

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta materiálově-technologická

Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Možnosti získávání vybraných kovů z Li-Ion baterií pyrometalurgickou cestou

The possibilities of gaining selected metals from Li-Ion batteries by pyrometallurgical way

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Pavel Horák**

Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor: 3911T033 Recyklace materiálů

Téma: **Možnosti získávání vybraných kovů z Li-Ion baterií pyrometalurgickou cestou**
The possibilities of gaining selected metals from Li-Ion batteries by pyrometallurgical way

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše se zaměřením na:
 - základní charakteristiku Li baterií - typy, konstrukce, aplikace; legislativu týkající se problematiky,
 - technologie vedoucí k získávání kovů z Li baterií – postupy, zařízení, podmínky procesů, produkty.
 - hodnocení současného stavu zpracování odpadních Li baterií, přehled vyvíjených technologií.
2. Experimentální část
 - provedení zkoušek přechodu vybraných kovů z produktu separace baterií do taveniny, analýza produktů, návrh využití pyrometalurgických procesů pro získávání Co, Cu, Ni a dalších kovů z Li baterií.

Seznam doporučené odborné literatury:

PISTOIA, G. Lithium-Ion batteries. Advances and applications. Amsterdam, 2014, 612 s.
GEORGI-MASCHLER, T., et. al. Development of a recycling process for Li-ion batteries. JPS, 2012.
MIKOLAJCZAK, C. et al. Lithium-Ion batteries hazard and use assessment. New York, 2011, 115 s.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D.**

Konzultant diplomové práce: Ing. Lukáš Kroča, Ph.D.

Ing. Vojtěch Kubeš

Datum zadání: 30.11.2018

Datum odevzdání: 30.04.2019



prof. Ing. Miroslav Kursa, CSc.
vedoucí katedry

prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|--|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání DP | 7. Obsah DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Textová část DP |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP | 10. Přílohy |

- ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.
- ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.
- ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP.
- ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP.
- ad 5) V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.
- ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.
- ad 7) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.
- ad 8) Textová část DP obvykle zahrnuje:
- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
 - Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
 - Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 9) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.
- ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta materiálově - technologická
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

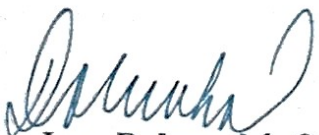
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia Fakulty materiálově - technologické, Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2018/2019.

Ostrava 12. 11. 2018


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty materiálově- technologické
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě...30...4...2019


.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Děkuji doc. Ing. Jitce Malcharczikové, Ph.D. za odborné vedení, podnětné připomínky, vstřícnost a pomoc při zpracování praktické části. Děkuji také Ing. Lukášovi Kročovi, Ph.D. a firmě Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. za poskytnutí vzorků, vstupních analýz a konzultací, které vedly ke zpracování údajů praktické části diplomové práce.

Práce byla zpracována díky podpoře projektu „Příprava a optimalizace vlastností slitin pro automobilové, elektrotechnické a biomedicinské aplikace a možnosti jejich recyklace“ SP2019/128 a „Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“ SP2019/43. Při řešení této práce bylo využito zařízení, pořízené v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/01.0040 “Regionální materiálově technologické výzkumné centrum” – zařízení na odstředivé odlévání kovů a slitin Supercast 13 a a ruční rentgenový spektrometr Delta Professional.

PROHLÁŠENÍ ZÁSTUPCE SPOLUPRACUJÍCÍ PRÁVNICKÉ NEBO FYZICKÉ OSOBY

společnost Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.
se sídlem Kovohutě 530, Příbram VI-Březové Hory, 261 01 Příbram
IČ: 27118100
zastoupená Ing. Jan Moudrý, místopředseda představenstva

Souhlasím se zveřejněním diplomové práce „Možnosti získávání vybraných kovů z Li-Ion baterií pyrometalurgickou cestou“, autor Bc. Pavel Horák dle požadavků čl. 26, odst. 9 Studijního a zkušebního řádu pro studium v magisterských studijních programech VŠB -TU Ostrava.

Datum: 18. 04. 2019



Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.
Kovohutě 530
Příbram VI - Březové Hory
261 01 Příbram
IČ: 271 18 100, DIČ: CZ27118100
(41)

Razítko a podpis zástupce spolupracující
osoby

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na možnosti získání vybraných kovů z lithium-iontových baterií pyrometalurgickou cestou. V práci jsou popsány aktuální postupy zpracování odpadních Li-Ion baterií a jednotlivé recyklační postupy. V návaznosti na zvyšující se množství vyřazených Li-Ion baterií je praktická část zaměřena na ověření možnosti pyrometalurgického zpracování. Test je založen na tavení LIB hmoty s mědí jako kolektorem těžkých kovů. Cílem práce je určit nejvhodnější podmínky procesu pro pyrometalurgické zpracování.

KLÍČOVÁ SLOVA: lithiové baterie, kobalt, recyklace, získávání kovů, pyrometalurgie

ABSTRACT

This thesis is focused on the possibilities of gaining selected metals from Li-Ion batteries by pyrometallurgical way. There are described a current methods of processing the waste of Li-Ion batteries and all the recycling procedures. In connection with increasing amount of discarded Li-Ion batteries, the practical part of the thesis is focused on vyrifying the possibilities of pyrometallurgical processing. The experiment is based on melting the LIB mass with Copper as a collector of heavy metals. The goal is determine the most suitable process conditions for a pyrometallurgical proceessing.

KEYWORDS: lithium batteries, cobalt, recycling, metals recovery, pyrometallurgy

Obsah

1. Úvod	1
2. Lithiové baterie.....	1
2.1 Základní pojmy	2
2.2 Historie.....	2
2.3 Rozdělení	3
2.3.1 Podle principu	4
2.3.2 Podle tvaru.....	5
2.4 Princip fungování.....	7
2.5 Výhody, nevýhody a aplikace.....	8
2.6 Konstrukce	11
3. Odpadní baterie a jejich recyklace.....	14
3.1 Legislativa.....	14
3.2 Firmy zabývající se recyklací Li baterií.....	15
3.3 Složení odpadních baterií.....	16
3.4 Second life	17
3.5 Současné technologie recyklace	17
3.5.1 Kombinovaná recyklace – DIRECT	17
3.5.2 Hydrometalurgická recyklace	19
3.5.3 Další metody zpracování.....	21
4. Hodnocení současného stavu.....	22
5. Cíle práce.....	23
6. Praktická část.....	24
6.1 Analýza vstupního vzorku	24
6.2 Žihání vstupního vzorku	25
6.2.1 První fáze žihání.....	26
6.2.2 Druhá fáze žihání	27
6.3 První série taveb.....	31
6.4 Analýza vzorků po prvním sérii tavení.....	34
6.4.1 Hmotnostní bilance	35
6.4.2 Odlitky.....	35
6.4.3 LIB-hmota	39
6.5 Druhá série taveb	39
6.6 Analýza vzorků po druhé sérii taveb	43
6.6.1 Hmotnostní bilance	43

6.6.2 Odlitky.....	43
6.6.3 LIB-hmota	45
6.7 Návrh využití	46
7. Závěr.....	47
8. Seznam literatury a zdrojů.....	49

1. Úvod

V současné době se setkáváme s velkým nárůstem odpadů ve všech aspektech našeho života vycházejícího především z konzumního a spotřebního stylu žití. Tento trend přímo podporuje rozvoj mnoha průmyslových i chemických odvětví. Jedním z nich je právě výroba lithiových baterií, která se v posledních letech těší masovému nárůstu a dá se tak označit za jednu z nejrychleji rostoucích technologií současnosti. Zapříčiněno je to především rozvojem techniky, elektrozařízení a elektrifikací vozidel. Během krátké chvíle dokázaly v mnoha aplikacích nahradit i konkurenční nikl-kadmiové či olovené baterie. Jsou to právě pozitivní vlastnosti, jako je nízký poměr hmotnosti k velikosti výkonu, dlouhá životnost či vysoké konstantní napětí, co je předurčuje k širokému spektru využití. Rozšíření jejich využití má však mnoho predikcí. Jedním z nich je využití Li-Ion baterií jako do budoucna nejlevnější variantu ukládání energie.

Aniž bychom si to reálně uvědomovali, Li-Ion baterie nás doprovází takřka denně ať jde o použití mobilního telefonu, notebooku, elektrického nářadí v domácnosti nebo elektromobilů. Toto široké pole aplikací s sebou přináší velké druhové i typové odlišnosti jednotlivých konstrukcí a používaných materiálů. Opačnou stránkou tohoto trendu je vznik velkého množství odpadů, jehož materiálová odlišnost ještě komplikuje následné zpracování po konci jejich životnosti. Recyklační technologie jsou tak zatím méně viditelným, avšak stejně důležitým aspektem jako je vyvíjení nových akumulátorů s lepšími vlastnostmi.

Zpracování odpadních lithiových baterií je nutno řešit z hlediska životního prostředí a ekologie, avšak zajímavá je i ekonomická stránka pohledu. Obrovské množství vyřazených baterií skýtá potenciál vysokých zisků ze strategicky důležitých surovin jako je nikl, kobalt, měď a další kovy, které jsou při jejich výrobě i fungování používány. Firmy však musí investovat do nových technologií pro zpracovávání, aby se v budoucnu dosáhlo velké materiálové i energetické úspory, ale také omezení znečišťování a kontaminace životního prostředí.

2. Lithiové baterie

Lithiové baterie se dají pokládat za relativně mladý typ akumulátorů, který se spolu s rychlým rozvojem technologií neustále rok od roku stále zlepšuje. Setkáváme s nimi již denně, v notebookech, mobilních telefonech, ale zároveň jsou v obrovském měřítku využívány v elektromobilech [1].

2.1 Základní pojmy

Základní názvosloví i používanou terminologii standardizuje technická norma ČSN IEC 60050 Mezinárodní elektrotechnický slovník, část 482: Primární akumulátorové články a baterie. Tato norma vešla v platnost v září 2005.

Pro základní orientaci v problematice jsou využívány tyto pojmy [2, 3]:

- **galvanický článek** – elektrochemický zdroj energie, tvořen katodou, anodou a elektrolytem,
- **monočlánek** – elektrochemický zdroj z 1 galvanického článku,
- **baterie** – elektrochemický zdroj z 2 a více vzájemně propojených galvanických článků,
- **primární článek** – jednorázové články (na jedno použití),
- **sekundární článek (akumulátor)** – článek na více použití (nabíjecí),
- **jmenovité napětí** – součet napětí jednotlivých článků,
- **Li-Ion baterie** – lithium-iontové baterie,
- **LIB hmota** – vstupní vzorek hmoty z lithium iontových baterií.

Jednotlivé názvosloví se však v praxi, publikacích i dokumentacích výrobků mírně liší od standardů, v textu se tedy lze setkat s využitím vžitého názvosloví. Pro příklad standardní AA tužková baterie je dle standardu pouze monočlánek, jelikož se skládá pouze z jednoho galvanického článku [3]. Vžitá a užívaná terminologie výrobců však udává, že za baterii lze považovat i jeden článek, který je v komerčním provedení, doplněn elektronickým obvodem nebo opatřen etiketou [1].

2.2 Historie

První primární články se objevily zhruba v polovině 60. let minulého století a zaujaly především vysokou měrnou energií i kapacitou a zároveň nízkým samovybíjením. Po delším zkoumání se také ukázalo, že lze vyrobit i dobíjecí verze tzv. sekundární články.

S bateriemi se nepřestalo experimentovat a v polovině 70. let byla snaha využívat v bateriích kladnou elektrodu na bázi sulfidu kovů a zápornou elektrodou bylo právě kovové lithium. Tyto pokusy však byly neúspěšné v důsledku koroze a pasivace elektrod. Baterie také měly problém při nabíjení nízkým proudem, jelikož při jeho působení docházelo k tvorbě jehliček, které perforovaly separátor, popřípadě vytvořily reaktivní houbovitou hmotu, v které docházelo k nepředvídatelným teplotním pochodům [1].

V 80. letech se začaly testovat články, kde zápornou elektrodu tvořila sloučenina LiWO_2 či $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ a kladnou elektrodu sloučeniny Ti, Nb nebo Mo. Takové články měly dosti komplikovanou a ekonomicky náročnou výrobu a zároveň disponovaly pouze nízkou kapacitou i napětím [1].

Velkým pokrokem byl vynález v roce 1990 firmou Sony, kteří uvedli technologii, využívající směs grafitu obohacené lithiem a polyolefiny pro konstrukci záporné elektrody. Právě tehdejší ředitel firmy Sony pan K. Tožana zavedl termín „Ion“ a to kvůli putujícím iontům Li^+ z kladné elektrody na zápornou při nabíjení. Li-Ion akumulátory měly oproti předchozím testům dlouhou životnost i vysokou kapacitu. Hned v roce 1991 firma Sony představila mobilní telefon s Li-Ion technologií [1].

Od přelomu v roce 1990 se tyto baterie, díky nižšímu poměru hmotnost/výkon, dobrým kapacitám i životností oproti předchozím typům baterií, používají v mnoha aplikacích od malých přenosných elektrozařízení až po elektromobily. Toto široké spektrum využití klade požadavky na další výzkum nových typů Li-Ion baterií, které by ještě vylepšili stávající vlastnosti a omezili vlastnosti nedostačující. Trh lithiových baterií díky těmto vlivům roste, ale s dalšími typy a druhy akumulátorů se značně liší i jejich konstrukce, složení a využitá chemie. To komplikuje otázku zpracování po konci jejich životnosti i vyvíjení efektivních metod recyklace, které nedokážou dostatečně reagovat na stále nové podoby výrobků [4].

2.3 Rozdělení

V praxi můžeme lithiové baterie rozdělit do skupin podle mnoha hledisek [1, 5, 6]:

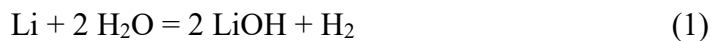
1. Podle principu
 - a. primární články
 - b. sekundární články (Li-Ion).
2. Podle složení záporné elektrody
 - a. elektroda z mikrokystalické formy uhlíku
 - b. elektroda z grafitu.
3. Podle složení kladné elektrody (převládajícího kovu)
 - a. Co (LiCoO_2)
 - b. Mn (LiMn_2O_4)
 - c. Ni (LiNiO_2)
 - d. V (LiV_2O_5)
 - e. LiFePO (železo-fosfát)

- f. další.
- 4. Podle typu elektrolytu
 - a. kapalný
 - b. gelový
 - c. polymerový (Li-Pol).
- 5. Podle tvaru článku
 - a. válcové
 - b. hranolové (prizmatické)
 - c. knoflíkové.
- 6. Podle vlastností a použití
 - a. pro extrémní teploty
 - b. pro trvalé dobíjení
 - c. pro zvýšenou kapacitu.

2.3.1 Podle principu

Základ pro všechny elektrochemické zdroje jsou galvanické články. Rozdělení těchto článků podle principu záleží na tom, zda jsou články na jedno či více použití.

Primární lithiové články – spočívají v přeměně vybíjecí chemické energie na elektrickou energii. Nemají však schopnost energii akumulovat. Při vybíjení se obsažené reaktanty přemění na produkty, které již nelze převést do původní podoby reaktantů – jsou tedy na jedno vybití a nelze je zpětně dobíjet [7]. Materiál anody představuje kovové lithium, katodový materiál se může lišit. Veškeré výrobní operace se provádějí v ochranné atmosféře, jelikož použité kovové lithium je velmi reaktivní a může dojít ke sloučení s vodou (vodní párou obsaženou ve vzduchu) dle rovnice 1 [8]:



Běžným příkladem primárního Li článku je AA (tužková) baterie a AAA (mikrotužková baterie), která je na obrázku 1.



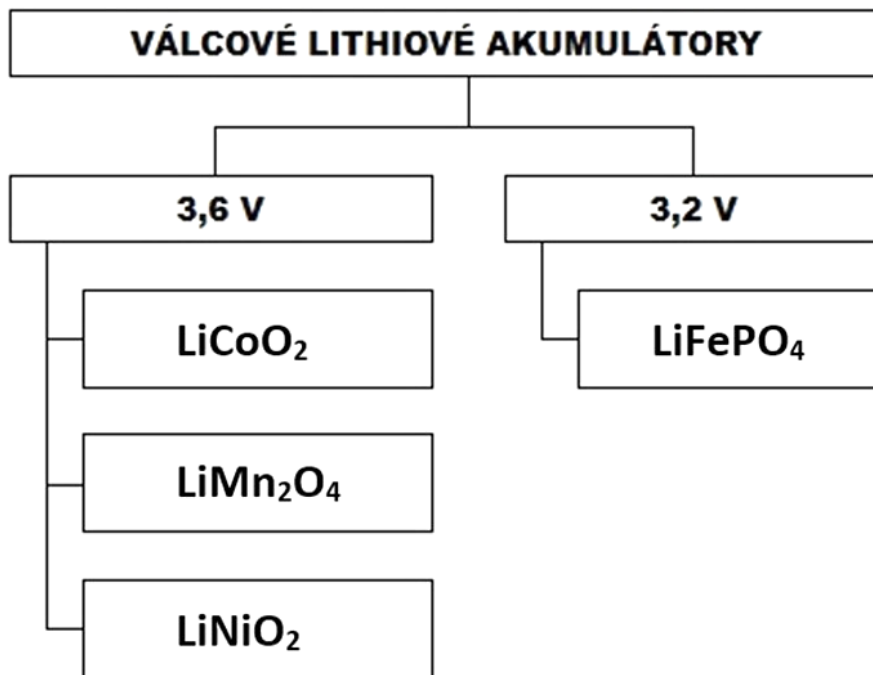
Obr. 1 Primární lithiový článek – mikrotužková (AAA) baterie značky Energizer [9]

Sekundární lithiové články (Li-Ion akumulátory) – při vybití článku se obsažené reaktanty přeměňují na produkty, avšak lze je, za pomoci elektrického proudu dodaného z vnějšku, převést zpátky na původní reaktanty – jsou tedy určeny na více vybití [7]. Elektrická energie použitá pro dobíjení článku se v něm akumuluje, odtud také označení akumulátor. Počet cyklů vybití – nabití se pohybuje v průměru kolem 500 – 1000. Jako elektrodový materiál bývá používána směs oxidů kovů (LiCoO_2 , LiNiO_2 atd.) [8].

2.3.2 Podle tvaru

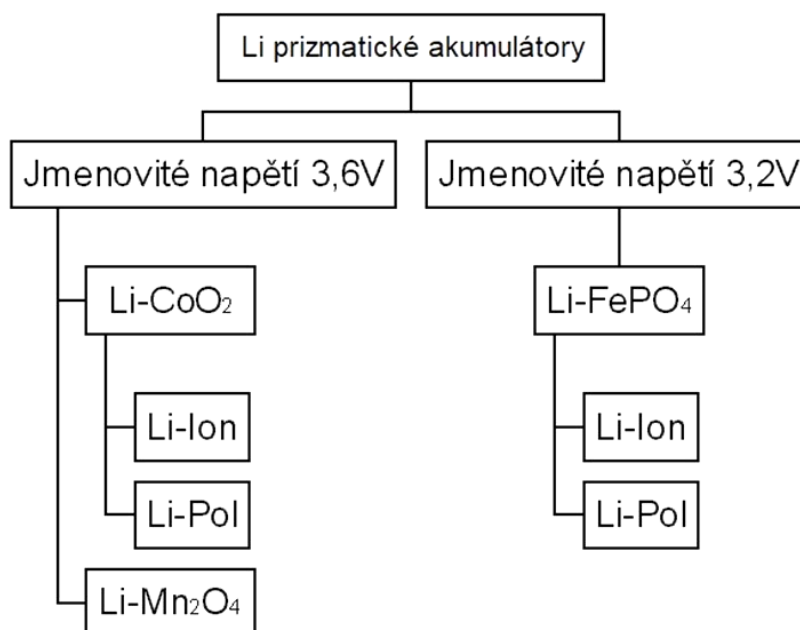
Lithiové články lze také dělit podle tvaru. Rozlišujeme tak válcové, hranolové či knoflíkové články a baterie. Jednotlivá rozdělení se mezi sebou úzce prolínají. Tvary baterií určují některé jejich vlastnosti, tyto vlastnosti zase určují vhodný materiál použitý pro elektrody.

Válcové lithiové akumulátory byly dříve vyráběny v mnoha rozměrových typech. Nejvíce se však v praxi uplatnily rozměrové typy 4/3A (ICR 17670) a 4/3AF (ICR 18650), které jsou v dnešní době nejvíce vyráběny. Nejčastěji jsou využívány jako zdroje pro notebooky a videokamery. Nejdůležitější vlastností, podle které lze rozdělit válcové Li akumulátory, je jmenovité napětí. Toto rozdělení je uvedeno na obrázku 2. Jak bylo zmíněno, často se jednotlivá rozdělovací kritéria navzájem ovlivňují, válcový tvar baterií tak nejčastěji určuje jmenovité napětí na 3,6 V či 3,2 V. V návaznosti na tyto hodnoty napětí je pak určen materiál, který je nutno použít na konstrukci kladné elektrody [8].



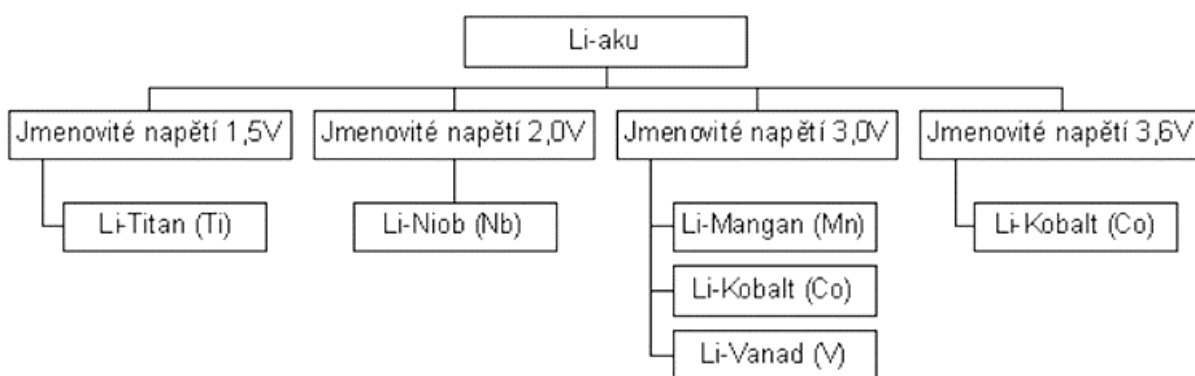
Obr. 2 Rozdělení válcových Li akumulátorů podle jmenovitého napětí [8]

Hranolové (prizmatické) lithiové akumulátory – oproti válcovým tvarům mají prizmatické akumulátory velké množství používaných rozměrových typů a stále se vyvíjejí další především pro potřeby mobilních telefonů a jiné elektrotechniky [8]. Také hranolové Li-Ion akumulátory je možné rozdělit podle jmenovitého napětí (obrázek 3).



Obr. 3 Rozdělení prizmatických Li akumulátorů podle jmenovitého napětí [8]

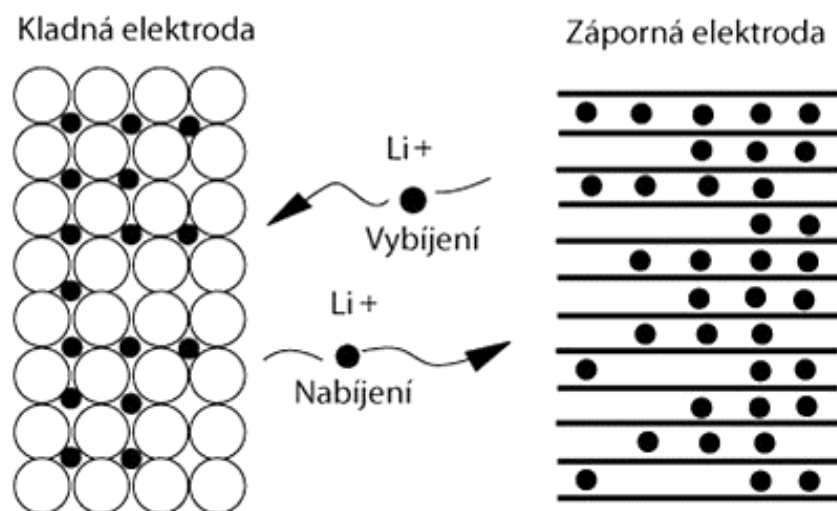
Knoflíkové lithiové akumulátory – jedná se o nejmenší typ akumulátorů, jejichž nabíjecí i vybíjecí proudy se pohybují v řádech desetin i setin miliampérů. Využívají se především ve výpočetní technice, ale také u videokamer, hodin apod. Přestože se také jedná o Lithium-iontové (Li-Ion), pro které je typickým jmenovitým napětím 3,6 V, zde mají jmenovité napětí v mnohem širším spektru, než tomu bylo u prizmatických a válcových baterií. Knoflíkové baterie mají jmenovité napětí od 1,5 V do tradičního 3,6 V [8]. Jejich rozdělení je možné vidět na obrázku 4.



Obr. 4 Rozdělení knoflíkových Li akumulátorů podle jmenovitého napětí [8]

2.4 Princip fungování

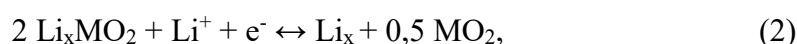
Název Li-Ion baterie je pojmenován právě podle iontů, které přecházejí skrze elektrolyt ze záporné elektrody na kladnou a přenášejí tak elektrický náboj. Pokud se se baterie nabíjí, nabíječka zásobuje baterii větším proudem o stejné polaritě, než je schopna baterie sama vyrobit. Na tomto základě se nositelé elektrického náboje (ionty) navracejí zpátky na zápornou elektrodu. Výše popsany pochod přechodu iontů můžeme vidět na obrázku 5.



Obr. 5 – Pohyb iontu Li^+ při nabíjení a vybíjení [6]

Jednotlivé elektrochemické procesy, které probíhají při nabíjení a vybíjení mezi oběma elektrodami lze zjednodušeně vyjádřit podle rovnice 2 a 3.

Elektrochemické procesy na kladné elektrodě [1]:



kde M představuje kov, který převládá ve sloučenině kladné katody.

Elektrochemické procesy na záporné elektrodě [1]:



2.5 Výhody, nevýhody a aplikace

Výroba lithiových baterií je za posledních několik let velmi rychle rostoucím odvětvím chemického průmyslu. Tyto akumulátory již vyřadily jiné druhy dříve hojně využívaných baterií (baterie olověné, NiFe, NiCd, NiZn). A je to právě díky mnoha pozitivním vlastnostem, které baterie nabízejí, nicméně jejich používání s sebou přináší i řadu problémů.

Mezi výhody lze zařadit:

- velmi nízkou hmotnost,
- vysokou hustotu energie,
- dlouhou životnost (500–2000 cyklů) + nízké samovybíjení,
- rezistivitu vůči paměťovému efektu,
- vysoké napětí (3,6 V),
- nezávadnost vůči životnímu prostředí – z hlediska složení (bez Hg, Pb, Cd).

Ve srovnání s olověnými akumulátory mají akumulátory Li-Ion (lithium-iontové) pouze třetinovou hmotnost. Udává to především fakt, že lithium je velmi lehký kov. Kromě nízké hmotnosti jako takové, je velkým benefitem vysoká hustota energie, což znamená velmi nízkou hmotnost a objem při určitém množství uchovávané energie. Tyto parametry jsou obzvláště důležité při využití v notebookech, mobilních telefonech a videokamerách, protože umožňují značně snížit hmotnost zařízení. Další ceněná vlastnost je dlouhá životnost, která výrazně závisí na druhu Li-článku. V průměru se uvádí přibližně 1000 nabíjecích cyklů, maximální hodnoty uvádí až hodnotu 2000 cyklů, což je ve srovnání s olověnými články s průměrnou hodnotou 300 cyklů velký posun. Nízké samovybíjení je oceňovaným parametrem především při použití Li-Ion baterií v elektromobilech, jelikož pak automobil negativně neovlivňují kratší trasy ani časté startování. Oproti svým předchůdcům netrpí paměťovým efektem, který je u NiMH i NiCd baterií běžným jevem. Vzniká při opakovaném vybíjení akumulátoru na určitou hloubku vybití. Dochází pak k poklesu napětí článku (o 50–100 mV), aniž by došlo ke snížení jeho kapacity. Přestože je paměťový jev odstranitelný úplným vybitím akumulátoru, Li-Ion baterie lze nabíjet dle potřeby bez zhoršení parametrů, aniž by muselo dojít k úplnému vybití a následnému podstupování celého nabíjecího cyklu [1, 5, 10, 11].

Přestože mají lithiové baterie oproti konkurenčním bateriím mnoho výhod, mají i několik zásadních omezení. Mezi největší nevýhody patří:

- vyšší prodejní cena,
- stárnutí baterie,
- náchylnost k přebíjení a podvybíjení,
- nebezpečí výbuchu či vznícení,
- nízká pracovní teplota (- 20 °C).

Prvními zásadními nedostatky Li-Ion baterií jsou vyšší pořizovací cena a náchylnost k přebíjení i podvybíjení. Z toho důvodu musí být většina baterií opatřena řídicím elektronickým obvodem, který předchází nabití pod povolenou mez a tím k trvalému zničení baterie. Elektronické obvody taktéž zvedají cenu baterie. Ty však bývají opatřeny i dalšími bezpečnostními prvky jako je polyswitch či teplotní proudová pojistka, které vypínají baterii při překročení některého z hlídaných parametrů (teplota, nabíjecí/vybíjecí proud) [1, e, 10]. Nepříznivou vlastností je také stárnutí Li-Ion baterií, tedy postupná ztráta kapacity v průběhu času, nehledě na četnost jejího využívání [1, 10]. Lithium je velice reaktivní prvek a v minulosti docházelo k incidentům, kdy baterie vybuchovaly či v různých situacích docházelo k jejich požáru. Tyto incidenty postihovaly především primární lithiové články, kde je využíváno kovové lithium, které prudce reaguje s vodou. V lithiových akumulátorech je však lithium používáno ve vázaných formách, které s vodou nereagují [12]. K předcházení nežádoucím reakcím jsou baterie také vybaveny bezpečnostním ventilem i dalšími bezpečnostními prvky. Při nevhodném zacházení však stále může dojít k deformaci či explozi baterie. I ze strany výrobců bylo uznáno, že Li-Ion baterie ne vždy splňují všechny parametry dané normou ČSN EN 61960-1, která specifikuje zkoušky vlastností, bezpečnost, označení, rozměry a další požadavky na jednotlivé lithiové články [1].

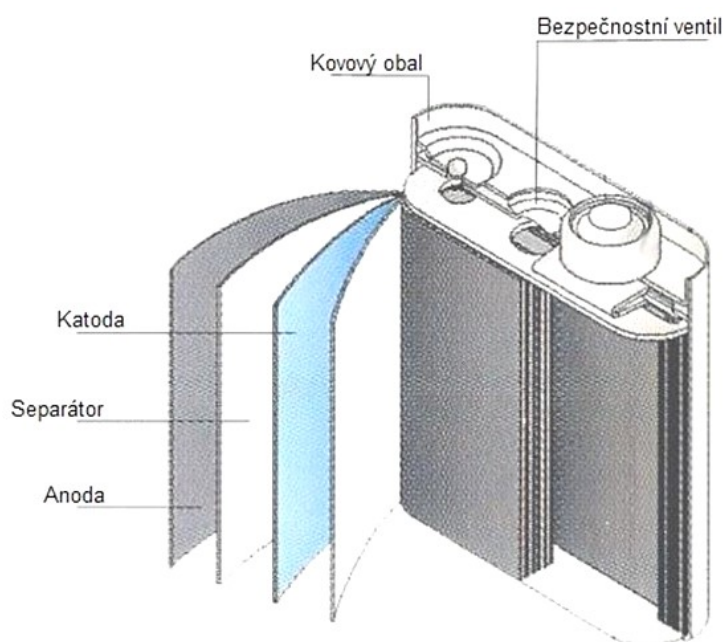
Výroba lithiových baterií však zažívá neustálý rozvoj, kdy jsou negativní vlastnosti potlačovány a pozitivní vlastnosti stále vylepšovány. Tento trend udává především rozšiřující se elektrifikace automobilů a rozvoj obnovitelných zdrojů energie. Nejnovější výzkumy předurčují Li-Ion baterie k masovému rozšíření do roku 2030 jakožto nejlevnější variantu pro ukládání elektrické energie. Náklady na výrobu těchto baterií se totiž snižují mnohem rychleji než u jiných konkurenčních technologií energetických úložišť [13].

2.6 Konstrukce

Základní konstrukční prvky Li-Ion baterií se podobají jiným bateriím a akumulátorům. Tvoří je dvě elektrody a vodivý elektrolyt umístěný ve vhodné nádobě či obalu. Na jedné z elektrod probíhá oxidace (anoda), na druhé elektrodě probíhá redukce (katoda). Nejběžnější formou jsou grafitové anody potažené měděnou fólií, katody ze směsi kovů s lithiem a elektrolytu lithné soli a organického rozpouštědla [14, 15]. Tyto prvky jsou shodné taktéž v různých variantách Li-Ion baterií. Na obrázku 6 je znázorněn průřez válcové Li-Ion baterie, na obrázku 7 je znázorněn pro srovnání průřez prizmatické Li-on baterie.



Obr. 6 Průřez válcovou Li-Ion baterií [14]



Obr. 7 Průřez prizmatickou Li-Ion baterií [6]

Katoda je jedním ze základních stavebních prvků Li-Ion baterií. Podle toho, z jakého jsou elektrody materiálu pak určuje pozitivní i negativní vlastnosti baterie. Nejčastěji používaným materiálem pro kladnou elektrodu (katodu) je **LiCoO₂**. Katoda z oxidu kobaltu bývá používána s grafitovou anodou. Baterie se pak vyznačují vysokou hustotou energie, což je předurčuje k aplikaci pro mobilní telefony, tablety, notebooky a další přenosná zařízení. Nevýhodou však je relativně krátká životnost a vyšší cena pořízení. Právě díky vysoké ceně kobaltu výrobci od katod čistě z oxidů kobaltu upouštějí ve prospěch katod ze směsi více oxidů kovů. Dalšího využívaným katodovým materiálem je **LiMn₂O₄**. Při použití oxidu manganu je typické využití grafitové anody. Výhoda tohoto materiálu tkví především ve snížení vnitřního odporu baterie, což umožňuje velice rychlé nabíjení. Dalšími ceněnými vlastnosti je dobrá bezpečnost baterií a velice dlouhá životnost. Katoda z oxidů manganu se již využívá pouze výjimečně ve specifických aplikacích. Nejčastějším použitím oxidů manganu je pak mísení s dalšími oxidy kovů, čímž se dostáváme k nejperspektivnějšímu materiálu – **LiNiMnCoO₂** známé jako **NMC** (Nickel-Mangan-Cobalt). V dnešní době se jedná o jeden z nejzajímavějších a nejpoužívanějších systémů katodových materiálů pro Li-Ion baterie. Tyto prvky se kombinují v různých obsazích pro posílení specifických vlastností. Ni zlepšuje především specifickou energii, zatímco zhoršuje vnitřní odpor, přídavek Mn působí přesně opačně. Další výhodou je snížení nákladů na vstupní suroviny, jelikož není třeba takových obsahů Co jako v jeho samostatné variantě. Tyto baterie mají širokou škálu využití – akumulátory do elektrických vozidel, elektrického nářadí a dalších pohonů [16]. Další využívané materiály pro katody jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1 Seznam používaných katodových materiálů [4, 16]

Materiál	Zkratka	Výhody	Nevýhody	Aplikace
LiCoO₂	LCO	Výkonnost Známa technologie	Bezpečnost Cena (Co, Ni)	Notebooky Mobilní telefony
LiNiMnCoO₂	NMC	Bezpečnost Vysoká výkonnost	Cena (Co, Ni)	Elektromobily Průmyslové využití Elektrické nářadí
LiFePO₄	LFP	Bezpečnost Dobrá životnost Dostupnost surovin	Nizká energetická hustota	Úložiště energie
LiMn₂O₄	LMO	Výkonnost Dostupnost surovin Cena	Životnost Nizká kapacita	Elektrické nářadí

Anody v bateriích reprezentují zápornou elektrodu. Ve valné většině se jako anodový materiál používá grafit s vrstvenou strukturou, jenž je nanesen na Cu fólii [17]. Grafitové anody jsou porézní, vodivé, vynikají nízkou hmotností a splňují také požadavky na dostupnost používaných surovin [18]. Potencionálním anodovým materiálem do budoucna je LiFeSiO_4 , který má oproti běžným anodám vysokou energetickou hustotu. Bohužel má však taková katoda velice krátkou životnost, a proto zatím nemají uplatnění v praxi [19]. Využívané anodové materiály jsou shrnuty v tabulce 2.

Tab. 2 Seznam využívaných anodových materiálů [19]

Materiál	Zkratka	Výhody	Nevýhody
Grafit	<i>G</i>	Dobrá životnost Známa technologie Dostupná surovina	Nižší efektivita
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LTO	Výborný výkon	Nízké napětí Vysoká cena
<i>Budoucí technologie</i>			
LiFeSiO_4	LFS	Vysoká energetická hustota	Velice nízká životnost

Médium, které umožňuje pohyb Li iontů mezi oběma anodou a katodou se nazývá elektrolyt. Složkami elektrolytu jsou soli, rozpouštědla a aditiva (přísady). Soli zajišťují pohyb lithiových iontů, rozpouštědla se používají pro rozpuštění daných solí a pro ovlivnění specifických vlastností elektrolytu jsou přidávány aditiva [20]. Nejčastěji používaným elektrolytem v Li-Ion akumulátorech je LiPF_6 rozpuštěná v organickém rozpouštědle [18].

Další podstatnou konstrukční součástí baterie je **separátor**. Ten slouží jako izolant, který zabraňuje kontaktu mezi oběma elektrodami [20]. Separátor zabraňuje přímému proudění elektronů mezi elektrodami, ale musí být propustný pro ionty pohybující se v elektrolytu. Materiály pro výrobu separátorů jsou mikroporézní plasty PP (polypropylen) či PE (polyethylen) [20].

3. Odpadní baterie a jejich recyklace

S velkým rozvojem elektromobilů a elektrozařízení se výrazně zvyšuje i podíl odpadních baterií. S širokým polem využití se však často mění chemické složení baterií, a proto je velice obtížné určit jednotnou technologii recyklace. Jedním z hlavních podnětů k recyklaci je návratnost kobaltu a niklu, které představují ekonomicky zajímavé kovy [21].

3.1 Legislativa

Důležitým bodem pro recyklaci jakéhokoliv materiálu a produktů jsou požadavky kladené legislativou, která musí být dostatečně ošetřena pro zajištění recyklace ve velkém měřítku [21].

Tyto základní pravidla pro nakládání s odpady jsou v ČR stanovena zákonem č. 185/2001 Sb., o odpadech a změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů a jeho prováděcími právními předpisy. Tento zákon kombinuje předpisy EU, jako jsou pravidla pro předcházení vzniku odpadů a pro jejich nakládání v rámci dodržování ochrany životního prostředí, ochrany lidského zdraví a trvale udržitelného rozvoje.

Zákon o odpadech rozděluje 3 druhy baterií dle použití [22]:

- přenosné baterie nebo akumulátory – tužkové AA baterie, mikrotužkové AAA baterie, knoflíkové články, napájecí sady či akumulátory hermeticky uzavřené, které však nejsou pro průmyslové využití či využití v automobilech,
- průmyslové baterie a akumulátory – baterie a akumulátory určené výlučně k průmyslovému a profesionálnímu použití či používané v elektrických vozidlech,
- automobilové baterie a akumulátory – jsou používány pro startéry, osvětlené či zapalovací systémy motorových vozidel.

Tento zákon také stanovuje výrobci povinnost zajistit recyklaci alespoň 65 % průměrné hmotnosti Pb baterií a akumulátorů, 75 % NiCd baterií a akumulátorů a 50 % ostatních baterií a akumulátorů [21].

Kromě zákona o odpadech se bateriím a akumulátorům věnují následující vyhlášky a ustanovení:

- Vyhláška č. 170/2010 Sb, o bateriích a akumulátorech a o změně vyhlášky č. 383/2001 Sb, o podrobnostech nakládání s odpady ve znění pozdějších předpisů [22]

- Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/66/ES o bateriích a akumulátorech a o použitých bateriích a akumulátorech a o zrušení směrnice 91/157/EHS – stanovující, jak by měly být různé typy baterií recyklovány [21]
- Nařízení komise (EU) č. 493/2012 stanovující prováděcí pravidla pro výpočet recyklační účinnosti procesů recyklace odpadních baterií a akumulátorů podle směrnice Evropského parlamentu a rady 2006/66/ES [21]
- Nařízení komise EU č. 1103/2010 stanovující pravidla podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/66/ES týkajících se označování kapacity přenosných, sekundárních a automobilových baterií a akumulátorů [21]
- Rozhodnutí komise 2008/763/EC stanovující společnou metodiku výpočtu ročních prodejů přenosných baterií a akumulátorů konečným uživatelům [21]
- Rozhodnutí komise 2009/851/EC zavádějící dotazník pro zprávy členských států o provádění směrnice 2006/66/ES o bateriích a akumulátorech a odpadních bateriích a akumulátorech [21].

Tato nařízení, směrnice a legislativní úpravy jsou snahou o:

- úsporu materiálu používaných pro výrobu baterií, a to díky opětovného využití materiálu. Díky čemuž dochází ke zvýšení cenové stability využitých surovin i zajištění materiálu pro budoucí výrobu a využití [21],
- snížení emisí CO₂, taktéž k úspoře energie a množství nebezpečných látek uvolňujících se do životního prostředí [21],
- snížení závislosti na zemích s lithiovými zásobami, a to především ze strategických důvodů [21].

3.2 Firmy zabývající se recyklací Li baterií

Firem, které se zabývají recyklací Li baterií není v EU mnoho. Některé z nich jsou uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3 – Firmy v EU zabývající se recyklací Li-Ion baterií [19]

Společnost	Lokace	Recyklační proces	Získané materiály
Accurec	Německo	Pyrolýza, Hydrometalurgie	Al, Cu, Fe, Mg, Ni, Co
Recupyl	Francie	Mechanická separace, hydrometalurgie	Al, Co, Fe, Li
SNAM	Francie	Pyrolýza, destilace	Ca, Ni, Co
Umicore	Belgie	Pyrometalurgické tavení s následným hydrometalurgickým pochodem	Co, Ni
Batrec	Švýcarsko	Pyrometalurgie	Mn, Zn
Eurodieuze	Francie	Hydrometalurgie	Ni, Co, Fe
GRS Batterien	Německo	Pyrometalurgie	Co, Ni, Cu

3.3 Složení odpadních baterií

Materiálové složení je velice nestálé, a to z důvodu různorodosti výrobků, kde jsou baterie využívány. V současnosti však stále dominují malé baterie, využívajících katodového materiálu na bázi Co, Mn nebo jejich kombinaci. Baterie pro elektromobily využívají spíše katody na bázi MnNi, LiFePO₄ nebo LiNiCoAlO₂ [21].

Belgická firma Umicore, zaměřující se na recyklaci akumulátorů, provedla demontáž prototypových Li-ion baterií využívaných u hybridních automobilů. Na základě této demontáže byla provedena hmotnostní bilance. Výsledky hmotnostní bilance jsou uvedeny v tabulce 4.

Materiálová bilance byla provedena na Li-Ion bateriích využívaných v hybridních vozidel. Z tohoto důvodu relativně nízký obsah článků (32 %). Pokud by se jednalo o materiálovou bilanci baterií do elektromobilů, odhadovaný počet bateriových článků se pohybuje kolem 60 % [21].

Tab. 4 Materiálová bilance prototypových Li-Ion baterií z hybridních automobilů [21]

Materiál	Hmotnost [kg]	Relativní četnost [%]
Bateriové články	80	32
Ocel	75	30
Plast	26	10,4
Hliník	21	8,4
Měď	7	2,8
Elektro. komponenty	2,3	0,92
Elastomery	3,6	1,44
Kompozity	35,1	14,04
Celkem	250	100

3.4 Second life

Z hlediska hierarchie nakládání s odpady má před recyklací materiálu či energetickým zpracováním znovupoužití produktu k původnímu či podobnému účelu. V této myšlence se nese projekt second life pro Li-Ion baterie. Pro toto využití se hodí především baterie z hybridních a elektrických vozů, které jsou při poklesu na 80 % původní kapacity považovány za nevhodné a vyřazeny z provozu. Tyto baterie nachází uplatnění v energetickém průmyslu jako úložiště elektrické energie [21].

3.5 Současné technologie recyklace

Prvním krokem zpracování ve většině případů představují rozdrůžovací procesy, při kterých dochází k demontáži Li-Ion baterie a separaci jednotlivých materiálových frakcí. Odděleny jsou tak plastové a kovové součásti od bateriových článků, které jsou dále zpracovávány jednou z dostupných metod. Výjimkou je metoda DIRECT, při které nedochází k demontáži baterií, ale jsou přetavovány celé. Přítomný plast pak částečně slouží jako palivo procesu.

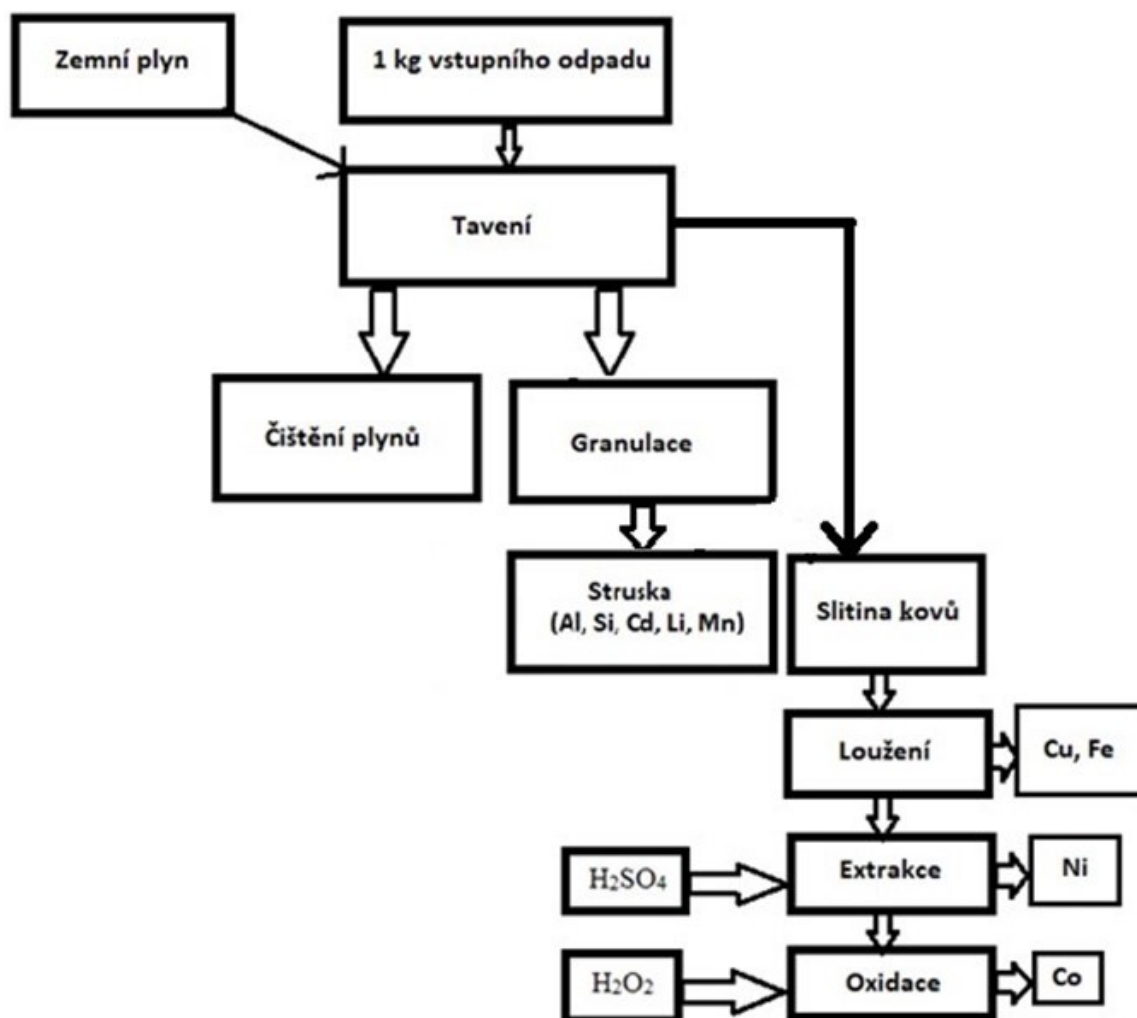
Běžnými používanými recyklačními metodami je pyrometalurgický, hydrometalurgický nebo kombinovaný proces.

3.5.1 Kombinovaná recyklace – DIRECT

Nejvyužívanější metodou k recyklaci Li baterií je metoda kombinovaná. Jedná se o pyrometalurgickou úpravu odpadu na produkty, které jsou dále hydrometalurgicky zpracovány k získání zájmových složek. Obdobný postup kombinovaného zpracování využívá společnost UMICORE. Kombinovaná metoda probíhá v následujících krocích:

1. mechanická úprava LIB (lithium-iontové baterie) odpadu (drcení, mletí),
2. roztavení v peci s přidavkem vápence – pec má 3 zóny tavení:
 - a. zóna 1 – pomalé zahřívání k odpaření elektrolytu,
 - b. zóna 2 – vyšší teplota – dochází ke spalování plastů,
 - c. zóna 3 – tavení samotné baterie.
3. odlití slitiny + granulace strusky,
4. loužení → získá Cu, Fe,
5. extrakce pomocí H_2SO_4 → získá Ni,
6. oxidace pomocí H_2O_2 → získá Co [19].

Postup je graficky znázorněn na obrázku 8



Obr. 8 – Schéma zpracování Li baterií kombinovanou metodou [19]

Výhody:

- vysoce efektivní návrat ekonomicky zájmových kovů – Ni, Co, Cu,
- možnost zpracovávat chemicky odlišné druhy baterií současně,
- spálení plastů funguje částečně jako palivo k podpoře procesu.

Nevýhody:

- ztráta prvků Li, Mn, Al ve strusce,
- neefektivní pro baterie s malým množstvím Ni a Co.

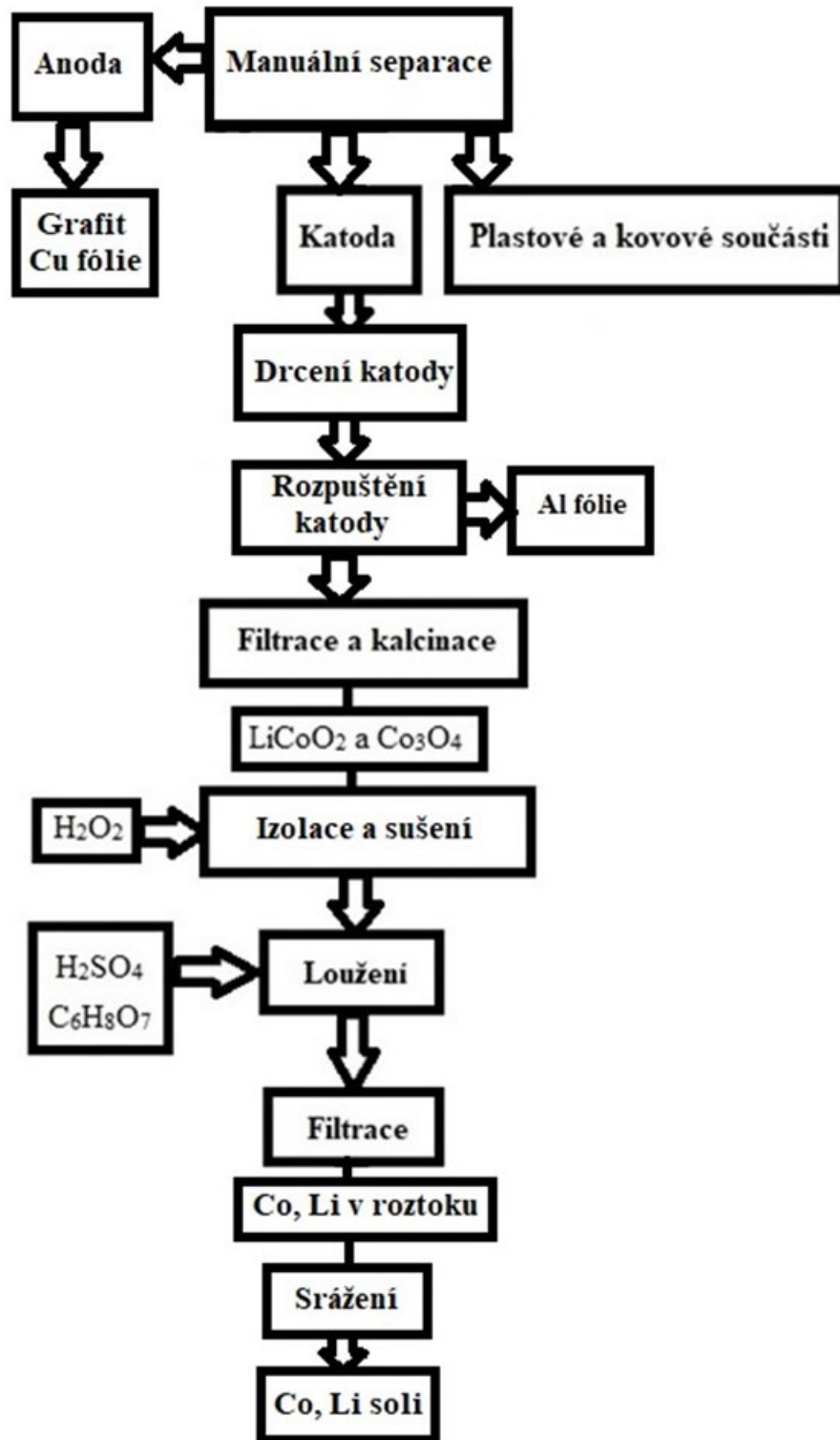
Struska s obsahem kovů Li, Mn, Al byla v minulosti často probíraným tématem. Z teoretického hlediska je reálné obsažené kovy získat extrakcí ze strusky. Z praktického hlediska byl však proces označen za nákladný a neefektivní. K úspěšnému procesu by se musely zpracovávat velké objemy strusky, přesto by však ekonomická návratnost byla nejistá. V současné době je granulovaná struska prodávána stavebním společností jako přísada do betonu [19].

3.5.2 Hydrometalurgická recyklace

Hydrometalurgická cesta je založena na využití kyselých reakcí k precipitaci solí kovů. Metoda probíhá v několika krocích:

- separace materiálu (anoda, katoda, plasty + kovy),
- drcení katodové hmoty,
- rozpuštění katodové hmoty v příslušném rozpouštědle,
- filtrace + kalcinace katodové hmoty → získání Co a Li oxidů,
- izolace a sušení práškových oxidů Co a Li,
- loužení v kyselině sírové či ekologicky šetrnější kyselině citrónové,
- filtrace → získání kovů v roztoku,
- srážení → získání kovu v podobě soli [19].

Popisovaný postup je graficky znázorněn na obrázku 9.



Obr. 9 – Schéma zpracování Li baterií hydrometalurgickou cestou [19]

Výhody:

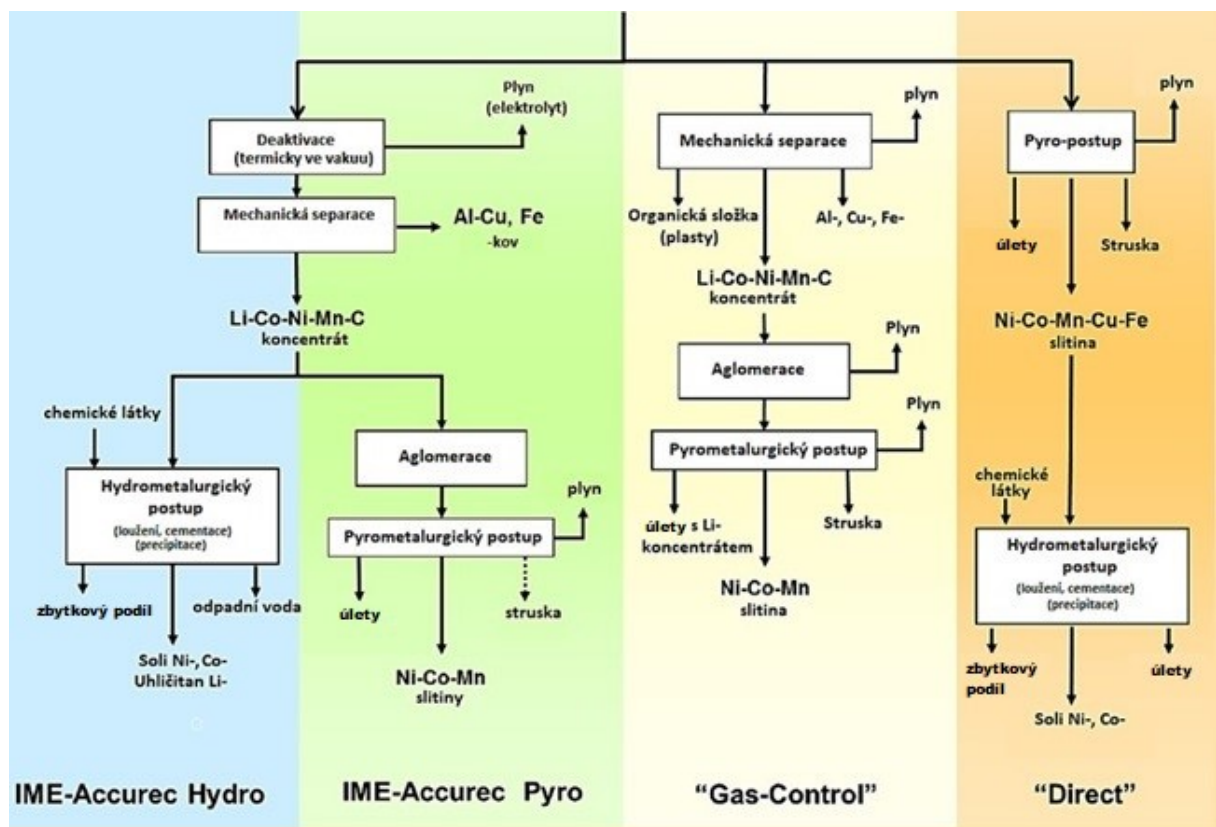
- přizpůsobivá metoda – chemická činidla se dají přizpůsobit dle potřeby
- možnost získání většiny kovů

Nevýhody:

- nutnost mnoha přísad (kyseliny, rozpouštědla)
- energeticky náročné
- nutnost znát chemické složení baterií

3.5.3 Další metody zpracování

Existují i další metody zpracování Li baterií. Technologie ACCUREC je založena na termické deaktivaci baterie (odstranění elektrolytu), následné separaci částí, které lze mechanicky oddělit od sebe např. Cu a Al fólie, ocelové kryty. Po těchto krocích nám zůstane Li-Co-Ni-Mn-C koncentrát, který je možno zpracovávat hydrometalurgickou či pyrometalurgickou cestou [2]. Schéma dalších zpracování je zobrazeno na obrázku 10.



Obr. 10 – Schéma možného zpracování Li baterií [2]

4. Hodnocení současného stavu

Stále dochází k rozšiřování oblasti využívání Li-Ion baterií. Použití se již nachází v elektrotechnickém, energetickém, a hlavně automobilovém průmyslu. V současné době jsou lithiové akumulátory potencionálním řešením pro ukončení závislosti veškeré dopravy na fosilních palivech. Přestože elektromobily zatím představují pouze malou část vozidel uváděných na trh, tento podíl se každým rokem citelně zvyšuje. Vysloužilé Li-Ion baterie tak v budoucnu představují vznik velkých objemů odpadu. Z tohoto důvodu je třeba zajistit efektivní způsob recyklace používané v průmyslovém měřítku.

Ekonomická motivace zpracování odpadních LIB je však závislá na mnoha faktorech. Jeden z těchto faktorů je chemické složení baterií, jelikož hlavní motivací recyklace představuje zisk Co. Chemické složení Li-Ion baterií je však v budoucnu opředeno mnoha nejistotami, které pramení ze snahy výrobců přejít na levnější materiály pro výrobu.

5. Cíle práce

Cílem této diplomové práce je zhodnocení problematiky odpadních lithiových baterií, jakožto rychle rozšiřující se moderní technologie a s tím spojeným velkým nárůstem odpadních baterií.

Teoretická část práce je zaměřena na charakteristiku základních pojmů Li baterií, popis jejich fungování a složení, popis základní legislativy týkající se baterií po konci životnosti a v neposlední řadě také popis využívaných postupů pro zpracování tohoto typu odpadu.

Cílem praktické části je provedení experimentálních taveb LIB hmoty za použití Cu jako kolektoru obecných kovů. A následné zhodnocení pyrometalurgického postupu pro přechod Co a Ni z přetavované LIB hmoty do Cu odlitku.

K dílčím cílům praktické části patří:

- charakteristika vstupu Cu i LIB hmoty,
- experimentální žíhání LIB hmoty za různých podmínek (čas, teplota),
- zhodnocení výsledků a určení nejvhodnějších podmínek s ohledem na stanovené hmotnostní úbytky pro žíhání této hmoty,
- příprava a provedení experimentálních taveb – výběr zařízení, příprava odlišných vsázek a provedení taveb za různých podmínek,
- zhodnocení výstupů – chemická analýza jednotlivých odlitků a LIB hmoty po tavení metodami ED-XRF a OES,
- návrh dalších postupů.

6. Praktická část

Praktická část byla věnována získávání vybraných kovů z Li-Ion baterií (dále jen LIB) pyrometalurgickou cestou. Za zájmové kovy byly vybrány primárně kobalt a nikl, jakožto ekonomicky zajímavé kovy. Samotné lithium nebylo v rámci zkoušek řešeno, jelikož k jeho získávání vede složitý proces.

Vstupní vzorek pro experiment byl dodán společností Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. Jednalo se o drcenou hmotu Li-Ion baterií z notebooků. Tato hmota byla podrobena žihání při různých teplotách, aby byl vzorek zbaven organického podílu a vlhkosti. Samotné žihání bylo rozděleno do dvou fází. První fází byla zkouška podmínek žihání a určení žihací křivky, druhou fází bylo dožihání vzorku do konstantní hmotnosti v den experimentálního tavení. Toto tavení LIB hmoty s Cu bylo provedeno v indukční peci s odstředivým litím. Bylo vyzkoušeno více taveb s různorodě upravenou vsázkou a jinými reakčními podmínkami s cílem převést co nejvíce kobaltu a niklu z LIB hmoty do slitiny s mědí a získat tedy odlitky s nejvyšším obsahem Co a Ni. Následně byly provedeny chemické analýzy odlitků metodami ED-XRF a OES. Na základě těchto výsledků byly určeny vhodné podmínky pro metalurgický proces získávání zájmových kovů Co a Ni z Li-Ion baterií.

Žihání LIB hmoty, chemické analýzy vzorků i dvě série taveb byly provedeny v laboratořích Katedry neželezných kovů, rafinace a recyklace, VŠB-TUO.

6.1 Analýza vstupního vzorku

Vstupním vzorkem byl nemagnetický podíl drcených notebookových baterií přesítovaný pod 2 mm. Chemické složení této nemagnetické frakce bylo dodáno společností Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. a je uveden v tabulce 5.

Vstupní vzorek byl také podroben chemické analýze metodou ED-XRF pomocí rentgenového spektrometru Delta Professional (obr. 11). Jelikož se jednalo o nehomogenní vzorek, bylo provedeno 10 měření na 3 odebraných vzorcích, a výsledky zprůměrovány. Nacházející se náhodné kousky měděných a hliníkových fólií významně ovlivňují měření. Analýza chemického složení LIB hmoty je také uvedeno v tabulce 5.

Tab. 5 Chemická analýza vybraných kovů ve vstupním vzorku

Metoda ED-XRF							
Prvky	Co	Ni	Cu	Al	Li	Mn	Fe
	Obsah prvků [hm. %]						
Změřené údaje	32,04	1,80	3,86	1,16	-	2,08	<1



Obr. 11 Rentgenový spektrometr Delta Professional

6.2 Žihání vstupního vzorku

Následným krokem bylo žihání vstupního vzorku LIB hmoty. Žihání je proces, při kterém je látka zahřátá na vysokou teplotu, čímž dochází ke změnám chemického složení a odstraňování nežádoucích příměsí. V případě LIB hmoty šlo o odstranění co největšího obsaženého organického podílu a vlhkosti. Obvykle se žihání realizuje do doby, dokud není dosaženo konstantní hmotnosti vzorku.

V první fázi byly otestovány rozdílné žihací podmínky (čas, teplota), jejich vliv na průběh žihání a následné sestavení křivky žihání. Druhou fází bylo dokončení žihání vzorku do konstantní hmotnosti pro použití k experimentálním tavnám.

6.2.1 První fáze žihání

První fáze žihání byla provedena při 3 různých teplotách – 300, 400 a 500 °C po dobu 10, 20, 30 a 40 minut. V každém čase byly odebrány 3 vzorky. Pro každou teplotu tedy proběhlo 12 vážení.

Žihání v této fázi v keramických kelímcích s víčkem (obr. 12), které byly nejprve vyžihány samostatně až do konstantní hmotnosti. Kelímky i víčka byly po zchladnutí zváženy a naplněny vzorkem s navázkou 2 g. Takto připravené vzorky byly umístěny do předeřáté odporové pece (obr. 13 a 14) na teplotu 300 °C. Pec byla umístěna ve spuštěné digestoři z důvodu unikajících látek a plynů ze žihané hmoty. Vzorky byly odebírány v 10minutových intervalech a vždy umístěny do exikátoru do úplného zchladnutí. Zchladlé vzorky byly následně zváženy. Stejný postup byl proveden pro teplotu 400 a 500 °C.



Obr. 12 Keramický kelímek s víčkem pro první fázi žihání

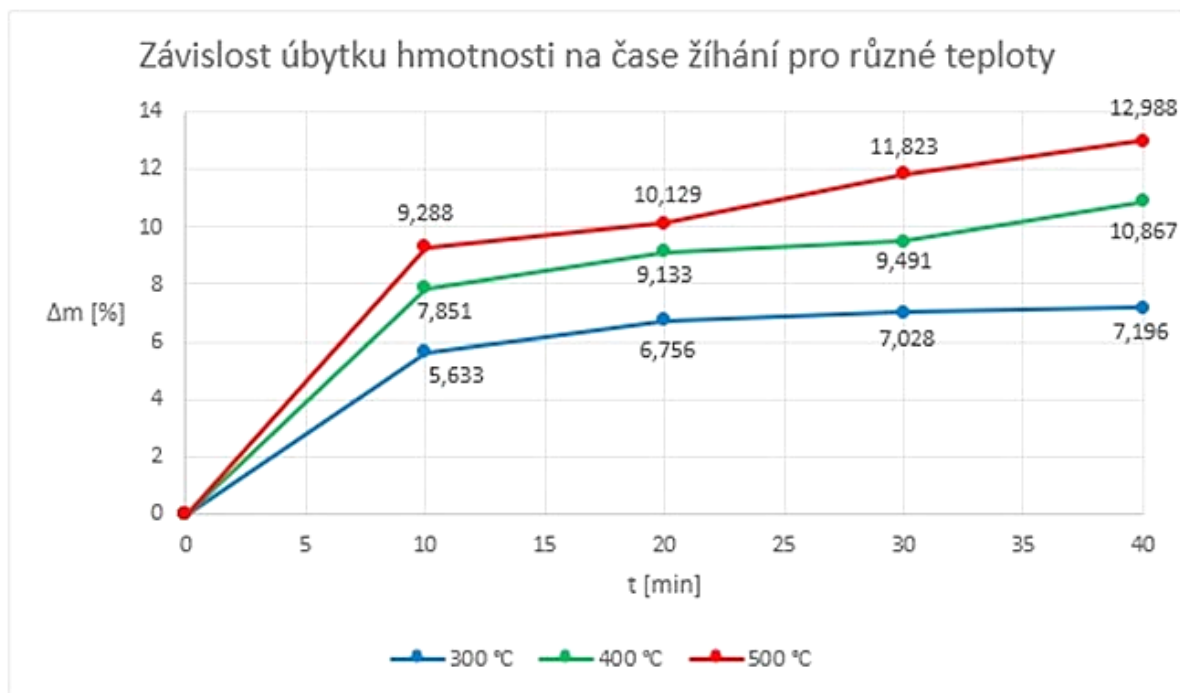


Obr. 13 Odporová pec



Obr. 14 Vzorky vložené v odporové peci

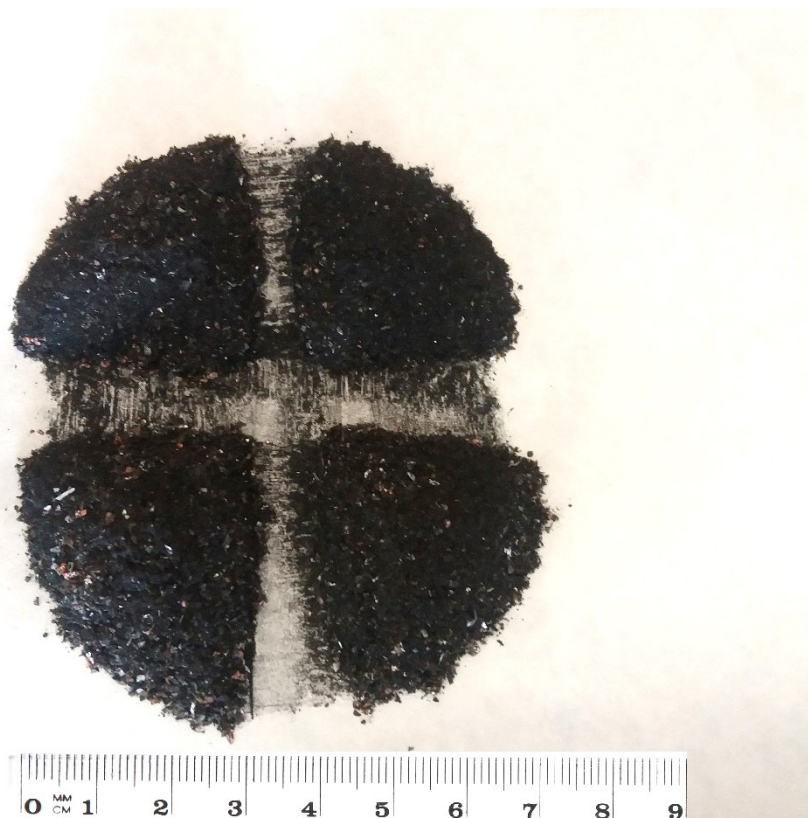
Z výsledných údajů byl vypočítán úbytek hmotnosti a sestrojena křivka žihání (obr. 15). Ta potvrzuje, že se zvyšující se teplotou a dobou žihání dochází k většímu úbytku hmotnosti ve vzorcích. Zatímco po 40 minutách při 300 °C došlo ve vzorku k úbytku 7,196 hm. %, při teplotě 500 °C byl úbytek po 40 minutách již 12,988 hm. %. Tyto úbytky představují především vlhkost a uniklé organické produkty.



Obr. 15 Křivka žihání LIB hmoty

6.2.2 Druhá fáze žihání

Druhou fází bylo dokončení žihání vzorku, v den tavení, až do konstantní hmotnosti. Tentokrát byly zvoleny rozměrově větší keramické kelímky (obr. 16) a jako vzorek byla využita LIB hmota z první fáze experimentálního žihání. Žihání probíhalo při 500 °C po dobu 6 hodin.

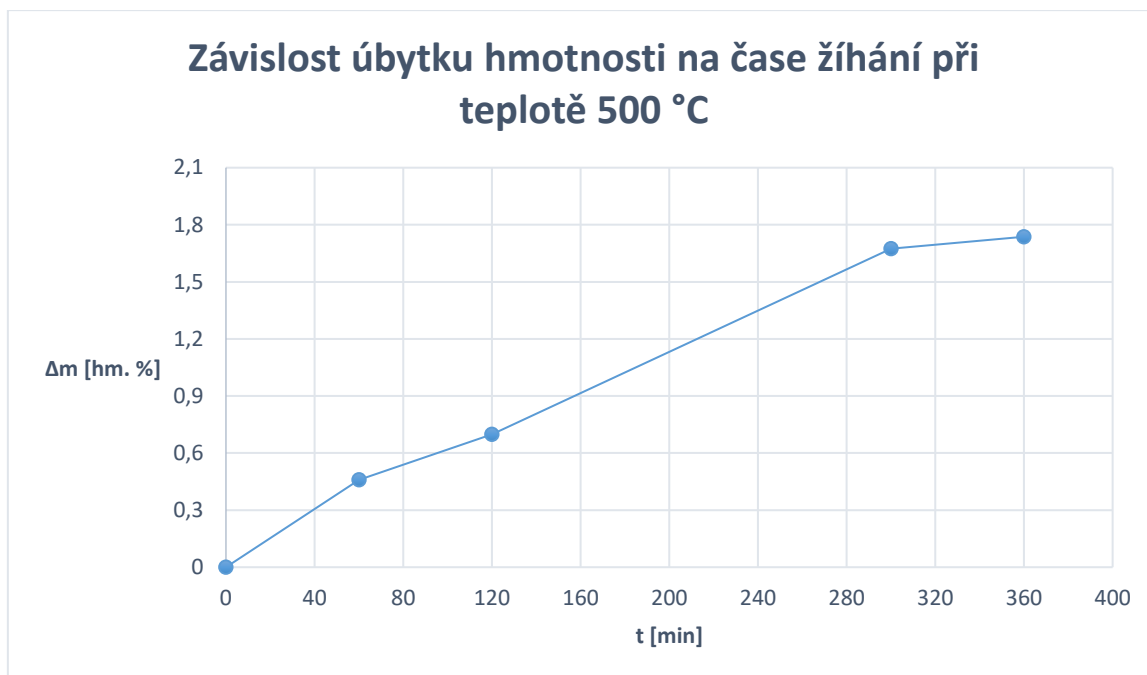


Obr. 16 Příprava hmoty pro analýzu chemického složení

První byly vyžihány a zváženy čtyři korundové kelímky, do kterých byla rozdělena LIB hmota o navážce 48,72 g. Takto připravené kelímky se vzorkem byly umístěny do odporové pece. Ohřev pece byl spuštěn teprve po vložení kelímků, aby se dosáhlo rovnoměrného a postupného ohřátí celého objemu vsázky i nádoby. Po dosažení cílové teploty 500 °C započal odpočet žihání vzorků. Ty byly váženy po 1, 2, 5 a 6 hodinách žihání. Po 6 hodinách bylo žihání ukončeno, protože lze konstatovat, že rozdíl mezi hodnotou úbytku hmotnosti po 5 a 6 hodinách je minimální a LIB hmota tak dosáhla konstantní hmotnosti. Údaje průběhu žihání jsou uvedeny v tabulce 6 a graficky znázorněny na obrázku 17.

Tab. 6 Průběh druhé fáze žihání LIB hmoty

Vzorek	Kelímek + Navážka [g]	Hmotnost [g]				Úbytek hmotnosti [hm. %]			
		Po 1 h.	Po 2 h.	Po 5 h.	Po 6 h.	Po 1 h.	Po 2 h.	Po 5 h.	Po 6 h.
1	88,69	88,33	88,13	87,32	87,28	0,40	0,63	1,54	1,59
2	85,64	85,19	84,97	84,10	84,01	0,53	0,78	1,80	1,90
3	84,08	83,66	83,44	82,56	82,52	0,50	0,76	1,81	1,85
4	90,15	89,78	89,59	88,75	88,70	0,41	0,62	1,55	1,61
Průměr		-				0,46	0,6975	1,675	1,737



Obr. 17 Křivka závislosti úbytku hmotnosti na čase druhé fáze žihání LIB hmoty

V rámci druhé fáze žihání LIB hmoty činil hmotnostní úbytek po 6 hodinách žihání pouze 1,7 %. Z tohoto výsledku lze konstatovat, že první fáze žihání LIB hmoty při 500 °C po dobu 40 min. byla dostačující. Hmotnostní úbytek činil 12,988 hm. %. Žihání po dobu dalších 1–6 hodin se pro reálné podmínky jeví jako nepraktické.

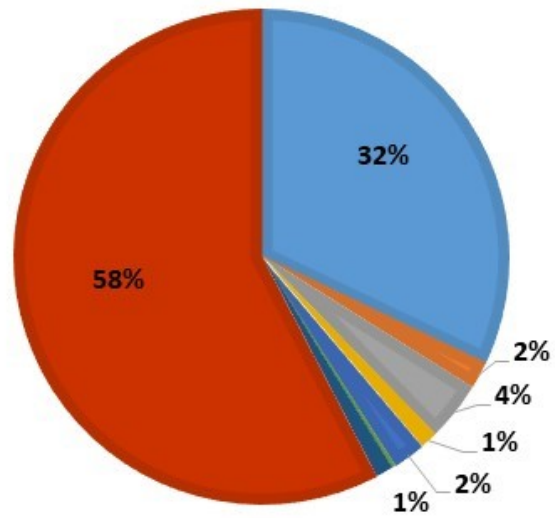
Vyžíhaná LIB hmota byla podrobena také chemické analýze metodou ED-XRF pomocí rentgenového spektrometru Delta Professional. Složení se výrazně lišilo od původního vzorku. Díky odchodu organického podílu i vlhkosti došlo k navýšení koncentrace zájmových kovů. Srovnání složení vstupní a vyžíhané hmoty je uvedeno v tabulce 7 a graficky znázorněno na obrázcích 18 a 19. V případě, Co došlo ke zvýšení koncentrace o 13,45 hm. %, koncentrace Ni se o 1,08 hm. %. U dalších obsažených kovů nedošlo k výraznému nárůstu koncentrace.

Tab. 7 Srovnání složení vstupní a upravené LIB hmoty

Kov	Co	Ni	Cu	Al	Mn	Fe	Pb	Ostatní
	Obsah prvků [hm. %]							
Nevyžíhaná	32,04	1,80	3,86	1,16	2,08	0,3005	1,12	57,64
Vyžíhaná	45,49	2,88	3,58	1,33	3,14	0,3832	1,69	41,51
Rozdíl	13,45	1,08	-0,28	0,18	1,06	0,0827	0,57	-

CHEMICKÉ SLOŽENÍ NEVYŽÍHANÉ LIB HMOTY

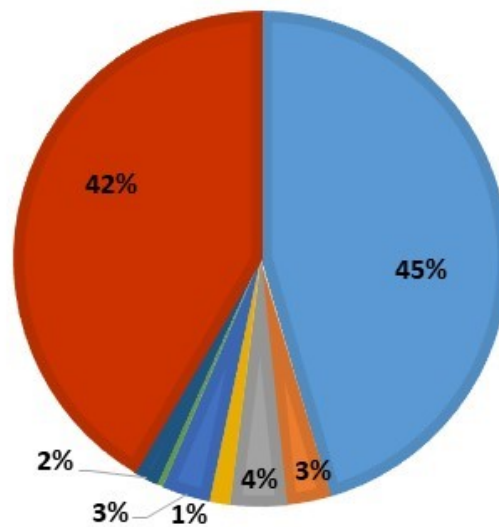
■ Co ■ Ni ■ Cu ■ Al ■ Mn ■ Fe ■ Pb ■ Ostatní



Obr. 18 Chemické složení nevyžihané LIB hmoty

CHEMICKÉ SLOŽENÍ VYŽÍHANÉ LIB HMOTY

■ Co ■ Ni ■ Cu ■ Al ■ Mn ■ Fe ■ Pb ■ Ostatní

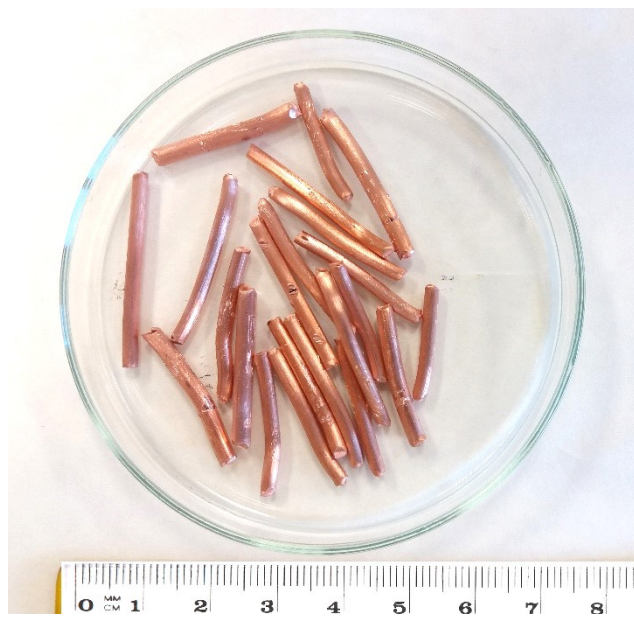


Obr. 19 Chemické složení vyžihané LIB hmoty

6.3 První série taveb



Obr. 20 Indukční pec s odstředivým litím
Supercast 13



Obr. 21 Elektrovodná Cu použitá do vsázky

Tavení probíhalo v indukční peci s odstředivým litím Supercast 13 (obr. 20) do grafitové kokily. Jako technologie byla zvolena metoda přetavování LIB hmoty s Cu sloužící jako kolektor obecných těžkých neželezných kovů. Při tavení Cu s LIB hmotou se předpokládá koncentrace zájmových kovů Co a Ni do Cu odlitku. Jako kovová část vsázky byla použita elektrovodná měď, tedy drát o vysoké čistotě. Dráty byly nejprve očištěny brusným papírem a následně nastříhány na menší kusy (obr. 21). Bylo provedeno 5 taveb z toho 2 tavby zkušební, kde vsázku tvořila pouze čistá Cu a 3 tavby experimentální, kdy byla navážka složena v daném poměru z Cu a LIB hmoty.

Vybrané podmínky pro jednotlivé tavby shrnuje tabulka 8. S ohledem na teploty tání vsázky (Cu=1085 °C) a teploty tání zájmových kovů (Co=1495 °C, Ni=1455 °C) byla teplota tavení zvolena pro čistou Cu na 1200 °C a pro směs mědi a hmoty na 1550 °C (tab. 6). Tavby 1-2 byly provedeny pro čistou Cu, tavby 3-5 pro směs Cu a LIB hmoty (tab. 7).

Tab. 8 Podmínky tavení pro tavby 2-5

Vzorek	Teplota	Délka tavby
	[°C]	[s]
2	1200	-
3	1550	80
4	1550	80
5	1550	85

Navážky vsázek, vzhledem k velikosti tavícího kelímku pro neželezné kovy a slitiny, byly určeny na 80 g. LIB hmota přidávána do jednotlivých taveb byla vybrána na 5, 10 a 15 hm. % navážky. Předchystané navážky vsázek pro jednotlivé tavby lze vidět na obr. 22 a také údaje shrnuje tabulka 9.

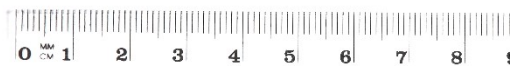
Tab. 9 Vybrané údaje o vsázce pro první sérii taveb

Vzorek	Cu	LIB	Cu	LIB	Cu+LIB
	Obsah materiálu [hm. %]		Hmotnost [g]		
1	100	0	80,00	0	80,00
2	100	0	80,00	0	80,00
3	95	5	76,18	4,06	80,24
4	90	10	72,23	8,02	80,25
5	85	15	67,92	12,01	79,93



Obr. 22 Připravené navážky vsázek pro tavení

Do tavicího kelímku byl nejprve vložený kusový Cu drát, ke kterému byla následně přidána odpovídající část LIB hmoty s daným hmotnostním podílem (obr. 23). Takto připravený kelímek a kokila byly vloženy do indukční pece (obr. 24). Po kontrole tavicích podmínek a správného založení všech komponent byl zahájen tavicí program.



Obr.23 Tavicí kelímek se vsázkou



Obr.24 Kelímek vložený v Supercastu 13

Po uplynutí určené doby tavení vzorku, bylo spuštěno odstředivé lití. To spočívá v lití roztaveného kovu z kelímku do kokily, kde vlivem vysokých otáček postupně tuhne do odlitku ve tvaru kokily, v našem případě válce o průměru 25 mm. Stěny pece jsou při odstředování chlazeny vodou, a tak dochází k rychlému tuhnutí odlitku. Po ukončení odstředování a vychladnutí pece, lze odebrat kokilu pomocí speciálních kleští. Po povolení ochranných sponek kokily tak je možné odebrat vzorek (obr. 25).

Výstupy první série tavení jsou:

- Cu odlitky
- zbytková Cu, která je přitavena na stěnách kokily či kelímku
- přetavená LIB hmota



Obr.25 Grafitová kokila s odlitkem

6.4 Analýza vzorků po první sérii tavení

Výstupním materiálem z experimentálních taveb je Cu odlitek, zbytková Cu a přetavená LIB hmota. Byla provedena analýza všech výstupů, konkrétně:

- hmotnostní bilance výstupů po tavení
- rozbor chemického složení metodami ED-XRF a OES Cu odlitků
- rozbor chemického složení metodou ED-XRF LIB hmoty.

6.4.1 Hmotnostní bilance

Při tavení látek může dojít k materiálové ztrátě, a to z mnoha důvodů. Jeden z důvodů je odpařování plynných produktů, které bylo při našem experimentálním tavení zcela evidentní. Dalšími důvody může být propal kovu či ztráty způsobené připečením či přitavením určité části roztavené vsázky ke kelímku či stěnám kokily. Z tohoto důvodů byla provedena hmotnostní bilance výstupů po tavení (tab.10).

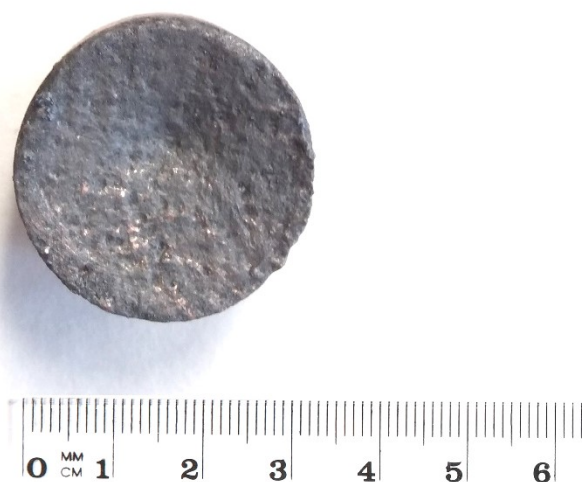
Tab. 10 Hmotnostní bilance výstupů tavení

Vzorek	Vstupní hmotnost navážek [g]			Výstupní hmotnost [g]				Hm. úbytek [hm. %]
	Cu	LIB hmota	Celkem	Cu odlitek	Cu zbytková	LIB hmota	Celkem	
3	76,18	4,06	80,24	71,35	4,14	3,81	79,3	1,17
4	72,23	8,02	80,25	69,05	3,16	6,01	78,22	2,53
5	67,92	12,01	79,93	65,96	3,58	6,75	76,29	4,55

Z výsledků lze usoudit, že opravdu došlo k materiálovým ztrátám, které se zvyšují v závislosti na množství přidané LIB hmoty do vsázky. V případě vzorku 3, kde bylo LIB hmoty nejméně, došlo ke ztrátě pouhých 1,17 hm. % z toho 0,69 g Cu a 0,25 g LIB. U vzorku 4 ztráta představovala již 2,53 hm. % z toho 0,02 g Cu a 2,01 g LIB hmoty. V posledním vzorku s nejvyšším množstvím LIB hmoty ve vsázce, byla ztráta již 4,55 % z toho 5,26 g LIB hmoty. Cu odlitek byl ve výstupu o 1,62 g těžší, než byla hmotnost Cu ve vsázce. Za pravděpodobnou příčinu lze označit větší znečištění povrchu vzorku LIB hmotou (obr. 26). Ztráty LIB hmoty jsou způsobeny především připečením ke stěnám kelímku při přetavování, jemnými odprašky při přesypávání do sáčků k analýze a další manipulaci. Jako ztráty je také nutno uvažovat uniklé plynné produkty při tavení.

6.4.2 Odlitky

Jednotlivé Cu odlitky byly podrobeny chemické analýze metodami ED-XRF i OES. Předtím však muselo dojít k několika úpravám odlitků. Povrch vzorků po odlití není vhodný pro analýzu na jiskrovém či rentgenovém spektrometru. Na povrchu může být odlišné chemické složení, hlavně z důvodu znečištění povrchu ostatními látkami jako na obrázku 26, kde je vzorek č. 5 znečištěn přitavenou LIB hmotou.



Obr.26 Vzorek 5 CuLIB15

Předně však bylo třeba stanovit, zda jsou odlitky homogenní nebo zda mají na různých místech různá chemická složení. Pro tyto účely byly vzorky ve vhodné části rozřezány příčným řezem na pile. Většina dělení materiálu je spojená s intenzivním vznikem tepla, které může vést k natavení materiálu, poškození struktury a dalším negativním vlivům. Proto bylo nutné využít pilu s chladicí kapalinou, která teplo odvádí. Povrch vzorku po odříznutí již byl vhodný k analýze chemického složení (obr. 28). V případě nevyhovujícího povrchu byl vzorek mechanicky vybroušen na kotoučové brusce.



Obr.28 Vzorek č. 5 po rozřezání

6.4.2.1 Analýza OES

První byla provedena analýza OES na optickém emisním spektrometru v laboratoři Katedry neželezných kovů, rafinace a recyklace (obr. 29). Tato metoda je založena na měření záření emitované atomy v excitovaném stavu. Aby atomy přešly do excitovaného stavu, potřebují k tomu dodat energii, která v našem případě vzniká jiskrovým výbojem.

Měření všech vzorků probíhalo na 3 místech – horní, střední a spodní části rozříznutého vzorku. Hodnoty se na všech měřených místech u veškerých vzorků lišily pouze minimálně, takže lze konstatovat, že odlitky jsou homogenní. Naměřené hodnoty metodou OES analýzy jsou uvedeny v tabulce 11.



Obr.29 Optický emisní spektrometr s jiskrovým výbojem

Tab. 11 *Výsledky chemické analýzy odlitků Cu metodou OES*

Metoda OES						
Vzorek	Místo měření	Co	Ni	Cu	Al	Mn
		Obsah prvků [hm. %]				
3 – CuLIB5	Horní	0,1840	0,0280	99,5013	0	0,0088
	Střední	0,1860	0,0270	99,4717	0,0010	0,0084
	Spodní	0,1810	0,0270	99,5292	0,0062	0,0110
	Průměr	0,1837	0,0273	99,5007	0,0024	0,0094
4 – CuLIB10	Horní	0,6900	0,0940	98,6752	0,0092	0,0630
	Střední	0,7000	0,0950	98,6479	0,0086	0,0640
	Spodní	0,7000	0,1020	98,6615	0,0130	0,0650
	Průměr	0,6967	0,0970	98,6615	0,0103	0,0640
5 – CuLIB15	Horní	1,1100	0,174	97,5955	0,0120	0,1470
	Střední	1,1800	0,188	97,5296	0,0120	0,1420
	Spodní	1,0800	0,169	97,6534	0,0110	0,1350
	Průměr	1,1233	0,177	97,5928	0,0117	0,1413

Z výsledků chemické analýzy vyplývá, že opravdu došlo k určitému přechodu kovů do Cu odlitků. Lze také sledovat zvyšující se koncentrace zájmových kovů Co i Ni v odlitcích s vyšší vsázkou LIB hmoty.

6.4.2.2 Analýza ED-XRF

Druhou analýzou pro určení chemického složení Cu odlitků byla metoda ED-XRF – Energiově Disperzní X-Ray Flusoresence. Je to nedestruktivní, spolehlivá, a především rychlá metoda vhodná pro měření pevných vzorků.

Měření tentokrát probíhalo pouze ve středu vzorku, protože z předchozího měření na jiskrovém emisním spektrometru byla potvrzena homogenita odlitků. Pro každý odlitek byly provedeny 3 měření, které byly následně zprůměrovány. Zprůměrované hodnoty chemické analýzy ED-XRF pro vybrané kovy jsou uvedeny v tabulce 12.

Tab.12 *Výsledky chemické analýzy odlitků Cu metodou ED-XRF*

Metoda ED-XRF				
Vzorek	Obsah prvků [hm. %]			
	Co	Ni	Al	Mn
3 – CuLIB5	0,170	0,028	0,16	0,013
4 – CuLIB10	0,677	0,080	0,17	0,067
5 – CuLIB15	1,20	0,149	-	0,135

Výsledky rentgenové analýzy, stejně jako metoda OES, potvrzuje přechod zájmových kovů do odlitků.

6.4.3 LIB-hmota

Jako další výstup tavby byla přetavená LIB hmota, která by měla být, dle předpokladu, ochuzena o část zájmových kovů. Tato skutečnost byla opět prověřena chemickým stanovením hmoty pomocí rentgenového spektrometru Delta Professional. Z důvodu nehomogenity hmoty bylo provedeno 6 měření pro LIB hmotu z každého tavení, a to pak zprůměrováno. Zprůměrované výsledky ED-XRF analýzy jsou uvedeny v tabulce 13.

Tab.13 *Výsledky chemické analýzy LIB hmoty metodou ED-XRF*

Metoda ED-XRF					
Vzorek	Obsah prvků [hm. %]				
	Co	Ni	Cu	Al	Mn
3 – CuLIB5	33,56	1,92	11,28	0,45	2,73
4 – CuLIB10	29,85	2,16	8,62	0,33	3,03
5 – CuLIB15	23,59	1,77	11,59	0,44	2,41
Vstupní LIB hmota	45,49	2,88	3,58	1,33	3,14

Složení zbytkové LIB hmoty po tavení vykazuje určité ochuzení kovů Co, Ni, Al i Mn a zároveň obohacení svého složení o Cu. Přesto však tato analýza ukazuje přestup zájmových kovů do odlitku jako nedostatečný, protože stále velké množství těchto kovů zůstává v LIB hmotě.

6.5 Druhá série taveb

Z důvodu neuspokojivých výsledků z první série taveb, byly provedeny další 3 experimentální tavby s upravenou vsázkou a upravenými tavíci podmínkami. V případě tavby č. 6 bylo vyzkoušena tavba bez odstředivého lití, tedy pouze roztavení i zchladnutí vsázky v kelímku.

Značnou obměnou prošel především druh vsázky, který byl použit. Pro první tavbu byl zvolen elektrovedný Cu drát, stejný jako v první sérii taveb, ale byl upraven na drobné kousky (obr.30). Pro druhou tavbu byl použit také elektrovedný Cu drát z cívky o malém průměru

(obr.31). Pro třetí tavbu byla využita Cu drť ze separace kabelového odpadu – kdy vodič byl složený z velmi jemných Cu drátků (obr.32)



Obr. 30 *Cu drát pro tavbu 6*



Obr. 31 *Cu drát s malým průměrem pro 7 tavbu*



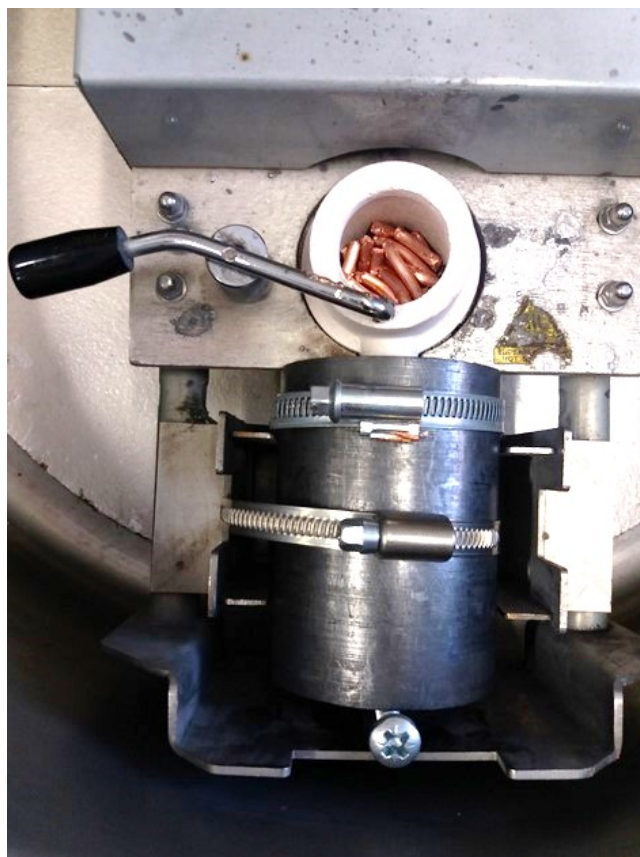
Obr. 32 *Kabelová Cu drť pro 8 tavbu*

Vzhledem k využití obdobných tavících kelímků byla celková navážka opět zvolena na 80 g pro všechny 3 tavby. Množství LIB hmoty bylo určeno na 10 hm. % vsázky tedy 8 g. Údaje o vsázce jsou také shrnuty v tabulce 14.

Tab. 14 Vybrané údaje o vsázce pro druhou sérii taveb

Vzorek	Cu	LIB	Cu	LIB	Cu+LIB
	Obsah materiálu [hm. %]		Hmotnost [g]		
6	90	10	72,16	8,02	80,18
7	90	10	72,12	8,01	80,13
8	90	10	72,00	8,03	80,03

Změna proběhla také ve způsobu usazení vsázky do kelímku. Nyní byla vložena část Cu vsázky na dno kelímku, následně byla přidána LIB hmota a ta opět zakryta zbývající částí Cu. V případě vzorku 8 – byla kabelová drť i s LIB hmotou vložena na dno kelímku, důkladně promíchána a poté zasypána zbytkem Cu drti. Od tohoto vložení lze očekávat lepší průchod LIB hmoty skrze roztavenou Cu.



Obr. 33 Kelímek a kokila vložena v indukční peci

Úpravou prošly také některé z tavicích podmínek, jež shrnuje tabulka 15. Teplota byla zvolena opět na 1550 °C, ale došlo k prodloužení délky taveb z 80 na 115–140 sekund, aby měly jednotlivé roztavené složky delší čas spolu reagovat.

Tab.15 *Vybrané tavicí podmínky*

Vzorek	Teplota	Délka tavy
	[°C]	[s]
6	1550	115
7	1550	140
8	1550	140

Před zahájením tavení byl navolen příslušný tavicí program s příslušnou teplotou. Do pece byl vložen připravený kelímek a následně i kokila. Poté byl tavicí program spuštěn. Po uplynutí určené doby tavení bylo zahájeno odstředivé lití. Po dokončení odstředivého lití a vychladnutí pece bylo možné odebrat kokilu pomocí kleští. Nejdříve bylo potřeba povolit ochranné spony na kokile k odebrání vzorku. (obr. 33). Výjimkou byla tavba č. 6, kdy bylo testováno natavení vsázky v kelímku bez následného odstředivého lití. V tomto případě se místo kokily odebral rovnou kelímek se vzorkem. Pro odebrání vzorku bylo nutné kelímek mechanicky rozbít.

Výstupy druhé série tavení jsou (obr. 34):

- Cu odlitky
- zbytková Cu
- přetavená LIB hmota.



Obr. 34 Výstup z tavení č. 7 – Odlitek, zbytková Cu, LIB hmota

6.6 Analýza vzorků po druhé sérii taveb

Výstupním materiálem z druhé série experimentálních taveb byly Cu odlitky, zbytková Cu a přetavená LIB hmota. Byla provedena analýza všech výstupů, konkrétně:

- hmotnostní bilance výstupu pro tavení
- rozbor chemického složení metodami ED-XRF a OES Cu odlitků
- rozbor chemického složení metodou ED-XRF LIB hmoty.

6.6.1 Hmotnostní bilance

Hmotnostní bilance výstupů po druhé sérii taveb nebyla provedena, jelikož se dají předpokládat řádově stejné úbytky jako u první sérii taveb.

6.6.2 Odlitky

Jednotlivé odlitky byly podrobeny chemické analýze metodami ED-XRF i OES. Stejně jako při první sérii tavení musely být odlitky pro chemické analýzy upraveny. Cu odlitky byly rozděleny příčným řezem na pile chlazené vodou a následně byl jejich povrch obroušen na kotoučové brusce (obr. 35).



Obr.35 Cu odlitky s upraveným povrchem – vzorek 1, 6, 7, 8

6.6.2.1 Analýza OES

Byla provedena analýza OES na optickém emisním spektrometru. Měření všech vzorků probíhalo pouze ve středové části, jelikož již v předchozí sérii taveb byla potvrzena homogenita odlitků. Pro každý vzorek byly provedeny 4 měření, které se následně zprůměrovaly. Naměřené průměrné hodnoty metodou OES analýzy jsou uvedeny v tabulce 16.

Tab. 16 Výsledky chemické analýzy odlitků Cu metodou OES

Vzorek	Metoda OES				
	Co	Ni	Cu	Al	Mn
	Obsah prvků [hm. %]				
6 – CuLIB10	0,61	0,094	98,4227	0,0054	0,087
7 – CuLIB10	1,56	0,284	96,6754	0,0240	0,203
8 – CuLIB10	2,11	0,365	95,8777	0,0260	0,306

Výsledky chemické analýzy odlitků potvrzují pozitivní vliv změny vsázky a tavicích podmínek. Ve všech odlitcích došlo k většímu přechodu zájmových kovů, než tomu bylo v první sérii taveb. Nejvyšší koncentrace bylo dosaženo při tavně 8, kdy koncentrace Co v odlitku dosáhla 2,11 hm. % a koncentrace Ni 0,365 hm. %. V předchozí sérii taveb byly maximální výsledky pro Co 1,12 hm. % a pro Ni 0,177 hm. %.

6.6.2.2 Analýza ED-XRF

Provedena byla také analýza ED-XRF. Pro každý odlitek byly provedeny 3 měření ve středové části vzorku. Hodnoty z chemické analýzy pro vybrané prvky byly zprůměrovány a zapsány do tabulky 17.

Tab. 17 *Výsledky chemické analýzy odlitků Cu metodou ED-XRF*

Metoda ED-XRF				
Vzorek	Co	Ni	Al	Mn
	Obsah prvků [hm. %]			
6 – CuLIB10	0,551	0,07	-	0,910
7 – CuLIB10	1,680	0,24	-	0,219
8 – CuLIB10	2,410	0,30	-	0,324

Výsledky RTG analýzy potvrzují úspěšnější přechod kovů do Cu odlitku při druhé sérii taveb. Při srovnání chemické analýzy ED-XRF i OES lze zhodnotit, že chemické složení si řádově odpovídá.

6.6.3 LIB-hmota

Dalším analyzovaným výstupem byla přetavená LIB hmota. Zde bylo určováno chemické složení metodou ED-XRF. Z důvodu nehomogenního vzorku proběhlo pro každý vzorek 4–6 měření, které byly následně zprůměrovány a zaznamenány do tabulky 18.

Tab. 18 *Výsledky chemické analýzy LIB hmoty metodou ED-XRF*

Metoda ED-XRF			
Vzorek	Co	Ni	Mn
	Obsah prvků [hm. %]		
6 – CuLIB10	31,34	2,46	2,65
7 – CuLIB10	19,04	1,61	1,73
8 – CuLIB10	16,87	1,45	1,24
Vstupní LIB hmota	45,49	2,88	3,14

Chemická analýza prokázala značné ochuzení zájmových kovů Co, Ni i Mn oproti vstupním hodnotám LIB hmoty. Nejeftivnější se ukázala 8 tavba při které došlo k poklesu

koncentrace Co v LIB hmotě oproti vstupnímu vzorku o 28,62 hm. % a oproti neúčinnějšímu přechodu z první série taveb o 6,63 hm. %.

Vysokou koncentraci příměsových prvků vzorku č. 8 lze vidět i vizuálně (obr.36). Vedle vzorku 8 (vpravo) je umístěn odlitek čisté Cu. Na první pohled je rozpoznatelná změna barvy odlitku z oranžové na zlatavou s nádechem do zelena.



Obr. 36 Srovnání odlitku č. 1 čisté Cu (vlevo) se vzorkem č. 8 (vpravo)

6.7 Návrh využití

Výstupem praktické části je odlitek slitiny kovů Cu-Co-Ni. V návaznosti na teoretickou část práce kapitola 3.5 Současné technologie recyklace a podkapitulu 3.5.1 Kombinovaná recyklace – DIRECT, bych doporučil právě využití této metody, konkrétně hydrometalurgické části pro zpracování odlitku vedoucí k získání jednotlivých kovů.

7. Závěr

Cílem této diplomové práce bylo teoretické zhodnocení problematiky Li-Ion baterií, seznámení se základními pojmy v této oblasti, vysvětlení principu fungování a uvedení přehledu recyklačních postupů po konci jejich životnosti. V praktické části bylo cílem ověřit pyrometalurgickou metodu zpracování LIB hmoty v laboratorních podmínkách s co nejefektivnějším získáním zájmových kovů Co a Ni.

Problematika lithiových baterií je aktuální téma, jehož důležitost každým rokem narůstá. Ve většině odvětví došlo k určité aplikaci a využití Li-Ion baterií. Taktéž většina odvětví počítá s dalším rozšířením jejich aplikací i do budoucna. S rozvojem elektrotechniky, a také jejímu finančnímu zpřístupnění pro veřejnost, jsou na baterie kladeny stále větší nároky, ať už jde o čistě výkonnostní charakteristiky či tlak na menší a menší rozměry článků při zachování stejných výkonnostních charakteristik a životnosti baterie. V automobilovém průmyslu, ve kterém v posledních letech dochází ke značné elektrifikaci, mají právě lithiové baterie zárnou budoucnost.

S masovým používáním v široké škále aplikací však také přichází otázky, co s výrobky po jejich životnosti. Moderní recyklační společnosti se na tyto otázky snaží odpovědět testováním a vyvíjením technologií pro zpracování odpadních baterií. Jednou z nich je například společnost Umicore, která jako jedna z mála firem aplikuje efektivní metodu zpracování ve větším měřítku. Právě tato firma počítá s největším přísunem objemů těchto odpadů kolem roku 2025. Přesto je na trhu recyklačních firem nedostatek a aktuální technologie jsou stále ještě nedokonalé, a ne vždy efektivní.

V současnosti existuje několik metod zpracování těchto baterií – pyrometalurgické, hydrometalurgické a kombinované metody. Jejich použití záleží především na objemech a druhu odpadu. V tomto případě hraje velkou roli chemické složení baterie.

Právě praktická část této práce byla zaměřena na zpracovávání LIB pyrometalurgickou cestou. Experiment spočíval v provedení série taveb vzorku LIB hmoty za použití Cu jako kolektoru obecných těžkých kovů. Právě získání vybraných těžkých kovů Co a Ni byla věnována pozornost.

Vstupním vzorkem byla před-upravená hmota z drcených notebookových lithiových baterií dodána firmou Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. Prvním krokem úpravy bylo experimentální žíhání vzorku v odporové peci při různých podmínkách. Žíhání probíhalo ve

dvou fázích. První fází bylo žíhání v rozmezí 300-500 °C, kdy byl stanoven hmotnostní úbytek v kratších časových intervalech. Takto byly získány žíhací křivky pro 3 různé teploty. Druhou fází bylo delší žíhání při teplotě 500 °C do konstantní hmotnosti. Z výsledných hodnot se dalo konstatovat, že v reálných podmínkách by bylo vhodné provádět žíhání v kratším časovém intervalu, protože delší žíhání má zanedbatelný vliv.

Dalším krokem práce bylo experimentální tavení vyžíhané hmoty s Cu vsázkou v indukční peci s odstředivým litím Supercast 13. Bylo provedeno celkem 8 taveb, z toho 2 zkušební pouze s čistou mědí a 6 experimentálních taveb s různými vsázkami Cu a LIB hmoty. Všechny výstupy z taveb byly následně podrobeny analýzám chemického složení využitím metod ED-XRF a OES. Z těchto výsledků bylo možné určit nejefektivnější podmínky tavení. Ukázalo se, že i úprava a dávkování vsázky mají podstatný vliv na přechod zájmových kovů do Cu odlitku.

V rámci této problematiky by bylo vhodné pokračovat v experimentálních tavebách za odlišných podmínek a také výslednou slitinu kovů z pyrometalurgického zpracování doplnit o navazující zpracování odlitku pomocí hydrometalurgických postupů.

8. Seznam literatury a zdrojů

- [1] Li - akumulátory: Hermetické akumulátory. *Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory>.
- [2] MALCHARCZIKOVÁ, Jitka. *Recyklace specifických odpadů* [online]. Ostrava: VŠB - TUO, 2018 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: http://katedry.fmmi.vsb.cz/Opory_FMMI/637/637-Recyklace_specifickych_odpadu.pdf
- [3] Seriál: Baterky, články a vše kolem nich (nabíjecí, primární, AA, AAA a jiné). *Mrpear.net* [online]. 2016, 13.5.2016 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.mrpear.net/cz/blog/s/2/baterky-clanky-a-vse-kolem-nich-nabijeci-primarni-aa-aaa-a-jine>.
- [4] VYTLAČIL, Petr. Recyklace Li-Ion baterií: Ekonomická životaschopnost. *OEnergetice.cz* [online]. 6.3. 2018 [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/akumulace-energie/recyklace-li-ion-baterii-ekonomicka-zivotaschopnost>.
- [5] Li-Ion baterie. *3 pól – Magazín plný pozitivní energie* [online]. [cit. 2018-07-03]. Dostupné z: <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/prakticke-informace/1677-li-ion-baterie>.
- [6] Li-Ion baterie: Principy, provoz, rady (1.část). *Cnews* [online]. [cit. 2018-07-03]. Dostupné z: <https://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1-cast/>.
- [7] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi* [online]. Praha: FCC Public, 2003 [cit. 2019-05-14]. ISBN 80-865-3403-0. Dostupné z: http://www.fccpublic.cz/knihy/Knihy_ukazky_AKU.pdf.
- [8] Primární články a baterie. *Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.battex.info/primarni-clanky-a-baterie>.
- [9] Lithiová baterie BAT-AAA Lithium: Lithium and Other Batteries. In: *DELTA-OPTI Monika Matysiak (PL)* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: https://shopdelta.eu/lithiova-baterie-bat-aaa-lithiumep4-1-5-v-lr03-aaa-energizer_18_p11858.html.

- [10] HOUSER, Pavel. Historie, výhody a nevýhody Li-Ion baterií. *Sciencemag.cz* [online]. 23.4. 2016 [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://sciencemag.cz/historie-vyhody-a-nevyhody-li-on-baterii/>.
- [11] PAVLIS, Jakub. *Li-Pol akumulátory: Proč se nejpokročilejší technologie neprosazuje* [online]. 22. 6. 2011 [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://notebook.cz/clanky/technologie/2011/Li-Pol-akumulatory>.
- [12] Li-ion baterie: principy, provoz, rady (2. část). *Cnews.cz* [online]. 20. 4. 2011 [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-2-cast/>.
- [13] NOVÁK, František. Lithiové baterie budou do roku 2030 nejlevnější variantou pro ukládání energie. *Euro.cz* [online]. 14. 1. 2019 [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://www.euro.cz/byznys/lithiove-baterie-budou-do-roku-2030-nejlevnejsi-variantou-pro-ukladani-energie-1435560>.
- [14] Automotive Lithium-Ion batteries: Developments for passenger car applications. *Johnson Matthey Technology Review* [online]. 2015 [cit. 2019-05-15]. Dostupné z: <https://www.technology.matthey.com/article/59/1/4-13/>.
- [15] ELWERT, Tobias. Current Developments and challenges in the Recycling of key components of hybrid electric vehicles. *Recycling: Open acces journal* [online]. 2016 [cit. 2019-05-15]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2313-4321/1/1/25/htm>.
- [16] Type of Lithium-ion Batteries. *Battery University* [online]. 24. 4. 2019 [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion.
- [17] JAROŠ, Roman. *Technologie pro zpracování Li baterií: The technologies for processing of wate Li batteries* [online]. Ostrava, 2018 [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/128933/JAR0115_FMMI_B3923_3911R036_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y&fbclid=IwAR3w9TJX6h5QvYBM_dOSjIUO1r6Dh8pw4webHEIDGTdR_cTxwhUQclUfJGs. Bakalářská práce. VŠB-TUO. Vedoucí práce Jitka Malcharcziková.
- [18] Anode Materials for Li-ion Battery: Graphite, Graphene, Silicon. *Targray.cz: Solar PV Materials, Lithium-ion Battery and Biodiesel Solution* [online]. [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://www.targray.com/li-ion-battery/anode-materials>.

- [19] KUSHNIR, Duncan. *Lithium Ion Battery Recyclinng Technology 2015* [online]. [cit. 2018-07-03]. Dostupné z: http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/230991/local_230991.pdf.
- [20] The Four Components of a Li-ion Battery. *Samsung SDI Offical Site: Samsung Li-Ion Battery and Renewable Energy* [online]. [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: <https://www.samsungsdi.com/column/technology/detail/55272.html?listType=gallery>.
- [21] Recyklace Li-Ion baterií. *O energetice* [online]. [cit. 2018-07-03]. Dostupné z: <http://oenergetice.cz/elektrina/akumulace-energie/recyklace-lithium-ion-baterii-uvod/>.
- [22] Baterie a akumulátory. *Poradenství v ŽP trochu jinak* [online]. [cit. 2019-05-15]. Dostupné z: http://poradme.se/index.php/Baterie_a_akumul%C3%A1tory.

Seznam použitých zkratk

Zkratka	Celý název
Li-Ion baterie	Lithium-Iontová baterie
Li-Pol baterie	Lithium-Polymerová baterie
Li-aku	Li-akumulátor
LIB	Lithiová Baterie (Lithium Battery)
AA baterie	Tužková baterie
AAA baterie	Mikrotužková baterie
Li	Lithium
Co	Kobalt
Ni	Nikl
Cu	Měď