSKIH BATERIJA ATRICIJSKIM ČIŠĆENJEM

Za voditelja ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o diplomskom ispitu prof. dr. sc. Gordan Bedeković, redoviti profesor Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditelj

(potpis)

Prof. dr. sc. Gordan Bedeković

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za završne i diplomske ispite

(potpis)

Doc. dr. sc. Dubravko Domitrović

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

OSLOBAĐANJE ELEKTRODNOG MATERIJALA IZ LITIJ-IONSKIH BATERIJA ATRICIJSKIM ČIŠĆENJEM

David Tenjer

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za rudarstvo i geotehniku
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Električni i elektronički (EE) otpad predstavlja sve veći problem za sustav gospodarenja otpadom. Recikliranje EE otpada se nameće kao rješenje tih problema. Recikliranjem, osim što se smanjuju količine otpada i štetnost za okoliš, dobivaju se i vrijedne sekundarne sirovine. Litij-ionske baterije čine značajan udio u ukupnim količinama EE otpada s tendencijom povećanja zbog sve raširenije primjene, ponajprije u pametnim telefonima, prijenosnim računalima te električnim i hibridnim vozilima. Postojeće tehnike i tehnologije recikliranja Li-ionskih baterija ostavljaju prostora za napredak, ponajprije u pogledu utjecaja na okoliš. Stoga je u ovome radu ispitana učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala (litij-kobalt oksida i grafita) iz litij-ionskih baterija, kao jednog od segmenata reciklažnog procesa, primjenom atricijskog čišćenja pri različitim vrijednostima radnih parametara. Usitnjeni materijal je preduvjet za primjenu atricijskog čišćenja. Stoga je ispitana i učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala uslijed sitnjenja u reznom mlinu te je određena ukupna učinkovitost reciklažnog procesa koji uključuje oba postupka. Rezultati ispitivanja ukazuju da atricijsko čišćenje elektroda Li-ionskih baterija, kao postupak oslobađanja elektrodnog materijala, ima značajno manji štetan utjecaj na okoliš i manje pogonske troškove u odnosu na konkurentske postupke uz relativno visoku učinkovitost. Obzirom na takve rezultate postoji potencijal za primjenu atricijskog čišćenja u procesima recikliranja litij-ionskih baterija.

Ključne riječi: Oslobađanje, raščin, elektrodni materijal, litij-kobalt oksid, grafit, litij-ionske baterije, atricijsko čišćenje, recikliranje

Diplomski rad sadrži: 66 stranice, 21 tablica, 35 slika i 51 referencu.

Jezik izvornika: hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Gordan Bedeković, redoviti profesor RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Gordan Bedeković, redoviti profesor RGNF
Dr. sc. Ivan Sobota, docent, RGNF
Dr. sc. Dalibor Kuhinek, docent RGNF

Datum obrane: 11.09.2020., Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Master's Thesis

RECOVERY OF ELECTRODE MATERIAL FROM LITHIUM-ION BATTERIES BY ATTRITION SCRUBBING

David Tenjer

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mining and Geotechnics
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

Electrical and electronic (EE) waste is a growing problem for the waste management. Recycling of EE waste is a solution for these problems. In addition to reduce waste and environmental damage, recycling also provides valuable secondary raw materials. Lithium-ion batteries make a significant share of total EE waste with a tendency to increase. Existing techniques and technologies for recycling Li-ion batteries leave room for improvement, primarily in terms of environmental impact. Therefore, the separation efficiency of electrode material (lithium-cobalt oxide and graphite) from lithium-ion batteries is determineted in this paper, as one of the segments of the recycling process, by using attrition scrubbing. Shredded material is a prerequisite for the application of attrition scrubbing. Therefore, the separation efficiency of electrode material due to grinding in a mill to the class of -8 mm was examined and the overall efficiency of the recycling process, which involves both procedures, was determined. Test results indicate that attrition scrubbing of the electrodes of Li-ion batteries, as the process of the separation of electrode material from metal foils, has significantly lower negative impact on the environment and lower operating costs compared to competing processes with relatively high efficiency. Given such results, there is potential for the application of attrition scrubbing in lithium-ion battery recycling processes.

Keywords: Separation, carbon, graphite, lithium-cobalt oxide, Li-ion battery, attrition scrubbing, recycling

Thesis contains: 66 pages, 21 tables, 35 figures and 51 references.

Original in: Croatian

Archived in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisors: Full Professor Gordan Bedeković, PhD

Reviewers: Full Professor Gordan Bedeković, PhD
Assistant Professor Ivan Sobota, PhD
Assistant Professor Dalibor Kuhinek, PhD

Defence date: September 11, 2020., Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. BATERIJE 3
2.1. Osnovna podjela i vrste baterija 4
2.1.1. Primarne baterije 4
2.1.2. Sekundarne baterije 5
3. LITIJ-IONSKE BATERIJE 7
3.1. Katoda 7
3.2. Anoda 9
3.3. Separator 10
3.4. Elektrolit 11
4. ZAŠTO RECIKLIRATI LITIJ-IONSKE BATERIJE? 12
4.1. Zakonska regulativa 13
4.2. Sekundarne sirovine 14
4.3. Zaštita okoliša 15
5. RECIKLIRANJE LITIJ-IONSKIH BATERIJA 17
5.1. Hidrometalurški proces 17
5.2. Pirometalurški proces 18
5.3. Direktno fizičko recikliranje 18
6. OSLOBAĐANJE ELEKTRODNOG MATERIJALA 19
6.1. Termički tretman 19
6.2. Otapanje veziva u odgovarajućem otapalu 19
6.3. Ultrazvučni tretman 21
6.4. Mehaničko-kemijski tretman 21
6.5. Mehanički tretman 22
7. ATRICIJSKO ČIŠĆENJE 23
7.1. Atricijsko čišćenje elektroda litij-ionskih baterija 24
8. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA 26
8.1. Opis uzorka 26
8.2. Korišteni uređaji i oprema 27
8.2.1. Laboratorijska vaga 27
8.2.2. Rezni mlin 27
8.2.3. Laboratorijsko vibracijsko sito 28

8.2.4. Atricijski uređaj 29
8.2.5. Električni sušionik 30
8.2.6. Multimetar 30
8.2.7. Zaštitna oprema 31
8.3. Proces ispitivanja 32
8.3.1. Rastavljanje baterija prijenosnih računala 33
8.3.2. Pražnjenje Li-ion baterija 34
8.3.3. Rastavljanje litij-ionskih baterija tipa 18650 35
8.3.4. Sitnjenje Al i Cu folija s elektrodnim materijalom 37
8.3.5. Klasiranje usitnjenog materijala 40
8.3.6. Atricijsko čišćenje 41
8.3.7. Pranje (odmuljivanje) 43
8.3.8. Odvodnjavanje 45
9. REZULTATI I DISKUSIJA 49
9.1. Prvi radni stupanj 49
9.2. Drugi radni stupanj 51
9.3. Reciklažni proces 57
10. ZAKLJUČAK 60
11. LITERATURA 61

POPIS SLIKA

Slika 1-1 Recikliranje otpadnih baterija (MENAFN, 2020)..... 2
Slika 2-1 Dijelovi baterije (Shutterstock, 2014)..... 4
Slika 2-2 Primarne baterije (Wikipedia, 2011)..... 5
Slika 2-3 Litij-ionske i litij-polimerna baterija (EasyAcc, 2016)..... 6
Slika 3-1 Princip rada Li-ion baterije (Buchmann, 2011)..... 7
Slika 3-2 Katoda Li-ion baterije (Alibaba, 2020)..... 7
Slika 3-3 Anoda Li-ion baterije (MTI Corporation, 2020)..... 9
Slika 4-1 Projekcija potrebe za Li-ion baterijama u periodu od 2015. do 2030. godine (Seeking Alpha, 2020)..... 12
Slika 4-2 Cijena Li-ion baterija u razdoblju od 2010. do 2018. godine (Goldie-Scot, 2019) 12
Slika 4-3 Baterija e-automobila Tesla i baterija mobitela (Horvatić, 2017; Rukavina, 2018) 13
Slika 4-4 Projekcija izvora litija za proizvodnji litij-ionskih baterija (Gaines i dr., 2018.) 15
Slika 4-5 Eksplozija litij-ionske baterije (Brown, 2016.)..... 15
Slika 4-6 Emisije SO_x prilikom dobivanja litij-kobalt-oksida iz primarnih sirovina i u procesima recikliranja (Gaines i dr., 2018.) 16
Slika 7-1 Atricijski uređaj s dvije ćelije (Sobota, 2019/2020) 23
Slika 8-1 Digitalna laboratorijska vaga „Mettler Toledo“ 27
Slika 8-2 Rezni mlin „Cutting Mill RETSCH SM 2000“ 28
Slika 8-3 Laboratorijski vibracijski uređaj za sijanje „FRITSCH Analysette 3“ 29
Slika 8-4 Atricijski uređaja i impeler 29
Slika 8-5 Električni sušionik „Instrumentaria ST-06“..... 30
Slika 8-6 Multimetar „Iskra MI 7045“ 31
Slika 8-7 Zaštitna oprema..... 31
Slika 8-8 Blok dijagram postupaka eksperimentalnog dijela ispitivanja 33
Slika 8-9 Baterije prijenosnih računala 34
Slika 8-10 Dijelovi baterije prijenosnog računala 34
Slika 8-11 Pražnjenje Li-ion baterija u vodenoj otopini NaCl-a (na početku)..... 35
Slika 8-12 Pražnjenje Li-ion baterija u vodenoj otopini NaCl-a (nakon 24 sata) 35
Slika 8-13 Dijelovi Li-ion baterije 36
Slika 8-14 Dijelovi Li-ion baterije (razmotani svitak) 36

Slika 8-15 Izdvojene aluminijske folije s LiCoO2 i bakrene folije s grafitom klase +8 mm 37
Slika 8-16 Usitnjeni materijal klase -8 mm 38
Slika 8-17 Podizanje razine vode i pojava pjene u pokusima s brzinom vrtnje impelera od 1350 min^{-1} 43
Slika 9-1 Učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala atricijskim čišćenjem (15 min) prikazana iskorištenjem korisne komponente (I_k) kao funkcije gustoće suspenzije (ρ_s) i brzine vrtnje impelera (v) 55
Slika 9-2 Učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala atricijskim čišćenjem prikazana iskorištenjem korisne komponente (I_k) kao funkcije vremena trajanja atricije, t (10, 15 i 20 min) 56
Slika 9-3 Proces direktnog fizičkog recikliranja 58
Slika 9-4 Učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala za sitnjenje, atricijsko čišćenje i ukupni reciklažni proces prikazana preko iskorištenja korisne komponente (I_k) 59

POPIS TABLICA

Tablica 3-1 Svojstva katodnih materijala Li-ion baterija (Nitta i dr., 2015) 8
Tablica 3-2 Svojstva anodnih materijala Li-ion baterija (Nitta i dr., 2015) 9
Tablica 3-3 Zahtjevi za separatoru u Li-ion baterijama (Deng, 2015) 10
Tablica 4-1 Cijena komponenti Li-ion baterija, 12. ožujka. 2020. (Dailymetalprice, 2020) 14
Tablica 6-1 Efikasnosti oslobađanja (raščina) elektrodnih materijala od strujnih kolektora, trajanje 1 sat (Tong i dr., 2005) 20
Tablica 8-1 Masa Li-ion baterije i njenih sastavnih dijelova (Lain, 2001.) 36
Tablica 8-2 Granulometrijski sastav usitnjenog uzorka 38
Tablica 8-3 Vizualni pregled usitnjenog materijala 39
Tablica 8-4 Prozvodi klasiranja 41
Tablica 8-5 Maseni udio čvrste faze u suspenziji 42
Tablica 8-6 Masa i vizualni pregled atriranih uzoraka nakon 15 minuta atricijskog čišćenja i pranja (odsjev klase 8/0,1 mm) 44
Tablica 8-7 Masa i vizualni pregled atriranih uzoraka nakon 10, 15 i 20 minuta atricijskog čišćenja i pranja (odsjev klase 8/0,1 mm) 45
Tablica 8-8 Gustoća vode, $LiCoO_2$ i grafita (Materialsproject, 2020; POCO GRAPHITE, 2015) 46
Tablica 8-9 Masa i vizualni pregled atricijom oslobođenog materijala nakon 15 minuta atricijskog čišćenja (osušeni prosjev klase -0,1 mm) 46
Tablica 8-10 Masa i vizualni pregled atricijom oslobođenog materijala nakon 10, 15 i 20 minuta atricijskog čišćenja (osušeni prosjev klase -0,1 mm) 48
Tablica 9-1 Rezultati klasiranja usitnjenog početnog materijala koji je izdvojen iz baterija 50
Tablica 9-2 Pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala uslijed sitnjenja .. 51
Tablica 9-3 Rezultati pokusa (mase proizvoda) atricijskog čišćenja s vremenom atricije od 15 minuta 52
Tablica 9-4 Rezultati pokusa (mase proizvoda) atricijskog čišćenja s vremenima atricije od 10, 15 i 20 minuta 53
Tablica 9-5 Pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala atriciskim čišćenjem (15 min.) 53

Tablica 9-6 Pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala atriciskim čišćenjem (10, 15 i 20 min.) 56

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA

Oznaka	Jedinica	Opis
Q_s	$m \cdot A \cdot h \cdot g^{-1}$	specifični kapacitet baterije
Q_v	$m \cdot A \cdot h \cdot cm^{-3}$	volumetrijski kapacitet baterije
U	V	napon
D	cm^2/s	koeficijent difuzije
b	µm	debljina
A	m^2	površina
T	°C	temperatura
E	GWh	energija
s	$/kWh	jedinična cijena baterijskog sklopa
S	$/kg	prosječna cijena materijala
pH	-	koncentracija vodikovih iona
t	min	vrijeme
c	g/kg	topivost
η	%	stupanj efikasnosti
d	mm	dimenzije zrna
l	mm	dimenzije otvora sita
P	W	snaga elektromotora
m	g	masa
ρ	g/cm^3	gustoća
EF	g/toni	emisijski faktor
ρ_s	%	maseni udio čvrste faze u suspenziji
U	g	masa ulaznog uzorka
u	%	maseni udio elektrodnog materijala u klasi 8/0,1 mm
K	g	masa koncentrata
m_k	g	masa korisne komponente u koncentratu
J	g	masa jalovine
I_m	%	maseno iskorištenje
K	%	kvaliteta koncentrata
I_k	%	iskorištenje korisne komponente u koncentratu

3. UVOD

Evolucija i razvoj suvremenog društva povezani su s korištenjem različitih materijala dostupnih čovječanstvu. Ubrzan rast svjetske populacije i urbanizacija, modernizacija društva, kao i izuzetan tehnološki napredak koji se na globalnom nivou odvija tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, u potpunosti je povezan sa eksploatacijom različitih ruda nemetala te naročito ruda metala (Ranitović, 2016).

Hiperprodukcija uzrokuje velike količine otpada, a poseban problem čini električni i elektronički otpad (EE otpad) s obzirom da je to najbrže rastuća vrsta otpada, a kao takva čini velik problem sa aspekta gospodarenja otpadom u svijetu. Intenzivna proizvodnja i suvremene tehnologije zahtijevaju i veliku količinu energije koja se nakon proizvodnje može odmah slati u elektroopskrbnu mrežu ili pohranjivati u baterije ili akumulatore, koji su nakon upotrebe isto tako definirani kao EE otpad.

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 korištenje u električnim vozilima. Također, povećanjem proizvodnje električne energije stvorila se potreba za skladištenjem energije, a osim toga sve veći udio u ukupnoj potrošnji energije dolazi iz obnovljivih izvora energije. Obnovljivi izvori energije kao što su vjetroelektrane i solarne elektrane su ograničene diskontinuiranom proizvodnjom te je nužno omogućiti „skladištenje“ energije kako bi se omogućilo iskorištavanja u vrijeme kada je proizvodnja nedostupna ili smanjena. Stoga bi u budućnosti baterije mogle preuzeti ulogu velikih izvora električne energije. Primjena baterija se danas može vidjeti svakodnevno, a najviše se koriste u već spomenutim prijenosnim elektroničkim uređajima. Danas se baterije sve više upotrebljavaju i u prijevoznim sredstvima gdje služe kao izvor električne energije.

Nakon prestanka korištenja baterija slijedi njihovo zbrinjavanje ili recikliranje (slika 1-1), a zbog njihovih karakteristika i sve većih količina to čini problem. Međutim, otpad koji potječe od odbačenih elektronskih i električnih proizvoda, pa tako i otpadni akumulatori i baterije, predstavljaju otpad čija je prerada danas jedan od prioriteta. Ova prioritetnost zbrinjavanja EE otpada zapravo je direktno izražena kroz vrlo visok stupanj ekonomsko-ekološkog značaja reciklaže ove vrste otpada. Iako klasificiran kao opasan otpad koji u sebi

sadrži neke od najštetnijih i najtoksičnijih materija, poput žive (Hg), olova (Pb), kroma (Cr) ili kadmija (Cd), EE otpad istovremeno karakterizira i vrlo visok sadržaj metala, poput bakra (Cu), aluminija (Al), cinka (Zn), nikla (Ni), kositra (Sn) ili kobalta (Co) ali i vrlo vrijednih metala poput zlata (Au), srebra (Ag), platine (Pt) i paladija (Pd), što ga čini izuzetno atraktivnom sekundarnom sirovinom (Ranitović, 2016).

Ipak, suvremeni zahtjevi za intenzivnijim i sveobuhvatnijim praćenjem utjecaja na okoliš, nameću konstantnu potrebu za pronalaženjem za okoliš prihvatljivijih i energetski efikasnijih modela gospodarenja otpadom. Upravo zato, pred suvremenim društvom nalazi se prioritetan zadatak koji se odnosi na definiranje novih modela, koji trebaju omogućiti značajnu prevenciju ili smanjenje nastajanja novih količina otpada, optimizaciju potrošnje prirodnih resursa i za okoliš prihvatljivije metode zbrinjavanja otpada.



Slika 3-1 Recikliranje otpadnih baterija (MENAFN, 2020)

U ovom radu je ukratko dan pregled postupaka recikliranja litij–ionskih baterija s naglaskom na dio koji se odnosi na oslobađanje elektrodnog materijala od katode i anode. Osim opisa postupaka i prikaza rezultata dijela dosadašnjih ispitivanja provedenih na tu temu, teorijski je opisan i eksperimentalno ispitan postupak separacije elektrodnog materijala od elektroda litij-ionskih baterija mehaničkim atricijskim čišćenjem te je određena efikasnost oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala od elektroda uslijed sitnjenja i uslijed atricijskog čišćenja. Naglasak je stavljen na izdvajanje elektrodnog materijala kao korisne komponente zbog njegove visoke cijene kao sekundarne sirovine i mogućnosti ponovne upotrebe u novim litij-ionskim baterijama. Osim toga, taj materijal ($LiCoO_2$) u otpadnim baterijama ima značajan potencijalni utjecaj na ljude i okoliš. Litij je lako zapaljiv u reakciji sa zrakom te prilikom izgaranja dolazi do emisija toksičnih plinova, dok udisanje kobaltne prašine nadražuje dišne puteve i može dovesti do kroničnog bronhitisa.

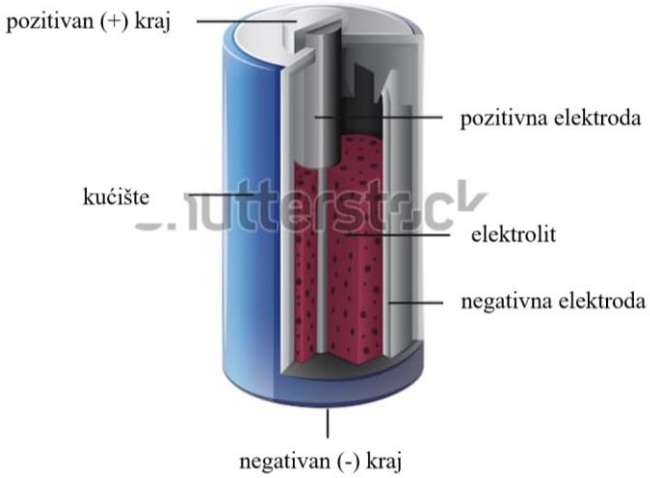
4. BATERIJE

Baterije su postale uobičajen dio elektroopreme u različitim prijenosnim električnim i elektroničkim uređajima. Ipak, one su izuzetan izum s dugom i zanimljivom povijesti a jednako tako i uzbudljivom budućnosti. Baterija je uređaj 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 (Ranitović, 2016).

Prema Pravilniku o baterijama i akumulatorima i otpadnim baterijama i akumulatorima (NN 111/15), baterija ili akumulator je svaki izvor električne energije proizvedene izravnim pretvaranjem kemijske energije, koji se sastoji od jednog ili više primarnih baterijskih članaka (koji nisu namijenjeni ponovnom punjenju) ili jedne ili više sekundarnih baterijskih članaka (koji su namijenjene ponovnom punjenju).

Sve baterije se sastoje od dvije elektrode, te su napravljene od materijala koji vodi električnu struju, ali imaju različite uloge. Jedna elektroda je katoda i pozitivnog je, a druga elektroda je anoda i negativnog je naboja. Između elektroda se nalazi elektrolit. Elektrolit je električki vodljiv kemijski spoj koji sadrži pokretljive ione koji prenose električni naboj. Dijelovi baterije su prikazani na slici 2-1.

Baterijske ćelije oslobađaju električnu energiju, jer se kemijska reakcija odvija između anode i katode. Kemijske reakcije koje se javljaju u elektrodama zajednički su poznate kao reakcije redukcije i oksidacije (redoks). U bateriji, katoda je oksidirajuće sredstvo jer prihvaća elektrone iz anode, a katoda je redukcijsko sredstvo, jer daje elektrone. Tijekom reakcije dolazi do protoka iona između anode i katode. Slobodni ioni skupljaju se unutar anode, a kao rezultat toga, dvije elektrode imaju različite naboje. Anoda postaje negativno nabijena dok se elektroni oslobađaju, a katoda postaje pozitivno nabijena. Ova razlika u naboju uzrokuje da se elektroni žele kretati prema pozitivno nabijenoj katodi, što nije ostvarivo zbog separatora. Uloga separatora je odvajanje anode i katode unutar baterije. Bez separatora bi došlo do kratkog spoja i baterija ne bi pravilno radila. Vanjski dio baterije (kućište) najčešće je građen od polietilena, polipropilenskog sloja i karbonizirane plastike (Palermo, 2015).



Slika 4-1 Dijelovi baterije (Shutterstock, 2014)

4.1. **Osnovna podjela i vrste baterija**

Prema osnovnoj podjeli, baterije/akumulatori se dijele na primarne baterije (ne mogu se puniti) i sekundarne baterije tj. akumulatore (mogu se puniti i prazniti određeni broj puta).

4.1.1. Primarne baterije

Ova vrsta baterija je nepunjiva i često podcijenjena 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 veliku ulogu u medicini, daljinskim signalima, satovima, elektroničkim ključevima ili igračkama za djecu. Relativno visoka specifična energija, dugi vijek trajanja i jednostavna uporaba daju primarnim baterijama jedinstvenu prednost u odnosu na druge izvore električne energije. Jedan od nedostataka primarnih baterija je veliki unutarnji otpor, koji pri težim uvjetima opterećenja uzrokuje pad napona i zagrijavanje ćelije. Također, kod primarnih baterija velik utjecaj ima temperatura. U uvjetima rada na niskim temperaturama kemijske reakcije su usporene dok se kod visokih temperatura mogu ubrzati do razine da uzrokuju gubitak kapaciteta u kratkom vremenskom periodu. Prve baterije bile su poprilično nepraktične zbog svoje veličine i izvedbe, dok su moderne baterije znatno manjih dimenzija što omogućuje njihovo lakše korištenje, što je i vidljivo iz

slike 2-2. Radne karakteristike primarnih ćelija ovise o različitim uvjetima, stoga količina elektrokemijske energije ovisi o materijalima od kojih su izrađene i veličini istih.

Najpoznatije vrste primarnih baterija:

a) Cink - ugljik baterija
b) Cink - klorid baterija
c) Alkalna baterija
d) Srebro - oksid baterije
e) Litij - mangan baterije



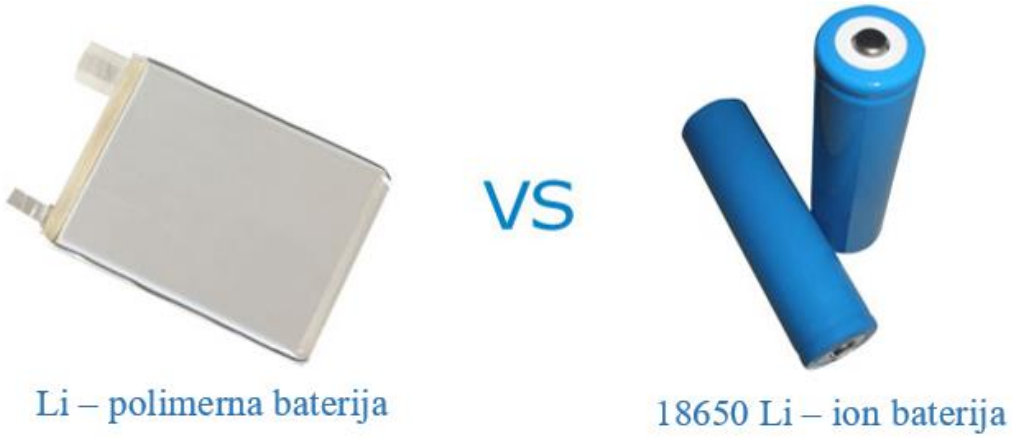
Slika 4-2 Primarne baterije (Wikipedia, 2011)

4.1.2. Sekundarne baterije

Sekundarne baterije su punjive baterije. Princip rada im je isti kao i kod primarnih baterija, tj. kroz kemijsku reakciju u kojoj sudjeluju anoda, katoda i elektrolit, stvara se električna energija, no razlika je u kemijskom sastavu ćelija koje se nalaze u baterijama. Kod sekundarnih baterija kemijska reakcija je povratna. Kada se baterija potroši (odnosno kada negativno nabijeni ioni prijeđu na pozitivnu stranu baterije), može ju se napuniti. Spajanjem sekundarne baterije na vanjski izvor električne energije (struju), događa se suprotni proces, negativno nabijeni ioni se vraćaju na negativnu stranu baterije i ona se opet može upotrijebiti. Na slici 2-3 su prikazane litij-ionske i litij-polimerna baterija i to su najčešće korištene vrste sekundarnih baterija, a osnovna razlika je u elektrolitu. Litij-polimerne baterije mogu se pronaći u različitim izvedbama, a umjesto najčešće korištenog tekućeg elektrolita koristi se gel polimera (Dalmacija, 2016).

Najpoznatije vrste sekundarnih baterija:

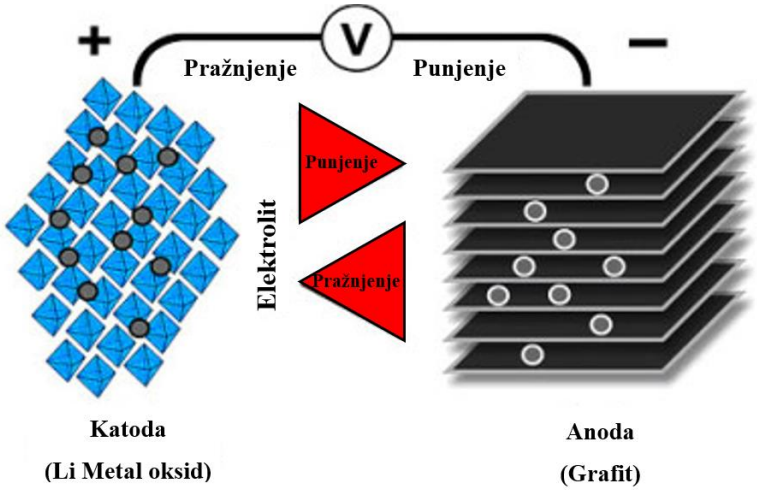
a) Litij - ionske baterije
b) Litij - polimerne baterije
c) Nikal - kadmijeve baterije
d) Nikal - željezo baterije
e) Nikal - cink baterije
f) Nikal - vodik baterije
g) Srebro - cink baterije



Slika 4-3 Litij-ionske i litij-polimerna baterija (EasyAcc, 2016)

5. LITIJ-IONSKE BATERIJE

Litij-ionske baterije se sastoje od: katode, anode, elektrolita i separatora. Ioni litija se kreću između anode i katode, a proces je reverzibilan. Tijekom pražnjenja baterije, ioni prelaze s anode na katodu kroz elektrolit i separator, dok je kod punjenja tok iona obratan, što je prikazano na slici 3-1 (Buchmann, 2011).



Slika 5-1 Princip rada Li-ion baterije (Buchmann, 2011)

5.1. Katoda

U usporedbi sa primarnim litijskim baterijama, gdje se metalni litij koristi u svojstvu anode, Li-ionske baterije koriste litij u svojstvu katodnog materijala koji je vezan za aluminijsku foliju, što se vidi na slici 3-2. U litij-ionskim baterijama, litij je uvijek sastavni dio katodnog materijala ali u različitim strukturnim oblicima, $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ i $LiFePO_4$ (Blomgren, 2017.).



Slika 5-2 Katoda Li-ion baterije (Alibaba, 2020)

Pored litij-kobalt-oksida ($LiCoO_2$), različiti oksidi metala su korišteni u svojstvu katodnog materijala u litij-ionskim baterijama i pripadaju prvoj generaciji katodnih materijala, kako navodi Whittingham (2004). Toksičnost i visoka cijena kobalta, dovela je do razvoja druge generacije katodnih materijala.

Medić i dr., u radu iz 2018. godine navode da drugoj generaciji katodnih materijala pripada litij-mangan-oksid ($LiMn_2O_4$), koji se izdvojio niskom cijenom i ekološkom prihvatljivošću. Velika razgradivost $LiMn_2O_4$ u elektrolitu (naročito pri naponu od 4 V), koja uzrokuje pad kapaciteta baterije, ograničila je upotrebu ovog materijala.

Litij-željezo-fosfat ($LiFePO_4$) i njegovi derivati pripadaju trećoj generaciji katodnih materijala. Kako Gong i dr. (2016.) navode, za razliku od tradicionalnih katodnih materijala, $LiFePO_4$ se odlikuje stabilnošću, niskom cijenom i ekološkom prihvatljivošću. Međutim, mala elektronska provodljivost $LiFePO_4$ i nizak difuzni koeficijent iona Li+ ograničavaju radne performanse katodnog materijala pri velikim gustoćama struje te predstavljaju glavnu prepreku njegovoj komercijalnoj primjeni. Na poboljšanju elektronske provodljivosti $LiFePO_4$ se intenzivno radi (Medić i dr., 2018).

Svojstva najzastupljenijih katodnih materijala u litij ionskim baterijama su prikazana u tablici 3-1.

Tablica 5-1 Svojstva katodnih materijala Li-ion baterija (Nitta i dr., 2015)

Kristalna struktura	Spoj	Specifični* kapacitet ($mAhg^{-1}$)	Volumetrijski** kapacitet ($mAhcm^{-3}$)	Prosječan napon	Stupanj razvoja
Slojevita	$LiTiS_2$	225/210	697	1,9	Komercijaliz.
	$LiCoO_2$	274/148/145	1363/550	3,8	Komercijaliz.
	$LiNiO_2$	275/150	1280	3,8	U razvoju
	$LiMnO_2$	285/140	1148	3,3	U razvoju
	$LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$	280/160/170	1333/600	3,7	Komercijaliz.
	$LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$	279/199/200	1284/700	3,7	Komercijaliz.
	Li_2MnO_3	458/180	1708	3,8	U razvoju
Spinelna	$LiMn_2O_4$	148/120	596	4,1	Komercijaliz.
	$LiCo_2O_4$	142/84	704	4,0	U razvoju
Olivinska	$LiFePO_4$	170/165	589	3,4	Komercijaliz.
	$LiMnPO_4$	171/168	567	3,8	U razvoju
	$LiCoPO_4$	167/125	510	4,2	U razvoju
Tavorit	$LiFeSO_4F$	151/120	487	3,7	U razvoju
	$LiVPO_4F$	156/129	484	4,2	U razvoju

*teorijski/eksperimentalni/tipičan u komercijalnim ćelijama;
**teorijski/tipičan u komercijalnim ćelijama

5.2. **Anoda**

U ranim fazama razvoja baterija, čist litij se koristio kao anoda, što se nije pokazalo kao dobro rešenje. Glavni razlozi koji su onemogućili komercijalizaciju litij-metal baterije su u direktnoj vezi sa sigurnošću čitave baterije i sa njenim kratkim životnim vijekom. Kako bi se izbjegli sigurnosni rizici, radilo se na pronalasku alternativnih rešenja. Kompanija Sony je 1991. godine promovirala grafit kao anodni materijal koji obavija bakrenu foliju, takva izvedba anode je prikazana na slici 3-3. Ugljik ima niz prednosti u usporedbi sa ostalim anodnim materijalima kao što su: relativno niska cijena, zastupljenost u prirodi, umjerena gustoća energije i dug vijek trajanja (Medić i dr., 2018).



Slika 5-3 Anoda Li-ion baterije (MTI Corporation, 2020)

U posljednje vrijeme se ulažu veliki napori sa ciljem da se povećaju radne performanse i kapacitet anodnog materijala u litij-ionskim baterijama. Među novim anodnim materijalima koje navode Nitta i dr. 2015. godine su: ugljikove nanocijevi i nanovlakna, grafen, silicijev oksid, germanij, kositar, oksidi prijelaznih metala, metalni sulfidi, nitridi itd. Svojstva nekih od najčešće korištenih anodnih materijala su prikazana u tablici 3-2.

Tablica 5-2 Svojstva anodnih materijala Li-ion baterija (Nitta i dr., 2015)

Materijal	Potencijal interkalacije Li (V)	Potencijal deinterkalacije Li (V)	Koeficijent difuzije (cm^2/s)	Promjena zapremine
Grafit	0,07; 0,10; 0,19	0,1; 0,14; 0,23	10^{-11}-10^{-7}	10%
LTO	1,55	1,58	10^{-12}-10^{-11}	0,20%
Si	0,05; 0,21	0,31; 0,47	10^{-13}-10^{-11}	270%
Ge	0,2; 0,3; 0,5	0,5; 0,62	10^{-12}-10^{-10}	240%
Sn	0,4; 0,57; 0,69	0,58; 0,7; 0,78	10^{-16}-10^{-13}	255%
Li_2O	/	/	$5 \cdot 10^{-12}$-$5 \cdot 10^{-10}$	/

5.3. **Separator**

Separator je porozna membrana koja sprječava kratki spoj između elektroda suprotnog naboja u istoj ćeliji. Za njegovu izradu se mogu koristiti različiti materijali, a neki od njih su: celuloza, celofan, netkana tkanina, ionoizmenjivačke membrane i mikroporozne tankoslojne membrane proizvedene od polimernih materijala (Zhan i Ramadass, 2009).

U tipičnoj Li-ion ćeliji tipa 18650 (Li-ionske baterije se obično sastoje od 6 do 9 ćelija) koristi se oko 0,07 m^2 do 0,09 m^2 separatora, što je približno 4 % do 5% od cjelokupne mase ćelije (Arora i Zhang, 2004).

Deng (2015) navodi da separator mora biti kemijski i elektrokemijski stabilan prema elektrolitu i elektrodnim materijalima, da treba imati određenu mehaničku čvrstoću, fleksibilnost, visoku ionsku provodljivost i odgovarajuću poroznost, a detaljni zahtjevi za separatore u litij-ionskim baterijama su prikazani u tablici 3-3.

Osim navedenih zahtjeva potrebno je u obzir uzeti i cijenu proizvodnje separatora. Cijena separatora ima značajan utjecaj na cijenu baterije stoga su aktualna istraživanja usmjerena na pronalazak jeftinijih materijala i postupka za proizvodnju separatora za litij-ionske baterije.

Tablica 5-3 Zahtjevi za separatoru u Li-ion baterijama (Deng, 2015)

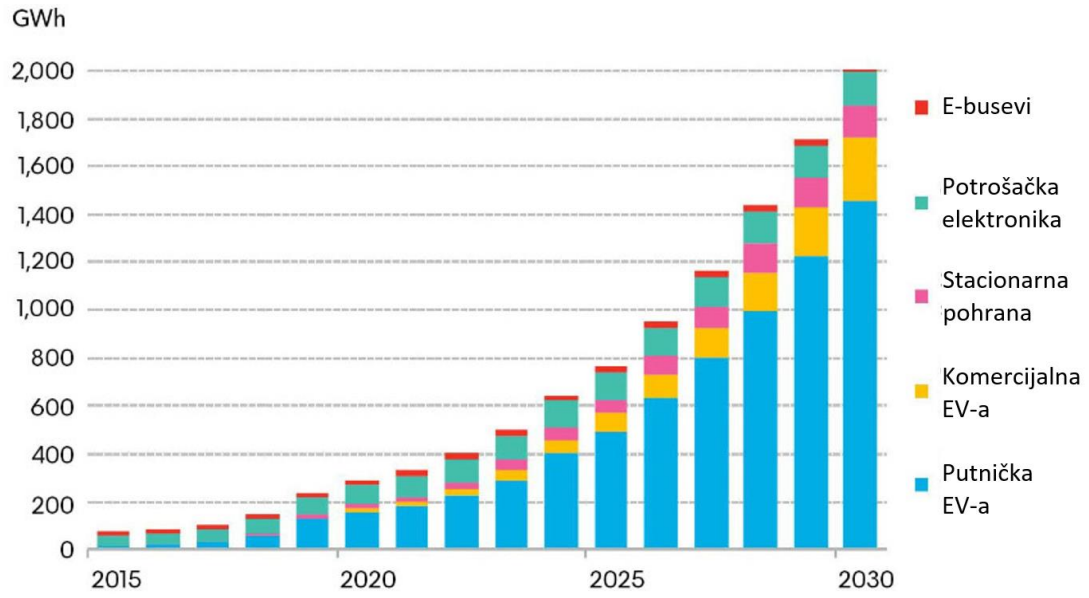
Parametar	**Zahtjev**
Kemijska i elektrokemijska stabilnost	Stabilan na duži vremenski period
Močivost	Potpuna močivost separatora u elektrolitu
Debljina	20 µm – 25 µm
Poroznost	40 % – 60 %
Veličina pora	< 1 µm
Poroznost (MacMullin broj)	< 11
Poroznost (Gurley)	-25 / 25,4 µm
Mehaničke osobine	< 2 % smicanja na 68,947 bara
Probojna čvrstoća	300 g / 25,4 µm
Dimenzionalna stabilnost	kadaje položen ravno, ne savija se
Termičko skupljanje	< 5 % skupljanja nakon 60 min na temp. od 90 °C
Isključivanje	Efikasno isključivanje baterije na povišenim temp.
Stabilnost pri visokoj temperaturi	Očuvanje mehaničkog integriteta na povišenim temp.

5.4. **Elektrolit**

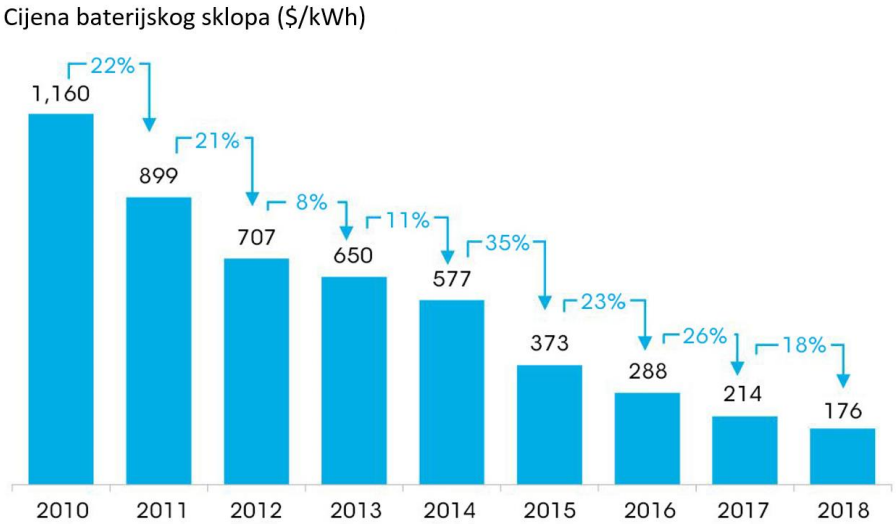
Osnovna funkcija elektrolita u litij-ionskim baterijama je da omogući efikasnu difuziju iona litija između elektroda. Većina elektrolita, koji se koriste u komercijalnim Li-ionskim baterijama, su suhi elektroliti, u kojima je litij u obliku soli litij-heksafluoro-fosfata ($LiPF_6$) otopljen u organskim karbonatima, često u smjesi etilen-karbonata sa dimetil-karbonatom, propilen-karbonatom, dietil-karbonatom i/ili etilmetil-karbonatom (Li i dr., 2016).

6. ZAŠTO RECIKLIRATI LITIJ-IONSKE BATERIJE?

Litij-ionske baterije danas imaju široku upotrebu kao izvor energije za prijenosne elektronske uređaje (mobilni telefoni, prijenosna računala,…) kao i u automobilskoj industriji. Posljednjih godina je potreba za baterijama velikog kapaciteta znatno porasla zbog rasta tržišta električnih vozila i hibridnih električnih vozila. Općenito su potrebe za litij-ionskim baterijama značajno porasle posljednjih godina te se očekuje daljnji rast što je prikazano na slici 4-1. Porast potražnje je dakako utjecao na cijenu Li-ionskih baterija, te je sukladno zakonu ponude i potražnje cijena litij-ionskih baterija značajno pala u periodu od 2010. godine do 2018. (Slika 4-2).

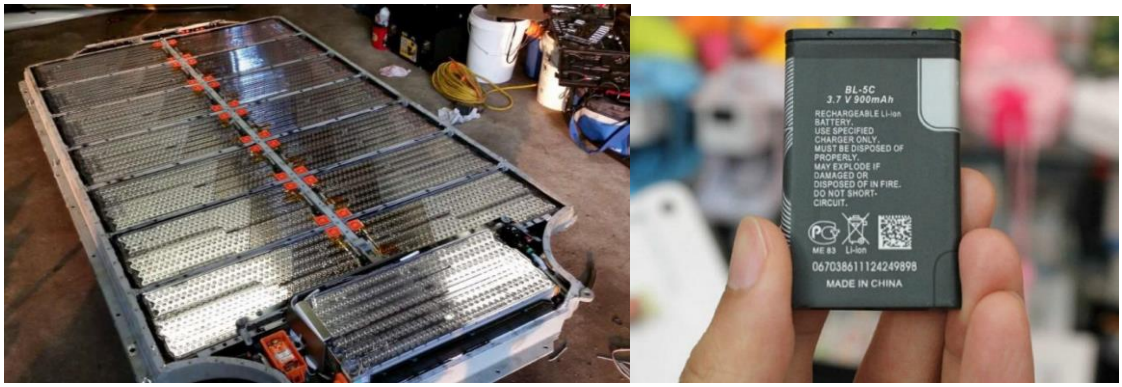


Slika 6-1 Projekcija potrebe za Li-ion baterijama u periodu od 2015. do 2030. godine (Seeking Alpha, 2020)



Slika 6-2 Cijena Li-ion baterija u razdoblju od 2010. do 2018. godine (Goldie-Scot, 2019)

Masa Li-ionskih baterija koje se koriste u električnim vozilima iznosi između 300 kg i 600 kg, a vijek trajanja im je do 10 godina ili dok kapacitet baterije ne padne na 80 % (Berjoza i Jurgena, 2017). Velike baterije iz električnih vozila čine mnogo veći izvor dragocjenih metala kao što su Li, Co, Al i Cu od Li-ionskih baterija koje se koriste za mobilne telefone i prijenosna računala, ali s druge strane i veću količinu otpada ako se ne recikliraju ili ponovno koriste nakon prestanka korištenja (Slika 4-3). Litij-ionske baterije sadrže širok spektar materijala i komponenti, uključujući neke koji su označene kao opasne tvari ali i neke koje se smatraju vrlo vrijednima u pogledu sekundarnih sirovina.



Slika 6-3 Baterija e-automobila Tesla i baterija mobitela (Horvatić, 2017; Rukavina, 2018)

Uzimajući u obzir navedene razloge, recikliranje treba promatrati kao jednu od sastavnih faza u konceptu održivog razvoja. Recikliranjem otpadnih baterija se smanjuje količina otpada i dobivaju sekundarne sirovine. Iz toga proizlazi manja potreba za eksploatacijom ruda u svrhu proizvodnje primarnih sirovina, čime se postiže održivo gospodarenje rudnim blagom te se umanjuju štetni utjecaji na okoliš uzrokovani rudarskom djelatnošću.

6.1. **Zakonska regulativa**

Postupanje s otpadnim baterijama i akumulatorima u zemljama EU uređeno je Direktivom 2006/66/EC o baterijama i akumulatorima i o otpadnim baterijama i akumulatorima. Po uzoru na zemlje EU i u skladu s Direktivom 2006/66/EC, gospodarenje otpadnim baterijama i akumulatorima u RH uređeno je Pravilnikom o baterijama i akumulatorima i otpadnim baterijama i akumulatorima (NN 111/15) i Uredbom o gospodarenju otpadnim baterijama i akumulatorima (NN 105/15 i NN 57/2020).

Na nivou Europske unije, 2006. godine donesena je Direktiva 2006/66/EC. Određeno je da su članice dužne dostići minimalnu dinamiku prikupljanja potrošenih baterija i akumulatora od 25 % do 2012 i 45 % do 2016. Štoviše, proces recikliranja Li-ionskih baterija i akumulatora treba postići minimalnu efikasnost od 50 % tj. recikliranje barem 50% srednje mase prikupljenih baterija i akumulatora (EU Direktiva 2006/66/EC).

Sukladno EU Direktivi 2006/66/EC, recikliranje baterija i akumulatora se definira kao obrada otpadnih baterija i akumulatora za dobivanje produkata koji se mogu direktno ponovo koristiti u proizvodnji baterija i akumulatora ili za druge primjene ili procese. Definicija isključuje mogućnost energetske oporabe tj. prerade otpada u materijal koji se koristi kao gorivo. Proces recikliranja obuhvaća sljedeće korake: prikupljanje baterija, njihovo sortiranje, rastavljanje na komponente i njihovu daljnju transformaciju ka novim proizvodima koji se dalje mogu koristiti.

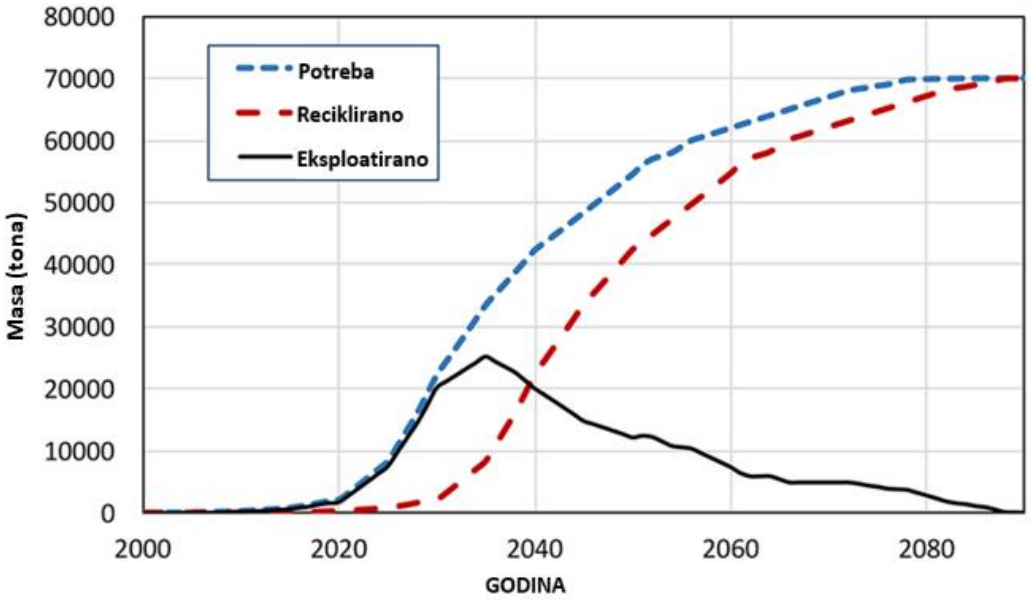
6.2. **Sekundarne sirovine**

Brojne studije se bave recikliranjem potrošenih Li-ionskih baterija sa ciljem dobivanja što je moguće veće količine Co, Li, Cu, Al, Mn, Ni. Razlog tome su relativno visoke tržišne cijene materijala koji su sadržani u baterijama (Tablica 4-1) ali i ranije spomenuti nepovoljni utjecaji na okoliš. Primjerice, prema članku portala Novo.hr iz 2018. godine, cijena kobalta se od 2016. utrostručila.

Tablica 6-1 Cijena komponenti Li-ion baterija, 12. ožujka. 2020. (Dailymetalprice, 2020)

Komponente	Prosječna cijena (US$/kg)
Aluminij	1,6885
Bakar	5,3860
Litij	8,750
Kobalt	32,000

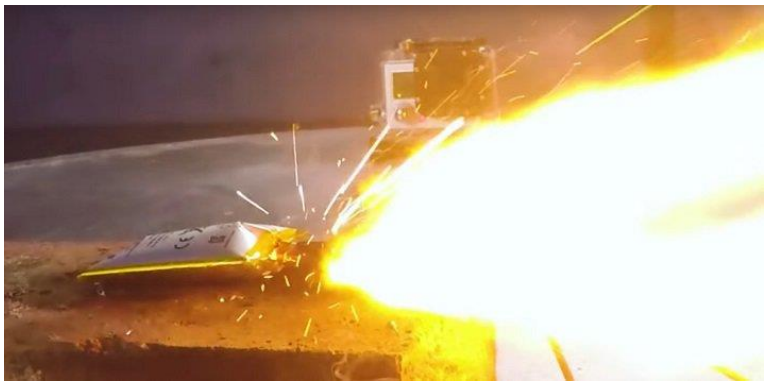
Ekonomski interes se ogleda i u tome što recikliranje baterija može zamijeniti eksploataciju i oplemenjivanje pojedinih mineralnih sirovina te njihovu metaluršku obradu. Gaines i suradnici u svome radu iz 2018. predviđaju da će sa daljnjim razvojem tehnologija recikliranja i sve siromašnijim ili nepristupačnijim rudnim ležištima, recikliranje postati jeftinije i samim time s ekonomskog stajališta isplativije od eksploatacije mineralnih sirovina, što je i prikazano za primjer litija na slici 4-4.



Slika 6-4 Projekcija izvora litija za proizvodnji litij-ionskih baterija (Gaines i dr., 2018.)

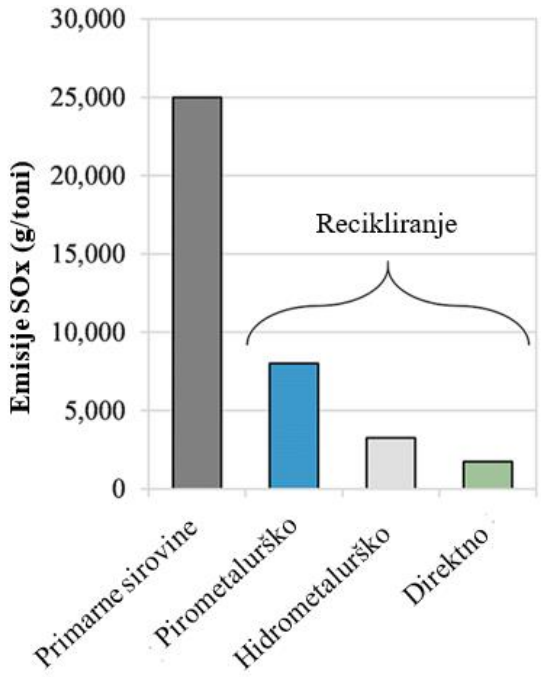
6.3. **Zaštita okoliša**

Neadekvatno postupanjem s litij-ionskim baterijama može imati štetnih učinaka na čovjeka i okoliš. Velik problem nastaje odlaganjem Li-ion baterija na komunalna odlagališta otpada zato što može doći do samozapaljenja i eksplozije baterije uslijed kratkog spoja ili mehaničkog oštećenja jer litij burno reagira u reakcijama sa zrakom ili vodom (slika 4-5), što pak rezultira požarom na odlagalištu i emisijom štetnih plinova. Plinovi koje emitiraju pregrijane ili zapaljene Li-ion baterije su toksični i kancerogeni, a uzrok tome je katodni materijal. Katodni materijal su oksidi metala, odnosno litijev-oksid uz dodatak kobalta, nikla ili mangana.



Slika 6-5 Eksplozija litij-ionske baterije (Brown, 2016.)

Nije zanemarivo ni to što dobivanje sekundarnih sirovina recikliranjem može smanjiti potrebe za eksploatacijom ruda te se tako mogu umanjiti štetni utjecaji eksploatacije mineralnih sirovina na okoliš. Reciklaža ima određeni negativan utjecaj na okoliš, ali je manji od utjecaja prilikom eksploatacije primarnih sirovina. Gaines i suradnici su 2018. objavili podatke o emisijama SO_x po toni proizvedenog litij-kobalt-oksida iz primarnih sirovina i emisijama SO_x prilikom dobivanja tone litij-kobalt-oksida različitim postupcima recikliranja (slika 4-6). Konceptualno, proces dobivanja korisnih materijala recikliranjem veoma je sličan procesima dobivanja materijala iz primarnih sirovina (ruda), odakle je čitav ovaj industrijski pravac dobio naziv Urbano Rudarstvo (Urban Mining, eng.), a koji se u najširem smislu može definirati kao proces „sistematske upotrebe antropogenih materijala u urbanim sredinama“ (Brunner i dr., 2011).



Slika 6-6 Emisije SO_x prilikom dobivanja litij-kobalt-oksida iz primarnih sirovina i u procesima recikliranja (Gaines i dr., 2018.)

Međutim, ova koncepcijska sličnost prerade primarnih i sekundarnih sirovina ima jednu suštinsku razliku. Naime, dok primarna proizvodnja vodi ka nastajanju novih količina otpada (jalovina, otpadne vode iz oplemenjivanja mineralnih sirovina) i sve intenzivnijem korištenju prirodnih sirovina i energenata, Urbano Rudarstvo u potpunosti zadovoljava koncept održivog razvoja, direktno smanjujući potrošnju prirodnih resursa i energije uz istovremeno zbrinjavanje postojećih i minimalizaciju novonastalih količina otpada (Brunner i dr., 2011).

7. RECIKLIRANJE LITIJ-IONSKIH BATERIJA

Recikliranje baterija kao tehnološki postupak započinje prikupljanjem dotrajalih ili odbačenih baterija na za to predviđenim mjestima. Ukoliko je to slučaj, potrebno je rastavljanje u skladištima ili reciklažnim dvorištima ako se baterije nalaze u određenim otpadnim elektroničkim uređajima, a zatim se na siguran način transportiraju do reciklažnog pogona. Slijedi proces sortiranja različitih vrsta baterija i njihovo pražnjenje te sitnjenje, a zatim separacija različitih materijala odgovarajućim separacijskim metodama. U početnoj fazi separacije izdvajaju se plastika i nehrđajući čelik, kasnije se odvaja elektrodni materijal od strujnog kolektora (aluminijske i bakrene folije) i taj elektrodni materijal se podvrgava procesu luženja. Odvojeni aluminij i bakar, isto tako predstavljaju proizvode koji se mogu ponovno koristiti. Luženjem elektrodnog materijala se izdvajaju kobaltove i litijeve soli.

Postupci koji se koriste u industriji za reciklažu baterija, a koji se sastoje od različite kombinacije fizičkih i kemijskih procesa, mogu se podijeliti na: hidrometalurški proces, pirometalurški proces i direktno fizičko recikliranje (Viriyadhika, 2007).

7.1. **Hidrometalurški proces**

Hidrometalurški proces započinje fizičkim rastavljanjem otpadnih baterija na komponente, a potom slijedi tretiranje pojedinačnih dijelova baterija odgovarajućim kemijskim procesima. U prvom koraku ovog postupka se Li-ionske baterije rastavljaju na ćelije. Ćelije se isprazne, a zatim fizički rastave na sastavne dijelove: kućišta, katode (aktivni materijal i Al folije), anode (grafit i Cu folije) i separatore. Katode i anode se potope u N-metil-2-pirolidon (NMP) pri temperaturi od 100 °C na jedan sat kako bi se oslobodio litij-kobalt-oksid od aluminijske folije, a grafit od bakrene. Nakon jednoga sata, aktivni materijal se sijanjem odvaja od Al i Cu folija. Sljedeći korak u procesu je zagrijavanje na 700 °C. U ovom koraku dolazi do sagorijevanja grafita i polivinilidenfluorida (PVDF) koji je vezao aktivni materijal za elektrode (Al i Cu folije). Slijedi proces elektrolize u kojem razdvojene količine ovise o jakosti struje, a rezultat je dobivanje metala visoke čistoće, u ovom slučaju kobalta i bakra. Recikliranje litija započinje luženjem u otopini koja ima pH vrijednost veću od 12. Litij se u konačnici dobiva u talogu litijevog karbonata tako što se pH vrijednost otopine snizi na 8 ili 9 uslijed dodavanja vode koja je zasićena ugljikovim dioksidom. Talog se suši na 105 °C (Dunn i dr., 2012).

7.2. **Pirometalurški proces**

Pirometalurški proces se bazira na fizičko-kemijskim procesima transformacije materijala pri visokim temperaturama sa ciljem dobivanja metala iz litij-ionskih baterija. Baterije se uvode u peć na visokoj temperaturi, a mogu ali i ne moraju biti rastavljene. Peć ima tri zone zagrijavanja. U prvoj, zoni pred zagrijavanja, temperatura je ispod 300 °C. Ova niža temperatura smanjuje rizik od eksplozije, a elektrolit sporo isparava. Sljedeća zona je zona pirolize plastike i nalazi se na temperaturi od oko 700 °C. Sagorijevanje plastike baterija ima pozitivne učinke na proces, pomaže održavanju visoke temperature i smanjuje cjelokupne troškove energenata potrebnih za zagrijavanje peći. Posljednja je zona topljenja i reduciranja, u kojoj se metalni materijali pretvaraju u trosku koja sadrži Li, Al, Si, Ca i nešto Fe. Ukoliko je Mn prisutan u katodnom materijalu, on će također otići u trosku. Formira se legura Cu, Co, Ni i Fe. U ovoj fazi procesa, temperature dosežu od 1200 °C do 1450 °C. Otpadni plinovi koji se oslobađaju, tretiraju se u postrojenju za obradu istih. U ovom procesu se Al i Li ne recikliraju jer to nije ekonomično i energetski opravdano. Nastala troska se može koristiti kao koristan agregat u betonu. Legura prolazi dva stupnja luženja iz kojih se dobivaju Cu i Fe u obliku soli. Da bi se dobio kobalt, dodaje se HCl u koraku ekstrakcije otapala, u kome se dobiva kobalt u obliku $CoCl_2$. Ovaj spoj oksidira u kobalt oksid Co_3O_4, a zatim žari sa Li_2CO_3 da bi se dobio $LiCoO_2$ koji zahtijeva daljnji tretman kako bi se ponovno mogao koristio u Li-ionskim baterijama (Dunn i dr., 2012).

7.3. **Direktno fizičko recikliranje**

Direktan fizički proces reciklaže omogućava dobivanje materijala za proizvodnju novih baterija, uz minimalnu daljnju obradu. Prvo se baterije isprazne i rastave na pojedinačne ćelije koje se smještaju u komoru u koju se dodaje CO_2. Temperatura i tlak se povećavaju ne bi li se CO_2 doveo iznad kritične točke. Superkritični ugljikov-dioksid ekstrahira elektrolit (EMC, DC, $LiPF_6$) iz ćelije. Kada se smanje temperatura i tlak, elektrolit se odvaja od plinovitog CO_2. Daljnjim procesima elektrolit se može ponovo koristiti u baterijama. Ćelije, koje ne sadrže elektrolit, se dalje podvrgavaju procesima sitnjenja u odsustvu vode i kisika da bi se izbjegla kontaminacija materijala. Komponente ćelija se odvajaju metodama separacije koje se zasnivaju na razlikama u električnoj provodljivosti, gustoći ili ostalim svojstvima. Razgradnja polivinilidenfluorida (PVDF), koji ima ulogu veziva aktivnog materijala za elektrode, se ne radi, što je nedostatak ovoga procesa. Ovaj proces ima prednost da sve komponente baterije, uključujući i aluminij, mogu biti reciklirane i da se mogu ponovno koristiti. Elektrolitni materijal oslobođen sitnjenjem se pomoću sita odvaja od aluminijske i bakrene folije i dalje se tretira luženjem (Dunn i dr., 2012).

8. OSLOBAĐANJE ELEKTRODNOG MATERIJALA

Neposredno prije procesa luženja elektrodnog materijala iz istrošenih Li-ionskih baterija, neophodno je potpuno odvojiti katodni materijal od aluminijske folije. Katodni materijal je najčešće vezan za aluminijsku foliju pomoću organskog veziva PVDF (polivinilidenfluorid). Za postizanje oslobađanja (raščina) katodnog materijala od strujnog kolektora, mogu se primijeniti neke od predtretmanskih tehnika kao što su: termički tretman, otapanje veziva u odgovarajućem otapalu, ultrazvučni tretman, mehaničko-kemijski i mehanički tretman (Medić i dr., 2018.).

8.1. Termički tretman

Termički tretman podrazumijeva žarenje katodnog materijala na određenoj temperaturi, kako bi došlo do uklanjanja PVDF-a. Oslobađanje katodnog materijala od aluminijskog kolektora se može postići žarenjem katode na temperaturi od 250 °C do 300 ºC u trajanju od 30 min (Meshram i dr., 2016), kao i na temperaturi od 700 °C, kako navode Senćanski i dr. u svome radu iz 2017. godine. Ukoliko se pravilno ne izabere temperatura žarenja, može doći do sljepljivanja katodnog materijala za aluminijski kolektor, što za posljedicu ima smanjenje efikasnosti procesa valorizacije ciljanih metala. Yang i dr. (2016) navode da, prilikom termičkog tretmana katodnog materijala temperatura treba biti iznad 550 ºC (razlaganje PVDF), ali ispod 650 ºC (temperatura topljenja Al) kako bi se izbjeglo sljepljivanje katodnog materijala za aluminijsku foliju.

Termički tretman ima prednosti u odnosu na druge predtretmanske tehnike, što se ogleda u jednostavnosti tretmana. Glavni nedostatak pri termičkoj obradi katodnog materijala je što se ne mogu reciklirati organski spojevi i što je neophodno postrojenje za pročišćavanje otpadnih plinova koji se oslobađaju prilikom sagorijevanja ugljika i organskih spojeva (Medić i dr., 2018.).

8.2. Otapanje veziva u odgovarajućem otapalu

Katodni materijal se može osloboditi od strujnog kolektora otapanjem PVDF-a (polivinilidenfluorid) u odgovarajućim organskim otapalima kao što su: N-metil-pirolidon (NMP), N-dimetil-formamid (DMF), N-dimetil-acetamid (DMAC), dimetil sulfoksid (DMSO) i aceton (Ordoñez i dr., 2016).

Contestabile i dr. su u radu iz 2001. godine predstavili proces reciklaže litij-ionskih baterija bez prethodnog razdvajanja katodnog i anodnog materijala. Interni aktivni elektrodni materijali se tretiraju 60 min sa N-metil-pirolidonom na 100 °C u trajanju od 1 sata. Postupkom filtracije izdvajaju se bakar i aluminij, koji se nakon adekvatnog čišćenja mogu koristiti u različite svrhe.

Usporedba efikasnosti oslobađanja (raščina) elektrodnih materijala od strujnih kolektora postupkom otapanja veziva u raznim organskim otapalima, pri različitim temperaturama u trajanju od 1h je prikazana u tablici 6-1. Iz tablice se može vidjeti da je NMP najefikasnije organsko otapalo za PVDF vezivo (topivost oko 200 g/kg otapala). Na temperaturi od 70 ºC, stupanj efikasnosti otapanja PVDF iznosi 100 %. Autori kao nedostatak ovog postupka navode visoku cijenu kemikalije, što postupak čini neekonomičnim. Također, može se zapaziti da se upotrebom acetona na temperaturi od 40 ºC postiže značajan stupanj efikasnosti otapanja PVDF od 80 %. Međutim, sa povećanjem temperature aceton brzo ispari, što ga čini manje efikasnim od NMP (Tong i dr., 2005).

Tablica 8-1 Efikasnosti oslobađanja (raščina) elektrodnih materijala od strujnih kolektora, trajanje 1 sat (Tong i dr., 2005)

Otapalo	**Stupanj efikasnosti procesa (%)**		
	20 °C	**40 °C**	**70 °C**
NMP	27,12	80,66	100
Aceton	27,06	80,66	70 (50 °C)
DMSO	20,83	50,73	80,17
DMF	10,64	30,22	50,44

Za oslobađanje katodnog materijala od aluminijske folije može se koristiti i natrijeva lužina (NaOH). Za razliku od organskih otapala, koja omogućavaju otapanje organskog veziva, upotrebom NaOH dolazi do otapanja aluminija i oslobađanja aktivnog materijala. Alkalno otapanje aluminija se izvodi u kipućoj 5M otopini NaOH u trajanju od 30 min. Nakon filtriranja, talog se ispire vrućom vodom do pH = 7, suši na temperaturi od 110 ºC, a potom žari na temperaturi od 600 ºC. Dobiveni filtrat je po kemijskom sastavu natrijev-aluminat ($NaAlO_2$) i kao takav se može koristiti u proizvodnji zeolita i aluminija.

Provedenim ispitivanjima Senćanski i dr. (2017) su utvrdili da je efikasnost takvoga procesa gotovo 100 %.

8.3. **Ultrazvučni tretman**

Mehanizam oslobađanja katodnog materijala od aluminijske folije primjenom ultrazvučne kupelji se može sagledati sa dva aspekta. Prvo, ultrazvučni valovi uzrokuju konvektivno kretanje otapala, pa se na taj način povećava brzina otapanja PVDF, što dovodi do povećanja efikasnosti oslobađanja katodnog materijala. Drugi aspekt je vezan za proces formiranja velikog broja sitnih vakumskih otvora, pri čemu plin iz otopine ulazi u te otvore i formira mjehuriće vodene pare. U području visokog tlaka, dolazi do pucanja mjehurića i do oslobađanja velike količine energije. Oslobođena energija, na kontaktu katoda-otapalo, dovodi do otpadanja katodnog materijala sa aluminijske folije. Ultrazvučni tretman, u kombinaciji sa otapanjem veziva u odgovarajućem otapalu i termičkim tretmanom, predstavlja najbolji izbor za oslobađanje katodnog materijala od aluminijskog kolektora (He i dr., 2015).

8.4. **Mehaničko-kemijski tretman**

Ovaj postupak oslobađanja elektrodnog materijala od katode i anode litij-ionske baterije uključuje sitnjenje elektroda u bubnjastom mlinu s kuglama uz dodatak organskog otapala. Organska otapala se kao i u prethodnim tretmanima dodaju s ciljem otapanja PVDF-a.

Zhang i dr. u radu iz 2000. opisuju kako su ekstrahirali vrijedne metale iz otpadnih litij-ionskih baterija. Ispitivanje je rađeno pri sobnoj temperaturi primjenom otopine $NHNO_3$ u bubnjastom mlinu s dodatkom praha Al_2O_3 i bez njega. Rezultati su pokazali da je korištenje Al_2O_3 u mehaničko-kemijskom tretmanu vrlo učinkovito, te da omogućava ekstrakciju Co, kao i Ni i Li s prinosom višim od 90 %.

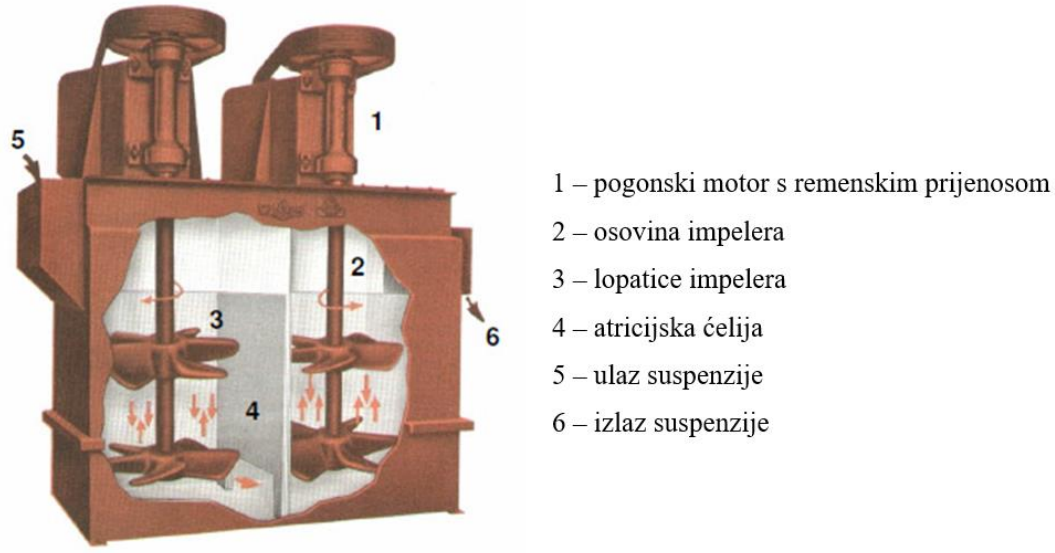
Saeki i dr. (2004) su razvili postupak recikliranja Co i Li iz Li-ion baterija koji se sastoji od mljevenja $LiCoO_2$ s polivinil-klorid-om (PVC). Tijekom faze mljevenja, mehaničko-kemijska reakcija koja nastaje između $LiCoO_2$ i PVC-a dovodi do stvaranja klorida topivih u vodi. Faza mljevenja vrlo je važna jer poboljšava učinkovitost samog procesa. Nakon sitnjenja slijedi ispiranje vodom radi odvajanja nastalih klorida.

8.5. **Mehanički tretman**

Mehanizam oslobađanja elektrodnog materijala od folije samo primjenom sitnjenja, ne uključuje otapanje veziva (PVDF) nego se temelji na postizanju sila raščina koje su veće od sile vezanja elektrodnog materijala za folije. Ovaj postupak ima ograničenja koja se očituju u problematičnom separiranju oslobođenog elektrodnog materijala iz usitnjenog uzorka ukoliko se materijal previše usitni. Međutim, usitnjavanjem materijala na manju granulaciju se postiže veće oslobađanje. Osim toga sitnjenje može biti mokro i suho. Suho sitnjenje je pokazalo bolje rezultate jer je nakon sitnjenja lakše odvajanje oslobođenog elektrodnog materijala (Zhang i dr., 2013).

9. ATRICIJSKO ČIŠĆENJE

Atricijsko čišćenje primjenjuje se za uklanjanje štetnih primjesa (npr. oksida Fe ili filmova nafte) u obliku tankih prevlaka na površini zrna. To je proces kod kojeg se uklanjanje primjesa s površine zrna postiže abrazijom prouzročenom intenzivnim trenjem (međusobnim trljanjem zrna). Takvo intenzivno međudjelovanje zrna postiže se miješanjem guste vodene suspenzije u atricijskoj ćeliji. Miješanje suspenzije ostvaruje se vrtnjom posebno konstruiranog rotora (impelera) pogonjenog elektromotorom. Atricijski uređaji - atritori, koji se primjenjuju u praksi, sastoje se od 2 ili više ćelija (komora), a svaka ćelija opremljena je elektromotorom, remenskim prijenosom i impelerom, kao što je vidljivo na slici 7-1 (Sobota, 2019/2020).



Slika 9-1 Atricijski uređaj s dvije ćelije (Sobota, 2019/2020)

Proces se smatra učinkovitim ako se primjese odstrane s površine zrna bez da se njegova veličina smanji više nego što je to potrebno (svako sitnjenje materijala koje dovodi do znatnih promjena njegovog granulometrijskog sastava nije poželjno). Osim uklanjanja površinskih prevlaka sa zrna, učinkovita atricija osigurava i dezintegraciju (deglomeraciju) međusobno slijepljenih zrna.

Učinkovitost atricijskog čišćenja ovisi o: značajkama atriranog materijala (granulometrijskom, mineralnom i kemijskom sastavu, sraslosti mineralnih komponenti), odabranoj kombinaciji vrijednosti radnih parametara (gustoći suspenzije, vremenu trajanja atricije i brzini vrtnje impelera), te konstrukcijskim značajkama atricijske ćelije i impelera.

Što je suspenzija gušća, to će zrna biti više u međusobnom kontaktu a time i učinak čišćenja veći. Prevelike brzine vrtnje impelera mogu prouzročiti neželjeno usitnjavanje mekših materijala, odnosno pretjeranu abraziju površine tvrđih materijala čime se uz povećanu potrošnju energije nepotrebno stvaraju dodatne količine mulja (Sobota, 2019/2020).

Atricijsko čišćenje svoju primjenu pronalazi u segmentu zaštite okoliša koji se bavi čišćenjem tla, za uklanjanje tankih prevlaka i filmova onečišćujućih tvari s površine zrna tla. To je samo jedan od postupaka koji pripada skupini fizikalnih ex situ postupaka čišćenja tla. Osim toga, atricijsko čišćenje se koristi, između ostalih fizikalnih postupaka, i za oplemenjivanje mineralnih sirovina. Oplemenjivanje kvarcnog pijeska je jedan od primjera primjene atricijskog čišćenja za uklanjanje oksidnih prevlaka s površine zrna pijeska. Treća grana u kojoj se primjećuje potencijal za korištenje atricijskog čišćenja je recikliranje. Provedeno je nekoliko ispitivanja o primjeni atricije u svrhu recikliranja, pa su tako primjerice Boundy i dr., 2017. godine, ispitali učinkovitost atricijskog čišćenja za oslobađanje metala indija iz ekrana LCD televizora, a Čengija (2018) je u svome radu ispitala čišćenje plastike od parafina postupkom atricijskog čišćenja lampiona.

9.1. **Atricijsko čišćenje elektroda litij-ionskih baterija**

Danas, najčešće korištene metode oslobađanja elektrodnog materijala (LiCoO2 i grafita) od elektroda (Al i Cu folije), opisane u 6. poglavlju, imaju svoje prednosti i nedostatke koji su navedeni uz opis pojedinih metoda. Zajednički nedostatci svih tih procesa su visoka cijena i moguće onečišćenje okoliša. Uzrok visoke cijene tih metoda leži u primjeni skupih otapala i/ili visokim zahtjevima za energijom. Rizik od onečišćenja okoliša ili pojedinih sastavnica okoliša se može umanjiti primjenom tehnologija zaštite okoliša, kao što su postrojenja za pročišćavanje otpadnih plinova i/ili otpadnih voda, međutim uvođenje takvih postrojenja i tehnologija može značajno povećati ukupne troškove recikliranja baterija.

Na temelju prethodno opisanog postupka atricijskog čišćenja, navedenih primjena i pregledom rezultata ispitivanja prikazanih u literaturi te naravno, svojstava elektrodnog materijala Li-ion baterija uvidio sam možebitni potencijal primjene atricijskog čišćenja za oslobađanje elektrodnog materijala ($LiCoO_2$ i grafita) od elektroda (Al i Cu folije). Primjena

postupka ovisi o učinkovitosti postupka, odnosno oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala od elektroda te cijeni i utjecaju na okoliš.

Atricijom, odnosno intenzivnim trenjem usitnjenih aluminijskih i bakrenih folija (elektrode), koje na sebi imaju vezan elektrodni materijal ($LiCoO_2$ i grafit) u obliku tanke prevlake u atricijskoj ćeliji, pri optimalnim radnim parametrima bi moglo doći do određenog oslobađanja elektrodnog materijala od elektroda, što je predmet ispitivanja u ovome radu.

Atricijsko čišćenje kao postupak kojim se postiže oslobađanje (raščin) elektrodnog materijala ima znatno nižu cijenu od postupaka koji su ranije opisani jer ne zahtijeva primjenu dodatnih otapala i korištenje značajne količine energije. Osim toga, prilikom mehaničkog atricijskog čišćenja ne nastaju štetni otpadni plinovi i nema onečišćenja vode kemijskim reagensima (otapalima).

10. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA

Laboratorijska ispitivanja oslobađanja elektrodnog materijala iz litij-ionskih baterija provedena su u Laboratoriju za oplemenjivanje mineralnih sirovina i zaštitu okoliša na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Glavna zadaća bila je postizanje potpunog oslobađanja komponenti, obzirom da su korisne komponente, tj. oksidi metala ($LiCoO_2$) i grafit, kemijskim putem spojeni s aluminijskom i bakrenom folijom. Glavni cilj fizikalne separacije je bio razdvajanje crnog praha ($LiCoO_2$ i grafit) od metalnih folija (Al i Cu) u zasebne proizvode.

Fokus ispitivanja je bio usmjeren na određivanje učinkovitosti oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala primjenom atricijskog čišćenja u mehaničkoj atricijskog ćeliji ali je određena i učinkovitost postizanja oslobađanja elektrodnog materijala uslijed sitnjenja.

10.1. **Opis uzorka**

Za ispitivanje mogućnosti oslobađanja elektrodnog materijala iz litij-ionskih baterija od elektroda (folija) mehaničkim atricijskim čišćenjem korištene su otpadne baterije prijenosnih računala. Otpadne baterije za potrebe ovoga ispitivanja su pribavljene iz dva izvora: dio Li-ion baterija je dobiven od privatne osobe iz Bjelovara, a ostatak je dobiven od kompanije Flora VTC koja se bavi gospodarenjem EE otpadom u Republici Hrvatskoj. Prikupljeno je ukupno 186 Li-ion baterijskih ćelija tipa 18650 od kojih je njih 124 bilo u kućištima baterija prijenosnih računala.

Za početak je bilo potrebno ručno rastaviti baterije prijenosnih računala kako bi došli do litij-ionskih ćelija tipa 18650. Pošto je tema ovoga rada oslobađanje elektrodnog materijala od elektroda litij-ionskih baterija mehaničkim atricijskim čišćenjem bilo je potrebno rastaviti baterije kako bi došli do elektroda (Al i Cu folije) za koje je vezan elektrodni materijal ($LiCoO_2$ i grafit). Kako je u ranijim poglavljima navedeno Li-ion baterije su sklone samozapaljenju uslijed mehaničkih oštećenja, stoga su uslijed nemogućnosti usitnjavanja u drobilicama RGN fakulteta na siguran način, ručno rastavljane uz korištenje odgovarajuće zaštitne opreme. Nakon rastavljanja, ručno su izdvojene aluminijska folija sa litij-kobalt-oksidom i bakrena folija sa grafitom koje čine uzorak koji se podvrgava postupcima koji za

cilj imaju oslobađanje elektrodnog materijala od folija i odvajanje oslobođenog materijala iz ukupnog uzorka.

10.2. **Korišteni uređaji i oprema**

U nastavku ovoga poglavlja su navedeni i opisani uređaji i oprema koja je korištena prilikom izvođenja ispitivanja. Opisi uređaja i opreme sadrže tehničke značajke i navode područja primjene pojedinih uređaja. U ovome poglavlju je navedena i korištena zaštitna oprema te su pobrojani štetni utjecaji koje bi takva oprema trebala umanjiti ili anulirati.

10.2.1. Laboratorijska vaga

Radi mogućnosti pripremanja uzoraka određene gustoće i praćenja učinkovitosti procesa potrebno je, u prvom slučaju, precizno izmjeriti masu pojedinog uzorka te u drugom slučaju, odrediti odnos mase pojedine granulacije koja je prethodno odvojena sijanjem i mase cjelokupnog ispitanog uzorka. Masa je izmjerena laboratorijskom digitalnom vagom Mettler Toledo XS6002S koja je prikazana na slici 8-1. Proizvođač Mettler Toledo u tehničkim karakteristikama navodi da je preciznost vage 0,01 gram te ima mjerno područje od 0 g do 6100,00 g.



Slika 10-1 Digitalna laboratorijska vaga „Mettler Toledo“

10.2.2. Rezni mlin

Rezni mlin (slika 8-2) je uređaj koji je korišten za sitnjenje materijala. Korišten je mlin marke Retsch, punog naziva „Cutting Mill RETSCH SM 2000“. Uređaj je očišćen prije upotrebe kako ne bi zaostalo prethodno drobljenih materijala. Rezni mlin koristi sita

različitih veličina otvora kako bi odredio veličinu izlaznog materijala. U ovom slučaju korišteno je sito s veličinom otvora od 8 mm.



Slika 10-2 Rezni mlin „Cutting Mill RETSCH SM 2000“

10.2.3. Laboratorijsko vibracijsko sito

Zadatak sita je da omogući transport materijala po prosjevnoj površini, dovoljan broj neposrednih kontakata zrna dimenzije „*d*“ s otvorima dimenzije „*1*“ i prolaz zrna kroz otvore. U slučaju da je $d < l$, zrna prolaze kroz otvore i završavaju u prosjevu, a u slučaju kada je $d > l$, zrna ne prolaze kroz otvore i završavaju u odsjevu. Dakle, sita daju dva proizvoda: odsjev i prosjev. U slučaju kada sito ima više prosjevnih površina dobije se i više proizvoda sijanja. Kvocijent d/l definira tzv. zrna kritične veličine. Zrna kritične veličine su zrna s omjerom $d/l > 0{,}8$, kada vjerojatnost prolaza zrna postaje vrlo mala. (Bedeković i Salopek, 2008.)

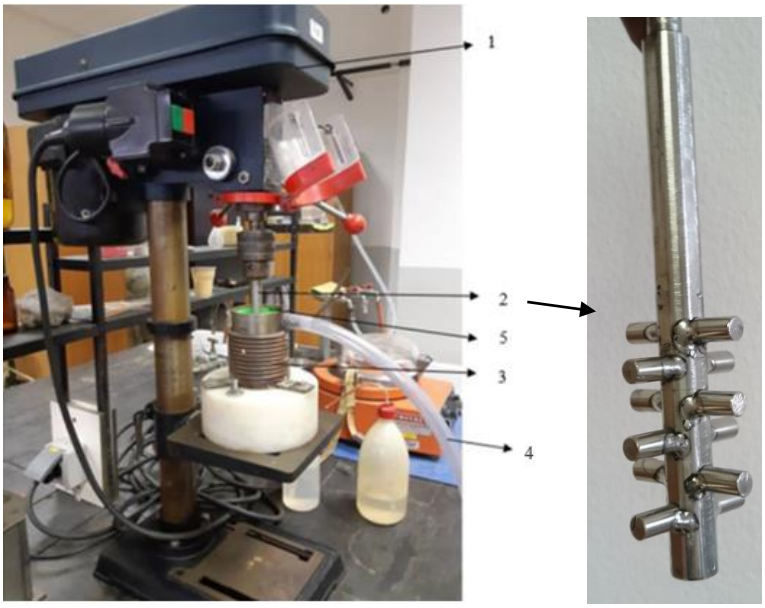
Klasiranje sijanjem je izvedeno pomoću laboratorijskog elektromagnetskog (vibracijskog) uređaja za sijanje FRITSCH „Analysette 3“, koji je prikazan na slici 8-3. Ovaj uređaj omogućava suh i mokar način rada. Kod mokrog sijanja se dodaje voda koja dodatno ispire i pomaže u transportu materijala, a takvo sijanje (pranje na situ) je korišteno nakon atricijskog čišćenja radi odvajanja oslobođenog litij-kobalt-oksida i grafita od ukupnog atriranog uzorka. Korištena su sita s veličinama otvora 2; 1; 0,5; 0,25 i 0,1 mm.



Slika 10-3 Laboratorijski vibracijski uređaj za sijanje „FRITSCH Analysette 3“

10.2.4. Atricijski uređaj

Uklanjanje sloja elektrodnog materijala je postignuto atricijom, tj. abrazijom prouzročenom intenzivnim trenjem (međusobnim trljanjem listića folije). Takvo intenzivno međudjelovanje zrna postignuto je miješanjem guste vodene suspenzije u atricijskoj ćeliji pomoću impelera.



Slika 10-4 Atricijski uređaja i impeler

Ispitivanja su provedena na laboratorijskom atricijskom uređaju (Slika 8-4). Suspenzija se stavlja u ćeliju (3) gdje se miješa pomoću impelera koji se sastoji od lopatica okomitih u odnosu na osovinu (2) pogonjene pogonskim motorom s remenskim prijenosom (1). Ulaz i izlaz suspenzije su na vrhu ćelije gdje se stavlja modificirani poklopac (5) da suspenzija ne bi izlazila van tijekom atricije. Ipak, pri brzini vrtnje impelera od 1350 min^{-1}, suspenzija je podizala poklopac pa se je višak suspenzije odvodio gumenom cijevi (4) smještenom na vrhu ćelije. Atricijska ćelija je kružnog poprečnog presjeka, volumena 400 mililitara, a impeler (mješač) je promjera 500 mm s ravnim lopaticama kružnog poprečnog presjeka u šest nivoa, okomitih u odnosu na vertikalnu osovinu. Ćelija i impeler su izrađeni od nehrđajućeg čelika. Impeler je pogonjen elektromotorm snage 550 W s remenskim prijenosom.

10.2.5. Električni sušionik

Nakon pranja (odmuljivanja) atriranog uzorka, prosjev koji je vodena suspenzija uglavnom litij-kobalt-oksida i grafita, nakon sedimentacije je dekantiran, a ostatak vlage je iz uzorka uklonjen sušenjem u električnom sušioniku „Instrumentaria ST-06“ (Slika 8-5).



Slika 10-5 Električni sušionik „Instrumentaria ST-06“

10.2.6. Multimetar

Radi provedbe ispitivanja u sigurnim uvjetima, svakoj Li-ion bateriji su prije rastavljanja ispitani struja i napon. Mjerenja su izvedena multimetrom marke „Iskra MI 7045“, koji je prikazan na slici 8-6.



Slika 10-6 Multimetar „Iskra MI 7045“

10.2.7. Zaštitna oprema

Litij-ionske baterije mogu imati štetnih učinaka na čovjeka i okoliš. Velik je problem što uslijed mehaničkih oštećenja, koja su neizbježna prilikom rastavljanja, može doći do samozapaljenja baterije uslijed reakcije litijevog oksida sa zrakom ili vodom što pak može rezultirati požarom i emisijom štetnih plinova. Plinovi koje emitiraju pregrijane ili zapaljenje Li-ion baterije su toksični i kancerogenu, uzrok tome je katodni materijal. Katodni materijal koji čine metalni oksidi, odnosno litijev oksid uz dodatak kobalta, nikla ili mangana.

Da bi se uklonile posljedice štetnog djelovanja Li-ion baterija na izvođača ispitivanja, korištena je zaštitna oprema koja se sastoji od zaštitne maske s filtrom, zaštitnih naočala i rukavica (Slika 8-7), a kao dodatna mjera zaštite od štetnih plinova, rastavljanje baterija je izvedeno na otvorenom.



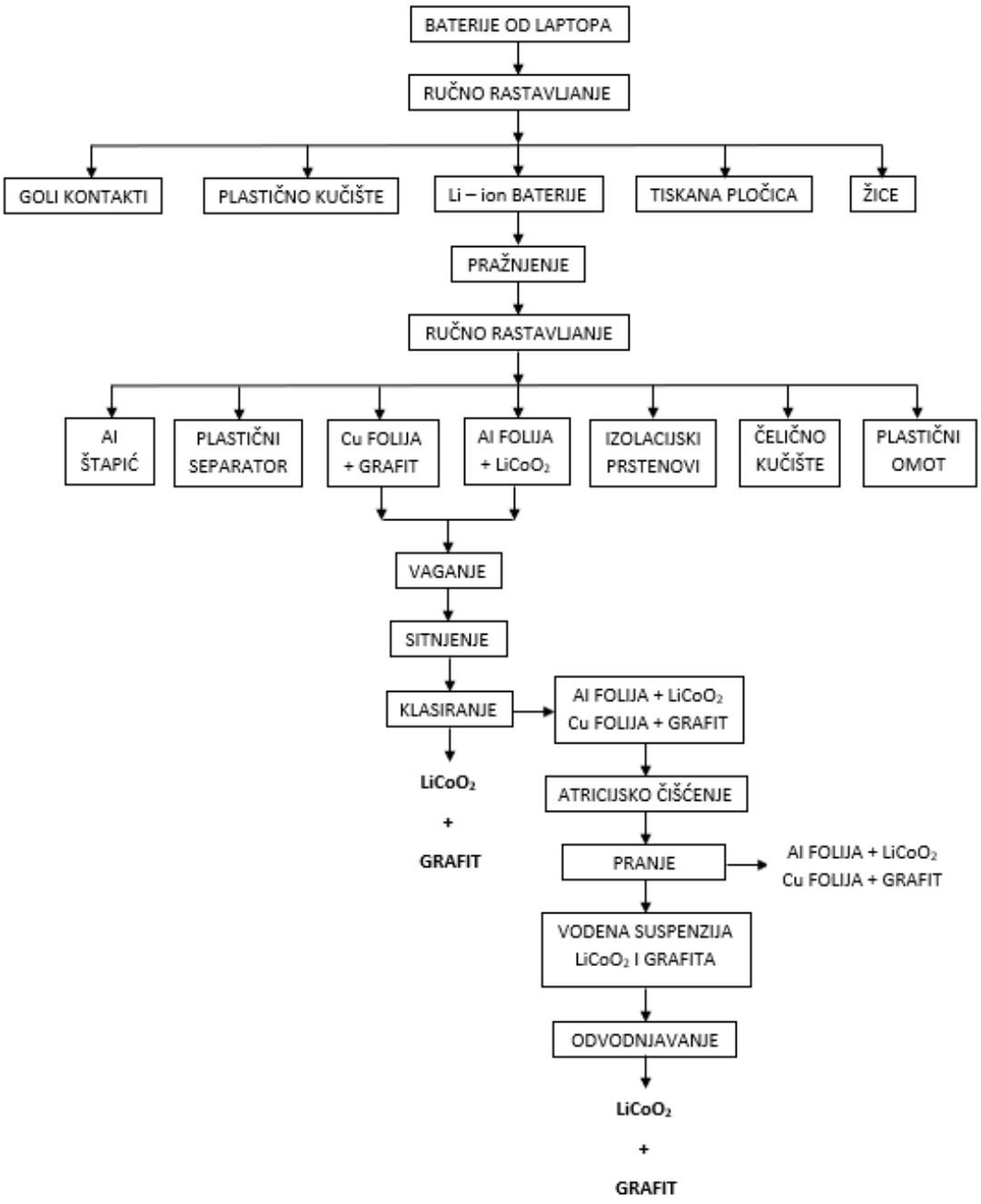
Slika 10-7 Zaštitna oprema

10.3. **Proces ispitivanja**

Eksperimentalni dio se sastojao od nekoliko faza. Prva faza je bila priprema uzorka za sitnjenje. Ova faza je uključivala rastavljanje baterija prijenosnih računala, pražnjenje Li-ion baterija, ukoliko je to bilo potrebno, ručno rastavljanje litij-ion ćelija tipa 18650 i izdvajanje elektroda (Al i Cu folije) s vezanim elektrodnom materijalom ($LiCoO_2$ i grafit) od ostalih dijelova baterije.

Drugu fazu je činilo vaganje izdvojenog materijala (folije koje na sebi imaju vezan elektrodni materijal) i njegovo sitnjenje. Nakon toga je rađena granulometrijska analiza reprezentativnog uzorka usitnjenog materijala te je na temelju nje i vizualnog pregleda određena veličina otvora sita za klasiranje. Za klasiranje je korišteno vibracijsko sito, a cilj je bio odvajanje elektrodnog materijala oslobođenog uslijed sitnjenja iz ukupnog uzorka. Prosjev i odsjev klasiranja su izvagani kako bi se odredila učinkovitost oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala od folija sitnjenjem, čime završava druga faza eksperimentalnog dijela.

U trećoj i posljednjoj fazi je odsjev klasiranja, koji čine usitnjene Al folija s premazom litij-kobalt-oksida i Cu folija s premazom grafita, podvrgnut procesu mehaničkog atricijskog čišćenja. Nakon atricijskog čišćenja, atrirani materijal je ispran (odmuljujen) na vibracijskom situ. Odsjev sita su činile Al i Cu folije s više ili manje vezanog elektrodnog materijala dok je prosjev bio sačinjen od vodene suspenzije $LiCoO_2$ i grafita. Prosjev je odvodnjen postupkom dekantacije, a ostatak vlage je uklonjen sušenjem u električnom sušioniku. Nakon sušenja je ostao suhi crni prah litij-kobalt-oksida i grafita. Blok dijagram koji prikazuje postupke izvedene u eksperimentalnom dijelu ispitivanja je prikazan na slici 8-8.



Slika 10-8 Blok dijagram postupaka eksperimentalnog dijela ispitivanja

10.3.1. Rastavljanje baterija prijenosnih računala

Prikupljeno je ukupno 186 litij-ion baterija tipa 18650 od kojih je njih 124 bilo u kućištima baterija prijenosnih računala (slika 8-9). Baterije prijenosnih računala su različitih oblika i marki te u sebi sadrže različit broj Li-ion baterijskih ćelija, od 4 do 8. Dio Li-ion baterija koji je bio u kućištima baterija prijenosnih računala je izvađen nakon ručnog rastavljanja (slika 8-10). Prilikom ručnog rastavljanja baterija prijenosnih računala osim litij-

ion baterija (ćelija) tipa 18650, odvojena su i plastična kućišta, tiskane pločice, kablovi i goli kontakti vodiča.



Slika 10-9 Baterije prijenosnih računala



Slika 10-10 Dijelovi baterije prijenosnog računala

10.3.2. Pražnjenje Li-ion baterija

Litij-ionske baterijske ćelije odvojene iz baterija prijenosnih računala su pridružene onima koje su nabavljene odvojene. Nakon toga je svih 186 Li-ion baterija tipa 18650 ispitano multimetrom kako bi se utvrdilo jesu li ispražnjene. Prazne baterije su odmah rastavljene, a one za koje je utvrđeno da nisu prazne su podvrgnute procesu pražnjenja u vodenoj otopini NaCl-a. Baterije su potopljene u 5 % vodenu otopinu NaCl-a i tako ostavljene 24 sata. Odmah po uranjanju baterija je došlo do burne reakcije koja se očitovala vrenjem i bojanjem otopine u tamno zelenu boju, što se može vidjeti na slikama 8-11 i 8-12. Nakon 24 sata, baterije su obrisane i osušene na sobnoj temperaturi te su ponovno ispitane multimetrom. Nakon što je utvrđeno da su Li-ion baterije ispražnjene podvrgnute su daljnjem postupku, odnosno ručnom rastavljanju.



Slika 10-11 Pražnjenje Li-ion baterija u vodenoj otopini NaCl-a (na početku)



Slika 10-12 Pražnjenje Li-ion baterija u vodenoj otopini NaCl-a (nakon 24 sata)

10.3.3. Rastavljanje litij-ionskih baterija tipa 18650

Ispražnjene litij-ionske baterije su ručno rastavljene, škarama je odrezan plastični omot, a pilom za metal vrh baterije dok je ostatak kućišta odvojen pomoću kliješta. S oba kraja baterije su odvojeni plastični izolacijski prsteni. Svitak, sačinjen od aluminijske folije s litij-kobalt-oksidom, bakrene folije s grafitom, plastičnog separatora i aluminijskog štapića (slika 8-13) je razmotan, a metalne folije i plastični separator su ručno odvojeni. Prilikom razmatanja dio elektrodnog materijala ($LiCoO_2$ i grafit) je ostao vezan za folije, dio za plastični separator, a dio se potpuno oslobodio. Češće je bilo oslobođenje grafita od bakrene folije nego $LiCoO_2$ od aluminijske. Svi dijelovi Li-ion baterije su prikazani na slici 8-14. Prosječna masa baterije i mase pojedinih dijelova su prikazani u tablici 8-1.



Slika 10-13 Dijelovi Li-ion baterije



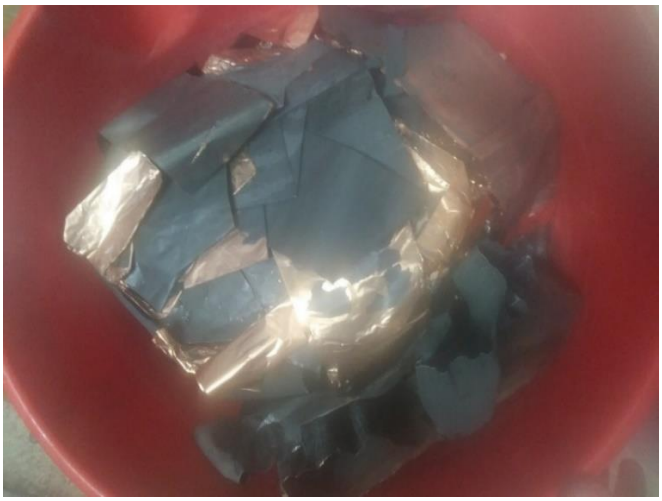
Slika 10-14 Dijelovi Li-ion baterije (razmotani svitak)

Tablica 10-1 Masa Li-ion baterije i njenih sastavnih dijelova (Lain, 2001.)

Dijelovi Li-ion baterije	**Masa (g)**
Li-ion baterija	39,3
Plastični omot	0,5
Kućište	6,3
Izolacijski prsteni	0,2
Aluminijski štapić	0,5
Plastični separator	15,0
Aluminijska folija	1,6
Litij	0,9
Kobalt	6,5
Bakrena folija	2,8
Grafit	5,0

Prikupljene aluminijske folije s $LiCoO_2$ i bakrene folije s grafitom (slika 8-15) su podvrgnute daljnjim postupcima sitnjenja i separacije dok obrada ostalih materijala odvojenih u dosadašnjem postupku nije predmet razmatranja ovoga rada.

Ukupna masa izdvojenoga materijala za daljnju obradu je **3165,8 g**, a granulometrijskom analizom je utvrđeno da je materijal klase +8 mm.



Slika 10-15 Izdvojene aluminijske folije s LiCoO2 i bakrene folije s grafitom klase +8 mm

10.3.4. Sitnjenje Al i Cu folija s elektrodnim materijalom

Kako bi se omogućila primjena postupka atricijskog čišćenja i dodatno oslobađanje (raščin) $LiCoO_2$ i grafita od aluminijske i bakrene folije, cjelokupan materijal izdvojen iz baterija (folije koje na sebi imaju vezan elektrodni materijal) je usitnjen u reznom mlinu. Granulacija materijala na izlazu iz mlina je određena veličinom otvora sita ispod reznih noževa. Korišteno je sito s veličinom otvora od 8 mm. Izmjerena je masa ukupnog usitnjenog materijala u svrhu određivanja gubitaka materijala i pokazatelja uspješnosti oslobađanja (raščina) u slijedećim fazama ispitivanja. Na slici 8-16 je prikazan uzorak nakon sitnjenja.



Slika 10-16 Usitnjeni materijal klase -8 mm

Usitnjeni materijal je homogeniziran i skraćen kako bi se uzeo reprezentativni uzorak na kojem je provedena granulometrijska analiza. Rezultat granulometrijske analize usitnjenog uzorka prikazan je u tablici 8-2, a izgled pojedinačnih izdvojenih klasa u tablici 8-3.

Tablica 10-2 Granulometrijski sastav usitnjenog uzorka

Klasa veličine zrna (mm)	Maseni udio		Maseni udio (cum.%)
	(g)	(%)	
8/2	63,16	62,5	62,5
2/1	7,67	7,5	70
1/0,5	5,46	5	75
0,5/0,25	6,31	6	81
0,25/0,1	8,68	9	90
-0,1	9,82	10	100,0
Σ	101,1	100,00	

cum.- kumulativni ostatak na situ

Tablica 10-3 Vizualni pregled usitnjenog materijala

Klasa veličine zrna (mm)	Masa (g)	Fotografija
8/2	63,16	
2/1	7,67	
1/0,5	5,46	
0,5/0,25	6,31	
0,25/0,1	8,68	
-0,1	9,82	
∑	101,1	

10.3.5. Klasiranje usitnjenog materijala

Cilj klasiranja je izdvojiti (separirati) praškasti elektrodni materijal koji se oslobodio od metalnih folija tijekom sitnjenja iz ukupnog uzorka kako bi se mogla utvrditi učinkovitost oslobađanja (raščina) sitnjenjem. Klasiranje je rađeno na laboratorijskom vibracijskom situ, a veličina otvora sita je odabrana na temelju granulometrijske analize i vizualnog pregleda izdvojenih klasa (tablica 8-2 i 8-3). Za separiranje oslobođenog elektrodnog materijala od folija odabrana je veličina otvora sita u čijem se prosjevu nalazi samo elektrodni materijal, tj. kvaliteta mu je 100 %. Klase 8/2, 2/1 i 1/0,5 milimetra sadrže folije za koje je vezan elektrodni materijal, u klasama 0,5/0,25 mm i 0,25/0,1 mm prevladava elektrodni materijal sa određenim udjelom komadića bakrene folije, dok klasa -0,1 mm sadrži samo crni prah to jest elektrodni materijal.

S obzirom na gore navedeno, usitnjeni materijal je klasiran na laboratorijskom vibracijskom situ s veličinom otvora 0,1 milimetar. Kao što je prikazano u tablici 8-4, prosjev sita (koncentrat) sadrži samo crni prah, to jest litij-kobalt-oksid i grafit te kao takav čini prvi proizvod separacije, a na situ zaostaju Al folija s $LiCoO_2$ i Cu folija s grafitom i čine odsjev sita (jalovina).

Reprezentativni uzorak odsjeva klasiranja (klasa 8/0,1 mm) je izvagan pa ručno opran kako bi se sav elektrodni materijal oslobodio od folija i potom je taj oslobođeni materijal odvojen. Izmjerena je masa osušenog odvojenog elektrodnog materijala te je na temelju te mase i mase ukupnog uzorka klase 8/0,1 mm određen maseni udio elektrodnog materijala (korisne komponente) u klasi 8/0,1 mm. Ta klasa se podvrgava atricijskom čišćenju.

Tablica 10-4 Prozvodi klasiranja

Klasa veličine zrna (mm)	Masa (g)	Maseni udio (%)	Fotografija
8/0,1	2830,3	89	
-0,1	335,5	11	
∑	3165,8	100	

10.3.6. Atricijsko čišćenje

Nakon što je u prethodnom koraku iz početnog uzorka izdvojena klasa -0,1 mm koja sadrži samo elektrodni materijal koji se oslobodio od folija tijekom sitnjenja, klasa 8/0,1 mm se podvrgava atricijskom čišćenju kako bi došlo do daljnjeg oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala od folija. Sav materijal je homogeniziran i skraćen kako bi se formiralo 11 uzoraka, reprezentativnih za klasu 8/0,1 mm. Učinkovitost oslobađanja (raščina) atricijskim čišćenjem ovisi o više parametara koji su navedeni u poglavlju 7. U ovome ispitivanju dio parametara je konstantan, a dio je promjenjiv. Konstantne su bile značajke ulaznog materijala u proces atricije, te geometrijske značajke ćelije i impelera, a promjenjive varijable su brzina vrtnje impelera, gustoća suspenzije i vrijeme trajanja atricijskog čišćenja.

Gustoća suspenzije (ρ_s) je maseni udio čvrste faze u suspenziji koji se određuje računski prema izrazu (8-1). Suspenziju čine uzorak čvrste tvari (klase 8/0,1 mm) i voda, koja se dodaje dok se ne ispuni atricijska ćelija. U tablici 8-5 su prikazane vrijednosti parametra ρ_s pri kojima su provedena ispitivanja.

Maseni udio čvrste faze u suspenziji (ρ_s): $$\rho s = \frac{m_č}{m_s} \cdot 100\ (\%) \qquad (8\text{-}1)$$

gdje je:

$m_č$ - masa čvrste faze u suspenziji

m_s - masa suspenzije

Tablica 10-5 Maseni udio čvrste faze u suspenziji

Masa čvrste faze, $m_č$ (g)	Masa suspenzije, m_s (g)	Maseni udio čvrste faze u suspenziji, ρ_s (%)
120	476,8	25
160	486,3	33
200	510,6	39

Provedeno je 11 ispitivanja pri različitim kombinacijama vrijednosti radnih parametara (tablice 8-6 i 8-7) tj. brzinama vrtnje impelera (v) od 560 min^{-1}, 960 min^{-1} i 1350 min^{-1}, masenim udjelima čvrste tvari u suspenziji (ρ_s) od 25 %, 33 % i 39 %, te vremenima trajanja atricije (t) od 10, 15 i 20 minuta. 9 pokusa je provedeno s vremenom trajanja atricije od 15 minuta, a dva pokusa (pri v = 960 min^{-1} i ρ_s = 33 %) s vremenima trajanja atricije od 10 i 20 minuta.

Kod tri ispitivanja s brzinom vrtnje impelera od 1350 min^{-1} je došlo do pojave guste pjene i podizanja razine vode u atricijskoj ćeliji pa je korištena cijev za odvodnju kako ne bi došlo do nekontroliranog preljevanja suspenzije, što je prikazano na slici 8-17. Istjecanje vode je prestalo nakon nekoliko minuta ali je zbog toga došlo do promjene masenog udjela čvrste faze u suspenziji koji se povećao.



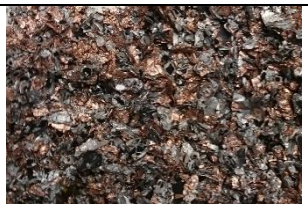
Slika 10-17 Podizanje razine vode i pojava pjene u pokusima s brzinom vrtnje impelera od 1350 min^{-1}

10.3.7. Pranje (odmuljivanje)

Nakon atricijskog čišćenja, atrirani materijal je pran (odmuljujen) na laboratorijskom vibracijskom situ s veličinom otvora 0,1 mm. Za vrijeme sijanja se dodaje voda koja iznosi atricijom oslobođeni elektrodni materijal. U ovoj fazi je došlo do izdvajanja (separacije) čestica elektrodnog materijala, koje su se oslobodile od folija tijekom atricijskog čišćenja, iz atriranog uzorka.

Na situ su, kao odsjev (jalovina) klase 8/0,1 mm, ostale metalne folije s nešto vezanog elektrodnog materijala (tablice 8-6 i 8-7), a prosjev (koncentrat) klase -0,1 mm, odnosno materijal koji je prošao kroz sito, čini vodena suspenzija elektrodnog materijala ($LiCoO_2$ i grafita). Pranje završava u onome trenutku kada je voda koja prolazi u prosjev postala bistra. U ovome ispitivanju, odsjev se smatra jalovinom ali ga je moguće podvrgnuti daljnjoj obradi. Daljnja obrada odsjeva (jalovine), odnosno aluminijskih i bakrenih folija s nešto vezanog elektrodnog materijala, ovisno o zahtjevima za čistoćom metala, može uključivati dodatne separacijske postupke kojim se postiže veća čistoća bakra i aluminija ili se odmah provodi separacija aluminija od bakra. Litij-kobalt-oksid i grafit su korisne komponente u ovome ispitivanju i stoga se prosjev tj. vodena suspenzija u kojoj su one sadržane odvodnjava. Učinkovitost oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala atricijskim čišćenjem je moguće odrediti tek nakon odvodnjavanja prosjeva i to na temelju povećanja udjela klase -0,1 mm u uzorku, utvrđenog usporedbom udjela te klase u uzorku prije i nakon atricijskog čišćenja.

Tablica 10-6 Masa i vizualni pregled atriranih uzoraka nakon 15 minuta atricijskog čišćenja i pranja (odsjev klase 8/0,1 mm)

Broj pokusa	Radni parametri		Masa (g)	Fotografija
	ρ_s (%)	v (min^{-1})		
Pokus 1	25	560	58,29	
Pokus 2	33	560	78,68	
Pokus 3	39	560	95,55	
Pokus 4	25	960	73,50	
Pokus 5	33	960	81,59	
Pokus 6	39	960	90,24	
Pokus 7	25	1350	54,95	

Tablica 8-6 Masa i vizualni pregled atriranih uzoraka nakon 15 minuta atricijskog čišćenja i pranja (odsjev klase 8/0,1 mm) *(nastavak)*

Pokus 8	33	1350	74,76	
Pokus 9	39	1350	87,40	

Tablica 10-7 Masa i vizualni pregled atriranih uzoraka nakon 10, 15 i 20 minuta atricijskog čišćenja i pranja (odsjev klase 8/0,1 mm)

Broj pokusa	Radni parametri		Vrijeme, *t* (min)	Masa (g)	Fotografija
	ρ_s (%)	*v* (min^{-1})			
Pokus 10	33	960	10	89,31	
Pokus 5	33	960	15	81,59	
Pokus 11	33	960	20	78,43	

10.3.8. Odvodnjavanje

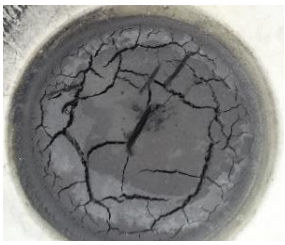
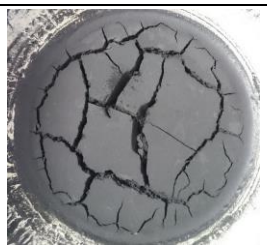
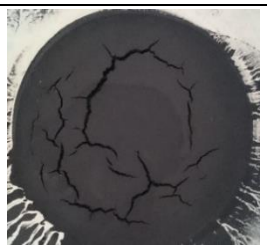
Posljednja faza ispitivanja se sastojala od dva stupnja odvodnjavanja prosjeva: dekantiranja i sušenja u električnom sušioniku. Budući da litij-kobalt-oksid i grafit nisu topivi u vodi te im je gustoća veće od one vode, kao što je vidljivo iz tablice 8-8, dolazi do sedimentacije.

Tablica 10-8 Gustoća vode, $LiCoO_2$ i grafita (Materialsproject, 2020; POCO GRAPHITE, 2015)

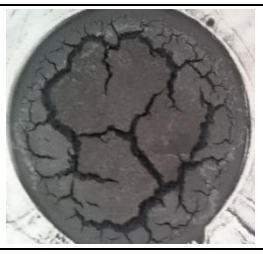
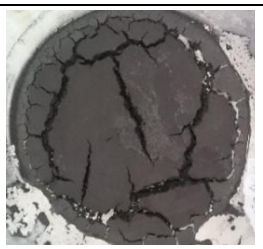
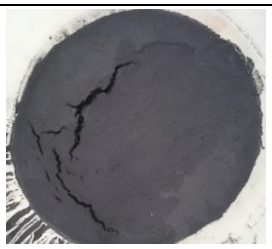
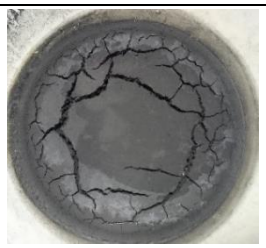
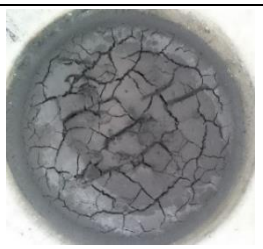
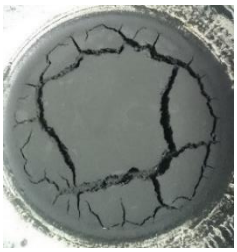
Spoj	**Gustoća (g/cm^3)**
Voda	1,00
$LiCoO_2$	4,93
Grafit	2,26

Prvi stupanj odvodnjavanja čini dekantacija, odlijevanje bistre tekućine iznad sedimentiranog taloga. Ovim postupkom je uklonjena većina vode iz suspenzije. Ipak, dio vode (vlage) ostaje pa je potreban i drugi stupanj odvodnjavanja, odnosno sušenje. Vlažan uzorak je osušenu u električnom sušioniku pri temperaturi od 105 °C. Nakon toga je uzorak vizualno analiziran te je izmjerena masa uzorka radi određivanja pokazatelja uspješnosti oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala od Al i Cu folija uslijed mehaničkog atricijskog čišćenja. U tablicima 8-9 i 8-10 su prikazani osušeni prosjevi pranja atriranih uzorka i njihove mase.

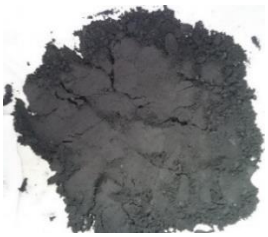
Tablica 10-9 Masa i vizualni pregled atricijom oslobođenog materijala nakon 15 minuta atricijskog čišćenja (osušeni prosjev klase -0,1 mm)

Broj pokusa	Radni parametri		Masa (g)	Fotografija
	ρ_s (%)	v (min^{-1})		
Pokus 1	25	560	61,71	
Pokus 2	33	560	81,32	
Pokus 3	39	560	104,45	

Tablica 8-9 Masa i vizualni pregled atricijom oslobođenog materijala nakon 15 minuta atricijskog čišćenja (osušeni prosjev klase -0,1 mm) *(nastavak)*

Pokus 4	25	960	46,50	
Pokus 5	33	960	78,41	
Pokus 6	39	960	109,76	
Pokus 7	25	1360	65,05	
Pokus 8	33	1360	85,24	
Pokus 9	39	1360	112,60	

Tablica 10-10 Masa i vizualni pregled atricijom oslobođenog materijala nakon 10, 15 i 20 minuta atricijskog čišćenja (osušeni prosjev klase -0,1 mm)

Broj pokusa	Radni parametri		Vrijeme, *t* (min)	Masa (g)	Fotografija
	ρ_s (%)	v (min^{-1})			
Pokus 10	33	960	10	70,69	
Pokus 5	33	960	15	78,41	
Pokus 11	33	960	20	81,57	

11. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovome poglavlju su navedeni rezultati te su određeni tehnološki pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala od aluminijske i bakrene folije za dva radna stupnja. Prvi radni stupanj čini sitnjenje početnog materijala koji je izdvojen iz baterija i klasiranje, a drugi radni stupanj uključuje atricijsko čišćenje odsjeva klasiranja i pranje (odmuljivanje). Osim toga, proračunom je određena učinkovitost oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala u procesu recikliranja koji uključuje oba radna stupnja.

11.1. **Prvi radni stupanj**

Prilikom prvog radnog stupnja je došlo do djelomičnog oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala od folija, sitnjenjem materijala izdvojenog iz baterija (klasa +8 mm). Oslobođeni elektrodni materijal je odvojen (separiran) iz ukupnog uzorka u postupku klasiranja na situ s veličinom otvora 0,1 mm te mu je izmjerena masa. Rezultati klasiranja su prikazani u tablici 9-1.

Radi određivanja masenog udjela elektrodnog materijala u odsjevu klasiranja (klasa 8/0,1 mm), reprezentativni (skraćeni) uzorak odsjeva se pere ručno kako bi se sav elektrodni materijal oslobodio i odvojio od folija. Maseni udio elektrodnog materijala (korisne komponente) u klasi 8/0,1 mm je omjer mase odvojenog elektrodnog materijala (korisne komponenete) iz reprezentativnog uzorka i mase reprezentativnog uzorka tj. računa se prema izrazu 9-1.

- Masa reprezentativnog (skraćenog) uzorka odsjeva: m_r = 32,48 g
- Masa korisne komponente u uzorku odsjeva: m_{kr} = 22,13 g
- Maseni udio elektrodnog materijala u klasi 8/0,1 mm:

$$u = \frac{m_{kr}}{m_r} \cdot 100 = 68{,}13\ \% \qquad (9\text{-}1)$$

Vizualnim pregledom je utvrđeno da je u prosjevu klasiranja završila samo korisna komponenta, što je u skladu s rezultatima granulometrijske analize i vizualnog pregleda izdvojenih klasa uzorka usitnjenog u reznom mlinu (tablice 8-2 i 8-3). Masa korisne komponente u početnom materijalu izdvojenom iz baterija je određena kao zbroj masa korisne komponente u prosjevu i korisne komponente u odsjevu klasiranja, a to je moguće uz pretpostavku da u postupku sitnjenja i klasiranja nema gubitaka mase materijala tj. da je

masa ukupnog usitnjenog i klasiranog materijala jednaka masi početnog materijala izdvojenog iz baterija (folije sa vezanim elektrodnim materijalom).

Tablica 11-1 Rezultati klasiranja usitnjenog početnog materijala koji je izdvojen iz baterija

Početni materijal izdvojen iz baterija (ulaz) kl. +8 mm		Prosjev (koncentrat) klasa -0,1 mm		Odsjev (jalovina) klasa 8/0,1 mm	
U (g)	m_k (g)	K (g)	m_k (g)	J (g)	m_k (g)
3165,80	2263,78	335,50	335,50	2830,30	1928,28

m_k - masa korisne komponente (elektrodnog materijala) K - masa koncentrata

U - masa ulaza J - masa jalovine

Maseni udio korisne komponente u početnom materijalu (u_1) izdvojenom iz baterija (ulazu) je izračunat kao omjer mase korisne komponente u ulazu i mase ulaza U (izraz 9-2).

$$u_1 = \frac{m_k}{U} \cdot 100 = 71{,}51\ \% \tag{9-2}$$

U ovome ispitivanju prosjev klasiranja se smatra koncentratom, a odsjev jalovinom. Tehnološki pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala od folija prilikom sitnjenja početnog materijala izdvojenog iz baterija su:

1. iskorištenje mase koncentrata (I_m),
2. kvaliteta koncentrata (k) i
3. iskorištenje korisne komponente (I_k).

Ti pokazatelji (u daljnjem tekstu: pokazatelji uspješnosti postupka) su prikazani u odnosu na prosjev (koncentrat) a, kao što je već spomenuto u prethodnom tekstu, korisnom komponentom se smatra elektrodni materijal. Tablica 9-2 sadrži vrijednosti pokazatelja uspješnosti postupka, koji su izračunati prema izrazima (9-3), (9-4) i (9-5).

Iskorištenje mase koncentrata (I_m) može se izračunati prema izrazu:

$$I_m = \frac{K}{U} \cdot 100\ (\%) \tag{9-3}$$

gdje je U masa ulaza, a K masa koncentrata.

Kvaliteta koncentrata (k) može se definirati kao postotni sadržaj korisne komponente u koncentratu kao krajnjem produktu, a računa se prema izrazu:

$$k = \frac{m_k}{K} \cdot 100\ (\%) \qquad (9\text{-}4)$$

gdje je m_k masa korisne komponente u koncentratu, a K masa koncentrata.

Iskorištenje korisne komponente u koncentratu (I_k) može se definirati kao odnos mase korisne komponente u koncentratu i mase korisne komponente u ulazu, a računa se prema izrazu:

$$I_k = \frac{K \cdot k}{U \cdot u} \cdot 100\ (\%) \qquad (9\text{-}5)$$

gdje je u postotni sadržaj korisne komponente u ulazu.

Tablica 11-2 Pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala uslijed sitnjenja

Početni materijal izdvojen iz baterija (ulaz) klasa			Prosjev (koncentrat) klasa -0,1 mm		Pokazatelji uspješnosti (%)		
U (g)	m_k (g)	u_1 (%)	K (g)	m_k (g)	I_m	k	I_k
3165,80	2263,78	71,51	335,50	335,50	10,60	100,00	14,82

U - masa ulaza
K - masa koncentrata
u_1 - udio korisne komponente u ulazu
k - kvaliteta koncentrata
I_k - iskorištenje korisne komponente u koncentratu
I_m - maseno iskorištenje
m_k - masa korisne komponente (elektrodnog materijala)

Prema prikazanim rezultatima (tablica 9-2), kvaliteta koncentrata dobivenog u prvom radnom stupnju iznosi 100 %, a maseno iskorištenje 10,6 %. Kao što je već spomenuto, iskorištenje korisne komponente u koncentratu pokazuje masu elektrodnog materijala (korisne komponente) koji je oslobođen od folija u odnosu na masu elektrodnog materijala u ulaznom uzorku. Iz tablice 9-2 je vidljivo da iskorištenje korisne komponente (elektrodnog materijala) iznosi 14,82 %.

11.2. **Drugi radni stupanj**

Rezultati ispitivanja provedenih s uzorcima klase 8/0,1 mm (odsjev iz prethodne faze ispitivanja) u atricijskoj ćeliji su prikazani u tablicama 9-3 do 9-6 i na slikama 9-1 i 9-2. Maseni udio elektrodnog materijala (korisne komponente) u toj klasi je određen u poglavlju 9.1. i iznosi 68,13 %.

Na temelju podataka prikazanih u tablicama 8-6 i 8-9, u zadnja tri stupca tablice 9-3 navedene su mase odmuljenog atriranog uzorka (odsjeva klase 8/0,1 mm) i atricijom skinutog materijala (prosjeva klase -0,1 mm) za svaki pokus atricijskog čišćenja s vremenom atricije od 15 min. Kao i u prethodnoj fazi ispitivanja, odsjev (odmuljeni atrirani uzorak) predstavlja jalovinu, a prosjev (atricijom oslobođeni materijal) koncentrat koji se u potpunosti sastoji od korisne komponente (elektrodnog materijala).

Tablica 11-3 Rezultati pokusa (mase proizvoda) atricijskog čišćenja s vremenom atricije od 15 minuta

Broj pokusa	Radni parametri		Ulaz u atriciju kl. 8/0,1 mm		Prosjev kl. -0,1 mm		Odsjev kl. 8/0,1 mm
	ρ_s (%)	v (min^{-1})	$m_č$ (g)	u (%)	K (g)	m_k (g)	J (g)
1	25	560	120	68,13	61,71	61,71	58,29
2	33	560	160	68,13	81,32	81,32	78,68
3	39	560	200	68,13	104,45	104,45	95,55
4	25	960	120	68,13	46,50	46,50	73,50
5	33	960	160	68,13	78,41	78,41	81,59
6	39	960	200	68,13	109,76	109,76	90,24
7	25*	1350	120	68,13	65,05	65,05	54,95
8	33*	1350	160	68,13	85,24	85,24	74,76
9	39*	1350	200	68,13	112,60	112,60	87,40

* Dio vode je iscurio i stoga je maseni udio čvrste faze u suspenziji bio veći od navedenog u tablici.

v - brzina vrtnje impelera

ρ_s - maseni udio čvrste faze u suspenziji

J - masa jalovine

m_k - masa korisne komponente (elektrodnog materijala)

u - maseni udio korisne komponente u ulazu

K - masa koncentrata

Na temelju podataka u prikazanih u tablicama 8-7 i 8-10, u zadnja tri stupca tablice 9-4 navedene su mase odmuljenog atriranog uzorka (odsjeva klase 8/0,1 mm) i atricijom skinutog materijala (prosjeva klase -0,1 mm) za tri pokusa atricijskog čišćenja s različitim vremenima atricije (10, 15 i 20 min).

Tablica 11-4 Rezultati pokusa (mase proizvoda) atricijskog čišćenja s vremenima atricije od 10, 15 i 20 minuta

Broj pokusa	Radni parametri			Ulaz u atriciju kl. 8/0,1 mm		Prosjev kl. -0,1 mm		Odsjev kl. 8/0,1 mm
	t (min)	ρ_S (%)	v (min^{-1})	$m_č$ (g)	u (%)	K (g)	m_k (g)	J (g)
10	10	33	960	160	68,13	70,69	70,69	89,31
5	15	33	960	160	68,13	78,41	78,41	81,59
11	20	33	960	160	68,13	81,57	81,57	78,43

t - vrijeme trajanja atricijskog čišćenja

v - brzina vrtnje impelera

ρ_s - maseni udio čvrste faze u suspenziji

$m_č$ - masa čvrste faze u ulaznom uzorku u atriciju

m_k - masa korisne komponente (elektrodnog materijala)

u - udio korisne komponente u ulazu

Kao i u prethodnoj fazi ispitivanja, tehnološki pokazatelji uspješnosti atricijskog čišćenja su prikazani u odnosu na osušeni prosjev (koncentrat), a korisnom komponentom se smatra elektrodni materijal. Tablice 9-5 i 9-6 sadrže vrijednosti tehnoloških pokazatelja uspješnosti atricijskog čišćenja koji su izračunati prema izrazima (9-3), (9-4) i (9-5), osim što je masa ulaza označena s $m_č$.

Tablica 11-5 Pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala atriciskim čišćenjem (15 min.)

Broj pokusa	Radni parametri		I_m (%)	k (%)	I_k (%)
	ρ_S (%)	v (min^{-1})			
1	25	560	51,4	100	75,5
2	33	560	50,8	100	74,6
3	39	560	52,2	100	76,7
4	25	960	38,8	100	56,9
5	33	960	49,0	100	71,9
6	39	960	54,9	100	80,6
7	25	1350	54,2	100	79,6
8	33	1350	53,3	100	78,2
9	39	1350	56,3	100	82,6

ρ_s- maseni udio čvrste faze u suspenziji

v- brzina vrtnje impelera

I_m- maseno iskorištenje

k- kvaliteta koncentrata

I_k- iskorištenje korisne komponente

U tablici 9-5 je navedeno da je kvaliteta koncentrata u svim ispitivanjima 100 %, iz čega se može zaključiti da nije došlo do neželjenog usitnjavanja aluminijske i bakrene folije tijekom mehaničkog atricijskog čišćenja. Dio elektrodnog materijala, klase -0,1 mm, separiranog pranjem na situ (odmuljavanjem) je oslobođen od folija tijekom atricijskog čišćenja, a dio čine atricijom dodatno usitnjeni „listići“ elektrodnog materijala koji su oslobođeni od folija u prvom radnom stupnju (sitnjenjem) ali kao krupnija klasa (0,5/0,25 mm i 0,25/0,1 mm). Iz vizualne analize odsjeva pranja atriranih uzoraka (tablica 8-6) se može primijetiti da je bakrena folija gotovo u potpunosti očišćenja od grafita, a na aluminijskoj foliji je ostalo nešto vezanog litij-kobalt-oksida ali ga je značajno manje nego prije mehaničkog atricijskog čišćenja.

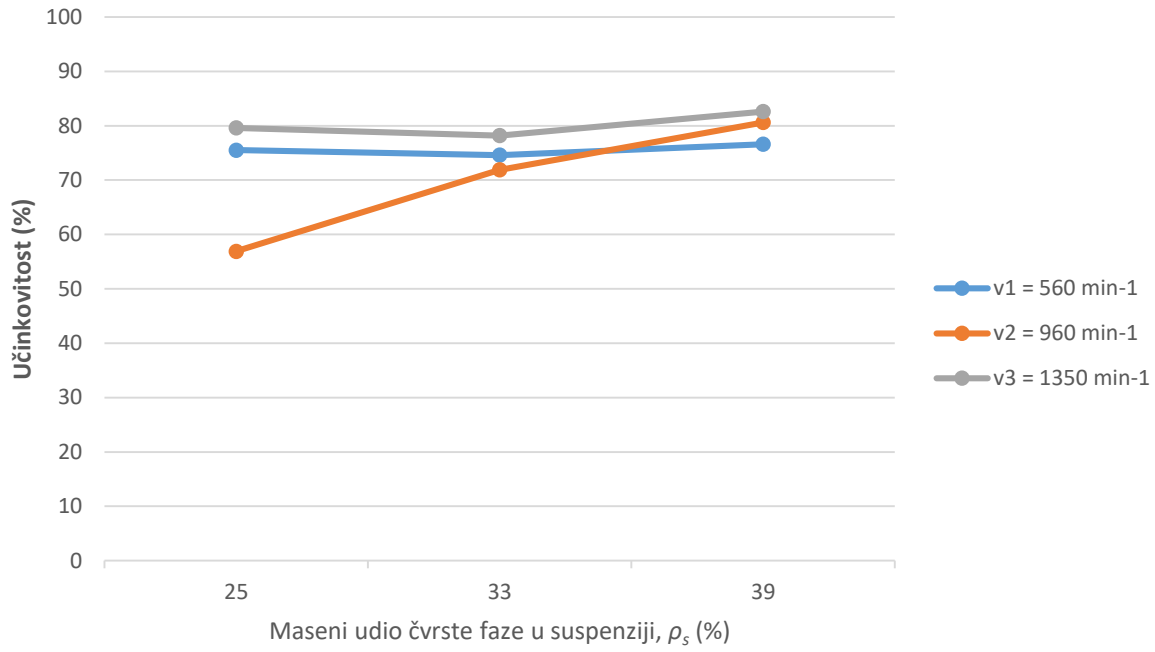
S obzirom da je k = 100% u svim pokusima, a I_m podjednako u gotovo svim pokusima, od pokazatelja učinkovitosti procesa posebno je promatrano iskorištenje korisne komponente u koncentratu (I_k) koje bitnije varira u provedenim ispitivanjima. Promjena učinkovitosti oslobađanja elektrodnog materijala 15 minutnim atricijskim čišćenjem, praćena preko promjene iskorištenja korisne komponente (I_k), u ovisnosti o radnim parametrima ρ_s i v je prikazana na slici 9-2. Iz tablice 9-5 i slike 9-2 je vidljivo da je iskorištenje korisne komponente (elektrodnog materijala) najveće u pokusu 9 tj. pri najvećoj korištenoj gustoći suspenzije i brzini vrtnje impelera (ρ_s = 39 % i v = 1350 min^{-1}) i iznosi 82,6 %.

Osim toga se može primijetiti da je iskorištenje korisne komponente u uvjetima provedenih ispitivanja najveće za maksimalni maseni udio čvrste faze u suspenziji (39 %) pri sve tri brzine vrtnje impelera. Iz dijagrama na slici 9-2 se može zaključiti da maseni udio čvrste faze u suspenziji najviše utječe na iskorištenje korisne komponente u pokusima provedenim pri brzini vrtnje impelera od 960 min^{-1} i da pri toj brzini s povećanjem ρ_s dolazi do izrazitog porasta učinkovitosti oslobađanja elektrodnog materijala od folija. Promjena učinkovitosti s promjenom gustoće suspenzije je znatno manje izražena pri brzinama vrtnje impelera od 560 min^{-1} i 1350 min^{-1}.

Što se tiče utjecaja brzine vrtnje impelera na učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala od folija, može se reći da učinkovitost raste s povećanjem brzine vrtne impelera sa 560 min^{-1} na 1350 min^{-1}, za cca 4% do 6% ovisno o gustoći suspenzije. Međutim, kod brzine vrtnje impelera od 960 min^{-1} i ρ_s od 33 % učinkovitost je 2,7 % manja u odnosu na pokus izveden pri jednakoj ρ_s ali s manjom brzinom vrtnje impelera (560 min^{-1}). Ta razlika

je još značajnija pri masenom udjelu čvrste faze u suspenziji od 25 % odnosno učinkovitost je za 18,6 % veća pri manjoj brzini vrtnje impelera (560 min^{-1}).

Iz prikazanih rezultata se može zaključiti da je za istu brzinu vrtnje impelera oslobađanje najuspješnije pri najvećoj gustoći suspenzije od tri promatrane, odnosno pri najvećoj brzini vrtnje impelera neovisno o gustoći suspenzije.



Slika 11-1 Učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala atricijskim čišćenjem (15 min) prikazana iskorištenjem korisne komponente (I_k) kao funkcije gustoće suspenzije (ρ_s) i brzine vrtnje impelera (v)

Utjecaj promjene vremena trajanja atricijskog čišćenja na uspješnost oslobađanja elektrodnog materijala od aluminijske i bakrene folije je prikazan u tablici 9-6 i na slici 9-3. Ispitivanja su rađena pri konstantnim vrijednostima ρ_s = 33 % i v = 960 min^{-1} te promjenjivom vremenu trajanja atricijskog čišćenja (10 minuta, 15 minuta i 20 minuta). Iz tablice i dijagrama je vidljivo da je učinkovitost, iskazana iskorištenjem korisne komponente (I_k), najveća za vrijeme atricijskog čišćenja od 20 minuta i iznosi 74,8 %. Zamjetan je trend rasta učinkovitosti s povećanjem vremena trajanja atricijskog čišćenja, što je i očekivano. Na slici 9-3 je zorno prikazano da je porast učinkovitosti veći s produljenjem vremena trajanja atricijskog čišćenja s 10 na 15 minuta u odnosu na porast učinkovitosti s produljenjem vremena trajanja atricijskog čišćenja s 15 na 20 minuta. Daljnjim produljenjem

vremena trajanja atricijskog čišćenja bi vjerojatno došlo do daljnjeg porasta učinkovitosti procesa ali je pitanje u kolikoj mjeri i da li bi to bilo isplativo.

Tablica 11-6 Pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala atriciskim čišćenjem (10, 15 i 20 min.)

Broj pokusa	Radni parametri			I_m (%)	k (%)	I_k (%)
	ρ_s (%)	v (min^{-1})	t (min)			
10	33	960	10	44,2	100	64,8
5	33	960	15	49,0	100	71,9
11	33	960	20	51,0	100	74,8

ρ_s - maseni udio čvrste faze u suspenziji

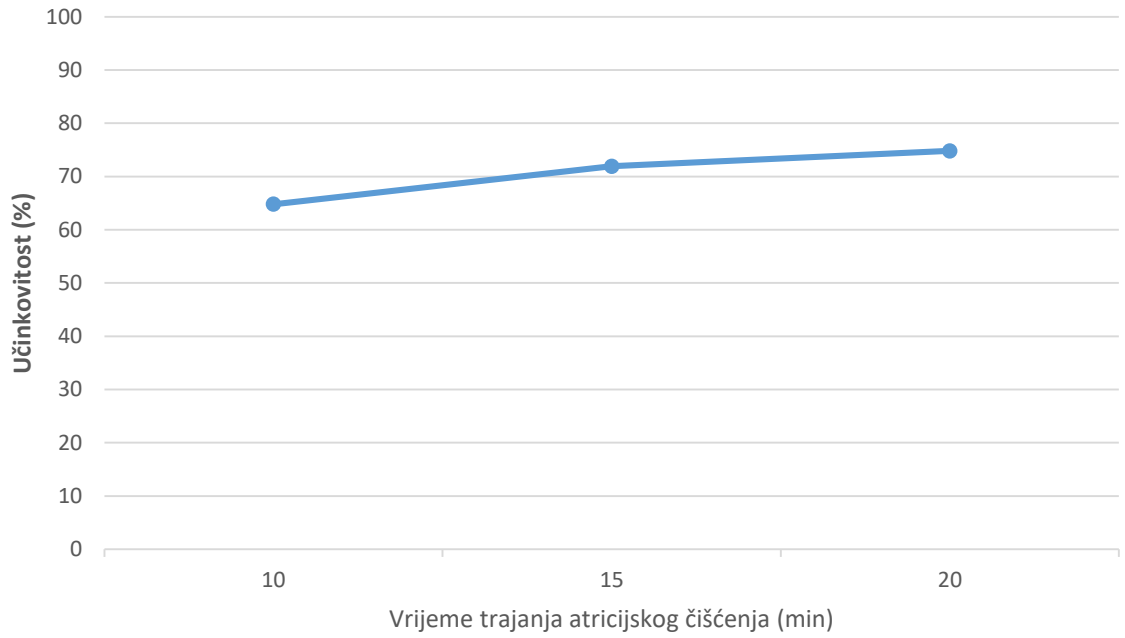
v - brzina vrtnje impelera

t - vrijeme trajanja atricijskog čišćenja

k - kvaliteta koncentrata

I_k - iskorištenje korisne komponente

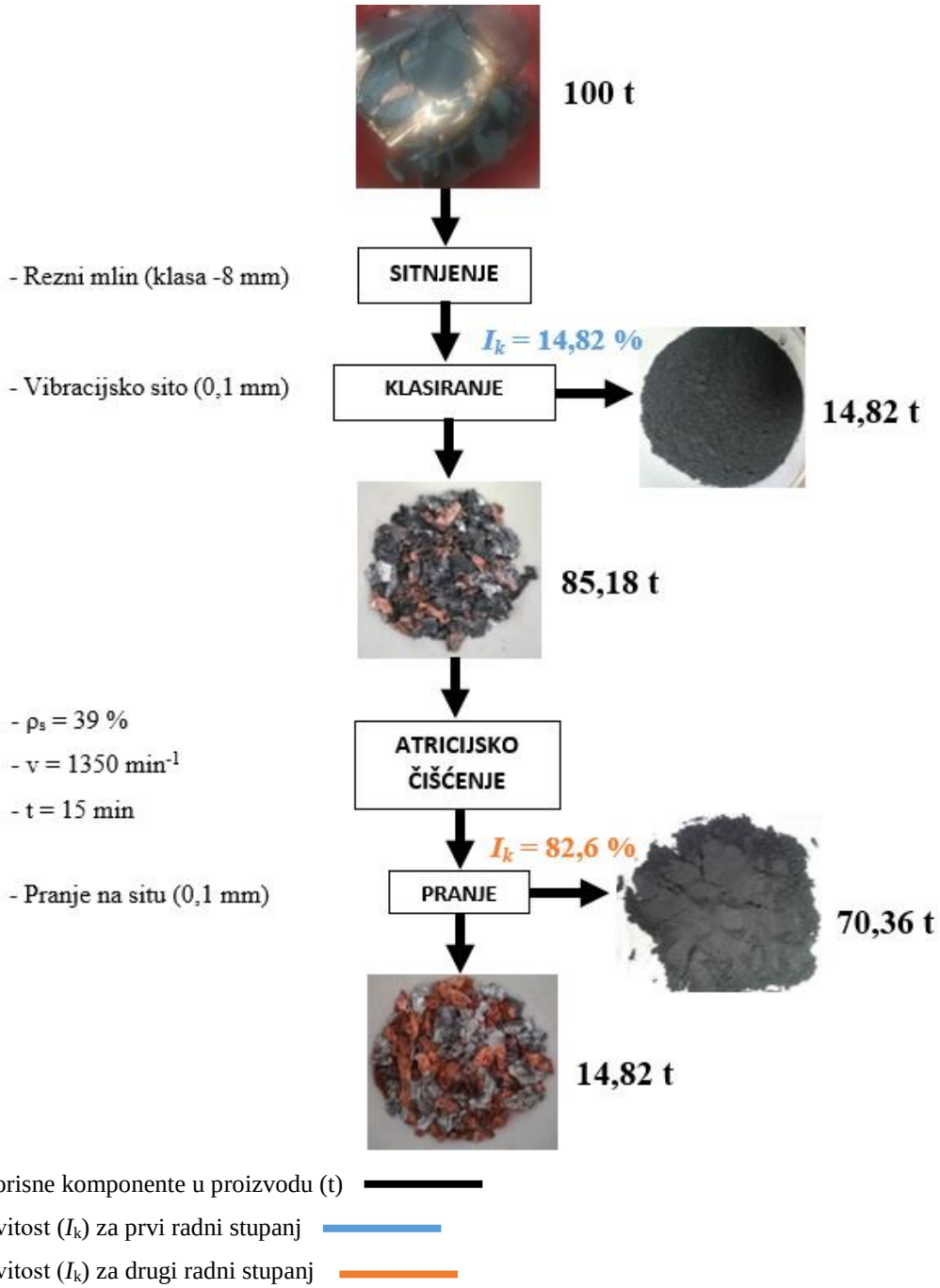
I_m - maseno iskorištenje



Slika 11-2 Učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala atricijskim čišćenjem prikazana iskorištenjem korisne komponente (I_k) kao funkcije vremena trajanja atricije, t (10, 15 i 20 min)

11.3. **Reciklažni proces**

U ovom poglavlju je teoretski izračunata učinkovitost oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala od folija ukoliko se oba radna stupnja serijski povežu u reciklažni proces. Ovaj proračun je rađen zato što je usitnjavanje materijala preduvjet za atricijsko čišćenje. U prvom radnom stupnju oslobađanje (raščin) elektrodnog materijala od folija se postiže sitnjenjem u reznom mlinu na klasu -8 mm, a oslobođeni elektrodni materijal (koncentrat) se kao prosjev klasiranja na situ s veličinom otvora 0,1 mm odvaja od ukupnog uzorka. U drugom radnom stupnju se od elektrodnog materijala dalje čisti odsjev klasiranja (klasa 8/0,1 mm) postupkom atricijskog čišćenja, a separacija oslobođenog elektrodnog materijala se postiže pranjem na situ s veličinom otvora 0,1 mm. Slika 9-3 prikazuje blok dijagram takvog reciklažnog procesa s učinkovitostima procesa oslobađanja elektrodnog materijala (korisne komponente) određenim u poglavljima 9.1. i 9.2. Radi pojednostavljenja proračuna, na primjeru prikazanom na slici 9-3, odabrana je masa korisne komponente u ulaznom uzorku $(m_k)_{ul}$ od 100 tona, a svi iznosi u tonama označeni crnom bojom odnose se na masu korisne komponente u izdvojenom proizvodu. Učinkovitost oslobađanja je prikazana preko iskorištenja korisne komponente u koncentratu (I_k). Ovaj proces, obzirom na vrste procesa recikliranja litij-ionskih baterija pripada u procese direktnog fizičkog recikliranja.



Slika 11-3 Proces direktnog fizičkog recikliranja

Učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala (korisne komponente) od folija za cjelokupan reciklažni proces, pri radnim parametrima odabranim na temelju prethodno prikazanih rezultata ispitivanja, je određena preko iskorištenja elektrodnog materijala tijekom koncentracijskih postupaka prema izrazu 9-6, kao omjer udjela mase elektrodnog materijala u koncentratima i mase elektrodnog materijala u ulaznom uzorku.

$$I_k = \frac{K1 + K2}{(m_k)_{ul}} \cdot 100 = \frac{14{,}82 + 70{,}36}{100} \cdot 100 = 85{,}18\ \% \qquad (9\text{-}6)$$

gdje su:

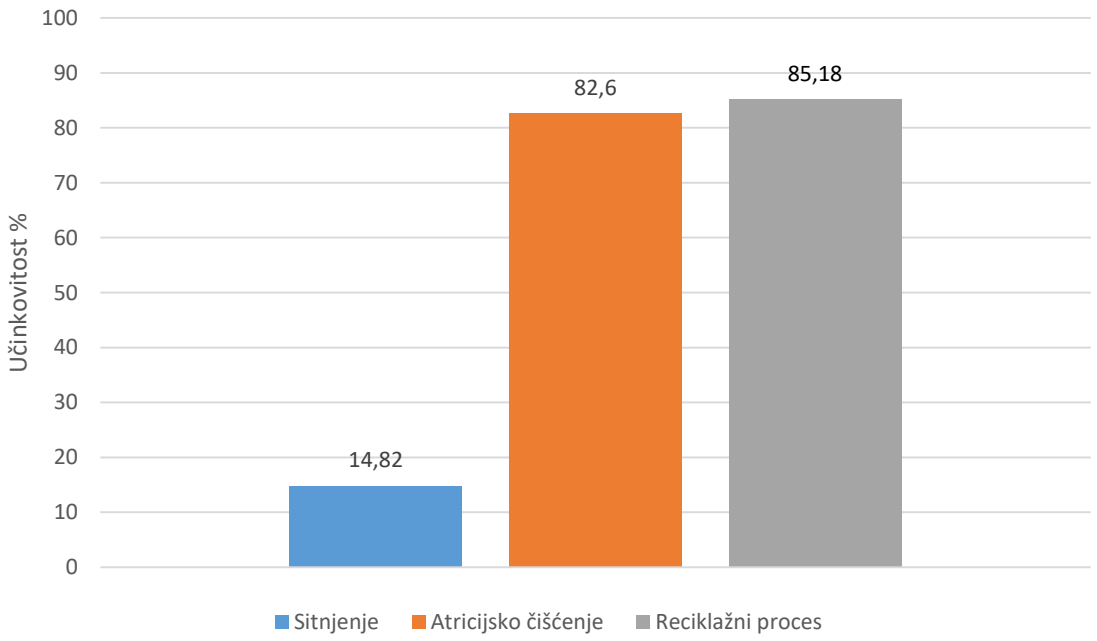
$K1$ – masa izdvojenog elektrodnog materijala (korisne komponente) nakon prvog radnog stupnja (t)

$K2$ – masa izdvojenog elektrodnog materijala (korisne komponente) nakon drugog radnog stupnja (t)

$(m_k)_{ul}$ - masa elektrodnog materijala (korisne komponente) u ulaznom uzorku (t)

I_k – iskorištenje korisne komponente u koncentratu (učinkovitost) u ukupnom procesu recikliranja (%)

Na slici 9-5 je prikazan odnos učinkovitosti za oba radna stupnja i cjelokupan reciklažni proces. Kako je sitnjenje materijala preduvjet za atricijsko čišćenje ali i bilo kakav oblik recikliranja litij-ionskih baterija, učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala od aluminijske i bakrene folije je potrebno određivati za reciklažni proces koji objedinjuje oba postupka.



Slika 11-4 Učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala za sitnjenje, atricijsko čišćenje i ukupni reciklažni proces prikazana preko iskorištenja korisne komponente (I_k)

Prema izrazu 9-6 i slici 9-5 učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala od folija za odabrane radne parametre iznosi 85,18 %. Iz slike 9-5 je jasno da mehaničko atricijsko čišćenje značajno povećava učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala i kao takvo ispunjava svoj cilj, tj. učinkovito oslobađanje litij-kobalt-oksida od aluminijskih i grafita od bakrenih folija.

12. ZAKLJUČAK

Recikliranje se često percipira samo kao jednu od karika u sustavu gospodarenja otpadom, međutim ono je puno više. Recikliranje nije samo preporučljivo već je nužno ukoliko se želimo okrenuti kružnom gospodarstvu i održivom razvoju te zadržati stanje okoliša kakvo je danas ili ga unaprijediti. Recikliranjem se smanjuje količina otpada što za posljedicu ima zauzimanje manjih površina tla za potrebe izgradnje odlagališta otpada, osim toga dobivaju se i sekundarne sirovine. U slučaju litij-ionskih baterija dobivanje sekundarnih sirovina recikliranjem ima manje štetan utjecaj na okoliš, u obliku emisija štetnih plinova i zahtjeva za energijom, u odnosu na klasičan način dobivanja sirovina eksplaotacijom prirodnih mineralnih resursa. Međutim, kako bi se u potpunosti zadovoljili zahtjevi održivog razvoja i kružnog gospodarstva nužan je daljnji razvoj i unaprjeđenje tehnika i tehnologija recikliranja litij-ionskih baterija.

U ovome radu je utvrđeno da mehaničko atricijsko čišćenje, obzirom na prikazane rezultate učinkovitosti oslobađanja elektrodnog materijala od aluminijske i bakrene folije te niže pogonske troškove i potencijalno manji štetan utjecaj na okoliš u odnosu na konkurentne postupke oslobađanja elektrodnog materijala, ima potencijala za primjenu u procesima recikliranja litij-ionskih baterija.

Prvenstveno, atricijskim čišćenjem se kao postupkom oslobađanja elektrodnog materijala može značajno povećati učinkovitost direktnog fizičkog recikliranja litij-ionskih baterija. Direktno fizičko recikliranje je najjeftiniji i za okoliš najprihvatljiviji proces recikliranja Li-ion baterija ali ima manju učinkovitost u odnosu na hidrometalurški i priometalurški proces recikliranja. Atricijskim čišćenjem se učinkovitost direktnog fizičkog recikliranja može značajno povećati uz minimalan rast pogonskih troškova i štetnog djelovanja na okoliš. Daljnje povećanje učinkovitosti atricijskog čišćenja je moguće primjenom različitih kombinacija vrijednosti radnih parametara, kao i konstrukcija atricijske ćelije i impelera.

13. LITERATURA

ALIBABA. 2020. *Al foil for lithium ion battery cathode electrode making*. URL:https://www.alibaba.com/product-detail/Conductive-Carbon-Coated-Aluminum-Al-Foil_60767245478.html?spm=a2700.7724857.normalList.71.6a34352dY74ICk (19.3.2020.)

ARORA, P., ZHANG, Z. 2004. *Battery Separators.* Chemical Reviews, 104 (10), str. 4419-4462.

BEDEKOVIĆ, G., SALOPEK, B. 2008. *Upute i podloge za laboratorijske vježbe iz predmeta oplemenjivanje mineralnih sirovina 1*. Skripta. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

BERJOZA, D., JURGENA, I. 2017. *Influence of batteries weight on electric automobile performance*. Izvještaj. Jelgava: Latvia University of Agriculture.

BLOMGREN, G. E. 2017. *The Development and Future of Lithium Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 164 (1), str. 5019-5025.

BOUNDY, T., BOYTON, M., TAYLOR, P. 2017. *Attrition scrubbing for recovery of indium from waste liquid crystal display glass via selective comminution*. Journal of cleaner production, 154, str. 436-444.

BROWN, P. 2016. *Learn Why Lithium-ion Batteries Explode*. URL: https://electronics360.globalspec.com/article/7868/video-learn-why-lithium-ion-batteries-explode (17.5.2020.)

BRUNNER, P. H. 2011. *Urban mining a contribution to reindustrializing the city*. Journal of Industrial Ecology, 15 (3), str. 339–341.

BUCHMANN, I. 2011. *How do lithium batteries work?*. URL: https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/lithium_based_batteries/ (19.3.2020.)

CONTESTABILE, M., PANERO, S., SCROSATI, B. 2001. *A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process*. Journal of power sources, 92 (1-2), str. 65– 69.

ČENGIJA, A. 2018. *Atricijsko čišćenje plastike od parafina*. Diplomski rad. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet.

DAILYMETALPRICE. 2020. *Daily metal spot prices*. URL: https://www.dailymetalprice.com/metalprices.php (21.3.2020.)

DALMACIJA, M. 2016. *Razlike između litij-ionskih i litij-polimernih baterija*. URL: https://usporedi.hr/novosti/razlike-izmedu-li-ion-i-li-polymer-baterija-mogle-bi-biti-vece/ (16.3.2020.)

DENG, D. 2015. *Li-ion batteries: basics, progress, and challenges*. Energy Science and Engineering, 3 (5), str. 385-418.

DUNN, J. B., GAINES, L., BARNES, M., WANG, M., SULLIVAN, J. 2012. *Material and energy flows in the materials production, assembly, and end-of-life stages of the automotive lithium-ion battery life cycle*. Izvještaj. Argonne: Argonne National Laboratory, ANL/ESD/12-3.

EASYACC. 2016. *What Is The Difference Between 18650 and Li-polymer Battery?*. URL: https://www.easyacc.com/media-center/what-is-the-difference-between-18650-and-li-polymer-battery/ (16.3.2020.)

GAINES, L., RICHA, K., SPANGENBERGER, J. 2018. *Key issues for Li-ion battery recycling*. MRS Energy & Sustainability, 5, E14.

GOLDIE-SCOT, L. 2019. *A behind the scenes take on lithium-ion battery prices*. URL: https://about.bnef.com/blog/behind-scenes-take-lithium-ion-battery-prices/ (20.3.2020.)

GONG, C., XUE, Z.,WEN, S.,YE, Y.,XIE, X. 2016. *Advanced carbon materials/olivine LiFePO4 composites cathode for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 318, str. 93-112.

HE, L. P., SUN, S. Y., SONG, X.F., YU J. G. 2015. *Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning*. Waste Management, 46, str. 523-528.

HORVATIĆ, F. 2017. *Projektiranje i proizvodnja baterijskih paketa za električna osobna vozila*. Diplomski rad, Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje.

LAIN, M. J. 2001. *Recycling of lithium ion cells and batteries*. Journal of Power Sources 97-98, str. 736-738.

LI, Q., CHEN, J., FAN, L., KONG, X., LU, Y. 2016. *Progress in electrolytes for rechargeable Li- ased batteries and beyond*. Green Energy & Environment, 1 (1), str. 18-42.

MATERIALSPROJECT. 2020. *$LiCoO_2$.* URL: https://materialsproject.org/materials/mp-24850/ (24.3.2020.)

MEDIĆ, D. V., DIMITRIJEVIĆ, M. D., SPALOVIĆ, B.R., MILIĆ, S. S., ĐORĐEVIĆ, I. N. 2018. *Reciklaža katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija*. Studija. Bor: Tehnički fakultet Bor.

MENAFN. 2020. *Battery recycling market report*. URL: https://menafn.com/1099844709/Battery-Recycling-Market-Report-Global-Industry-Share-Size-2020-Sales-Revenue-Top-Companies-and-Forecast-Till-2025 (15.3.2020.)

MESHRAM, P., ABHILASH, PANDEY, B. D., MANKHAND, T.R., DEVECI, H. 2016. *Comparision of Different Reductants in Leaching of Spent Lithium Ion Batteries*. JOM, 68 (10), str. 2613–2623.

MTI CORPORATION. 2020. *Li-Ion Battery Anode -Double Layer CMS Graphite Coated on Copper Foil*. URL: https://www.mtixtl.com/Li-IonBatteryAnode-CopperfoildoublesidecoatedbyCMSGraphite241mm.aspx (19.3.2020.)

NARODNE NOVINE br. 105/15. *Uredba o gospodarenju otpadnim baterijama i akumulatorima*. Zagreb: Narodne novine d.d.

NARODNE NOVINE br. 111/15. *Pravilnik o baterijama i akumulatorima i otpadnim baterijama i akumulatorima*. Zagreb: Narodne novine d.d.

NITTA, N., WU, F., LEE, J. T., YUSHIN, G. 2015. *Li-ion battery materials: present and future*. Materials Today, 18 (5), str. 252-264.

NOVO j.d.o.o. 2018. *Cijene kobalta na rekordnim razinama zbog tržišta električnih automobila*. URL: https://novo.hr/cijene-kobalta-rekordnim-razinama-zbog-trzista-elektricnih-automobila/ (21.3.2020.)

ORDOÑEZ, J., GAGO, E. J., GIRARD, A. 2016. *Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 60, str. 195-205.

PALERMO, E. 2015. *How do batteries work?*. URL: https://www.livescience.com/50657-how-batteries-work.html (15.3.2020.)

POCO GRAPHITE. 2015. *Properties and characteristics of graphite*. Katalog. Decatur: Poco graphite, inc.

RANITOVIĆ, M. 2016. *Integralni hidrometalurški postupak reciklaže metala iz električnog i elektronskog otpada sa tehno-ekonomskim aspektima*. Doktorska disertacija. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet.

RUKAVINA, D. 2018. *Eksplozija baterije smartfona*.URL: https://www.tportal.hr/tehno/clanak/eksplozija-baterije-smartfona-pojasnjavamo-sto-je-uzrokuje-i-kako-to-sprijeciti-foto-20180728 (20.3.2020.)

SAEKI, S., LEE, J., ZHANG, Q., SAITO, F. 2004. *Co-grinding $LiCoO_2$ with PVC and water leaching of metalchlorides for medinground product*. International Journal of Mineral Processing, 74, str. 373-378.

SEEKING ALPHA. 2020. *Battery cells: Tesla could lose the competition for independence*. URL: https://seekingalpha.com/article/4330100-battery-cells-tesla-lose-competition-for-independence (20.3.2020.)

SENĆANSKI, J., BAJUK-BOGDANOVIĆ, D., MAJSTOROVIĆ, D., TCHERNYCHOVA, E., PAPAN, J., VUJKOVIĆ, M. 2017. *The synthesis of Li(Co-Mn-Ni)O_2 cathode material from spent Li ion batteries and the proof of its functionality in aqueous lithium and sodium electrolytic solutions*. Journal of power sources, 342, str. 690-703.

SENĆANSKI, J., VUJKOVIĆ, M., STOJKOVIĆ, I., MAJSTOROVIĆ, D., BAJUK-BOGDANOVIĆ, D., PASTOR, F. T., MENTUS S. 2017. *Reciklaža katodnog materijala iz istrošenih litijum-jonskih baterija metodom sagorevanja citratnog gela*. Hemijska industrija, 71, str. 211–220.

SHUTTERSTOCK. 2014. *Parts of a dry cell battery*. URL: https://www.shutterstock.com/image-vector/parts-dry-cell-battery-448046044 (16.3.2020)

SLUŽBENI LIST EUROPSKE UNIJE br. 66/EC. *Direktiva 2006/66/EC Europskog parlamenta i vijeća o baterijama i akumulatorima i o otpadnim baterijama i akumulatorima*

SOBOTA, I. 2019/2020. *Čišćenje tla*. Predavanja. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet. (neobjavljeno)

TONG, D., LAI, Q., JI, X. 2005. *Recycling of $LiCoO_2$ cathode materials from spent lithium ion batteries*. Journal of Chemical Industry and Engineering (CHINA), 56, str. 1967-1970.

VIRIYADHIKA, C. C. 2007. *Sustainble battery waste management, Protecting the Environment and Creating Employment*. Studija. Enschede: Saxion Universities of Applied Science.

ZHAN, Z. J., RAMADASS, P. 2009. *Lithium-Ion Battery Separators, In. Lithium-Ion Batteries*. Springer Science, New York, str. 367-412.

ZHANG, T., HE, Y., GE, L., FU, R., ZHANG, X., HUANG, Y. 2013. *Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 240, str. 766-771.

ZHANG, Q., LU, J., SAITO, F., NAGATA, C., ITO, Y. 2000. *Room temperature acid extraction of Co from $LiCoO_2$ scrap by a mechanochemical treatment*. AdvPowder Technol, 11, str. 353–60.

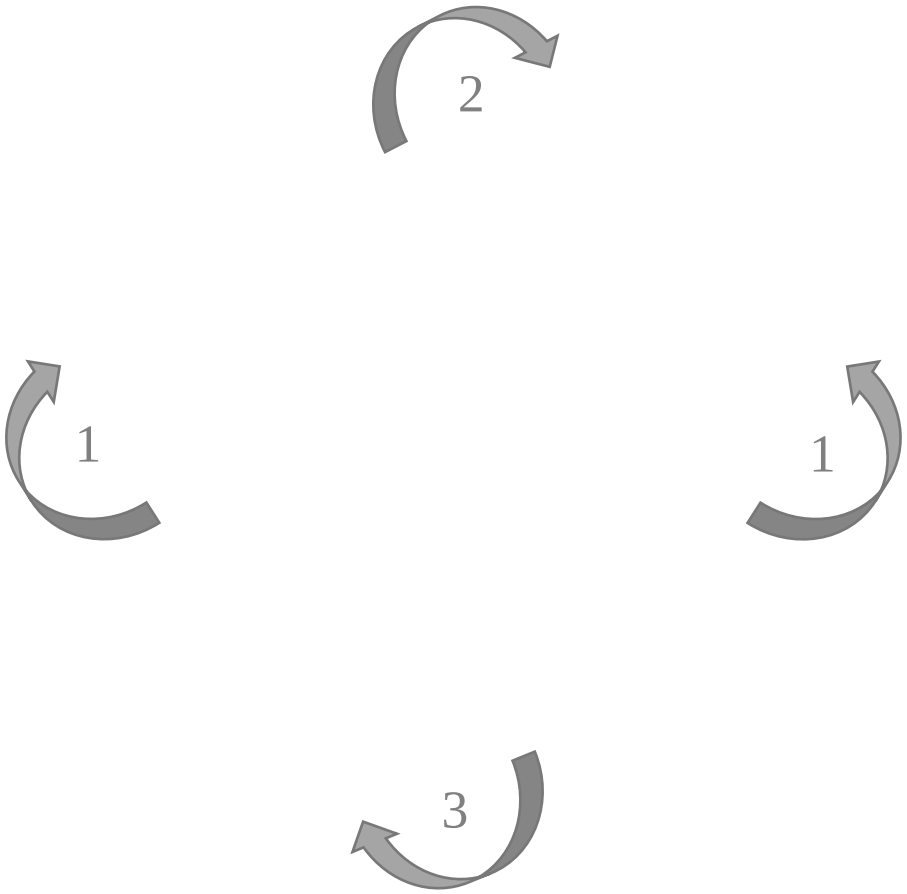
WHITTINGHAM, M. S. 2004. *Lithium batteries and cathode materials*. Chemical Reviews, 104 (10), str. 4271-4301.

WIKIPEDIA. 2011. *A variety of standard sizes of primary cells*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Primary_cell - /media/File:Batteries_comparison_4,5_D_C_AA_AAA_AAAA_A23_9V_CR2032_LR44_matchstick-1.jpeg (16.3.2020.)

YANG, Y., HUANG, G., XU, S., HE, Y., LIU, X. 2016. *Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries*, Hydrometallurgy, 165, str. 390-396.

Prilog 1 Predložak omota za CD

Pristupnik: David Tenjer, R 234
Mentor: Prof.dr.sc. Gordan Bedeković
Datum: 11.09.2020.



Sveučilište u Zagrebu
RUDARSKO
GEOLOŠKO
NAFTNI FAKULTET

OSLOBAĐANJE ELEKTRODNOG MATERIJALA IZ LITIJ-IONSKIH BATERIJA ATRICIJSKIM ČIŠĆENJEM