

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

David Tenjer

SEPARACIJA GRAFIT-LITIJ-KOBALTNOG FILMA S BAKRENE I ALUMINIJSKE  
FOLIJE LITIJ-IONSKIH BATERIJA PRIMJENOM ATRICIJE

Zagreb, 2020.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za rudarstvo i geotehniku, Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu, pod vodstvom redovitog profesora RGNF-a dr.sc. Gordana Bedekovića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2019./20.

## **POPIS KRATICA**

**EE otpad** – Električni i elektronički otpad

**NN** – Narodne novine

**IEC** – *International Electrotechnical Commission*, Međunarodna Elektrotehnička Komisija

**EU** – *European Union*, Europska unija

**EC** – *European Commission*, Europska komisija

**RH** – Republika Hrvatska

**PVDF** – Polivinilidenfluorid

**EMC** – Etil-Metil\_karbonat elektrolit

**NMP** – N-Metil-2-Pirolidon

**DMF** – N-Dimetil-Formamid

**DMAC** – N-Dimetil-Acetamid

**DMSO** – Dimetil-Sulfoksid

**PVC** – Poli(Vinil-Klorid)

**LCD** – *Liquid Crystal Display*, ekran temeljen na tehnologiji tekućih kristala

**RGNF** – Rudarsko-geološko-naftni fakultet

**CUM** – Kumulativni ostatak na situ

## 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
$b$	$\mu m$	debljina
$A$	$m^2$	površina
$T$	$^{\circ}C$	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
$\eta$	%	stupanj efikasnosti
$d$	mm	dimenzije zrna
$l$	mm	dimenzije otvora sita
$P$	W	snaga elektromotora
$m$	g	masa
$\rho$	$g/cm^3$	gustoća
$EF$	g/toni	emisijski faktor
$\rho_s$	%	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

## 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 2–4 Princip rada Li-ion baterije (Buchmann, 2011) .....	6
Slika 2–5 Katoda Li-ion baterije (Alibaba, 2020) .....	7
Slika 2–6 Anoda Li-ion baterije (MTI Corporation, 2020).....	9
Slika 3–1 Projekcija potrebe za Li-ion baterijama u periodu od 2015. do 2030. godine (Seeking Alpha, 2020) .....	12
Slika 3–2 Cijena Li-ion baterija u razdoblju od 2010. do 2018. godine (Goldie-Scot, 2019) .....	12
Slika 3–3 Baterija e-automobila Tesla i baterija mobitela (Horvatić, 2017; Rukavina, 2018) .....	13
Slika 3–4 Projekcija izvora litija za proizvodnju litij-ionskih baterija (Gaines i dr., 2018.)	15
Slika 3–5 Eksplozija litij-ionske baterije (Brown, 2016.).....	15
Slika 3–6 Emisije SO <sub>x</sub> prilikom dobivanja litij-kobalt-oksida iz primarnih sirovina i recikliranjem (Gaines i dr., 2018.).....	16
Slika 5–1 Atricijski uređaj s dvije ćelije (Sobota, 2019/2020).....	24
Slika 6–1 Digitalna laboratorijska vaga „Mettler Toledo“.....	28
Slika 6–2 Rezni mlin „Cutting Mill RETSCH SM 2000“ .....	29
Slika 6–3 Laboratorijski vibracijski uređaj za sijanje „FRITSCH Analysette 3“ .....	30
Slika 6–4 Atricijski uređaja i impeler .....	30
Slika 6–5 Električni sušionik „Instrumentaria ST-06“ .....	31
Slika 6–6 Multimetar „Iskra MI 7045“ .....	32
Slika 6–7 Zaštitna oprema.....	33
Slika 6–8 Blok dijagram postupaka eksperimentalnog dijela ispitivanja .....	34
Slika 6–9 Baterije prijenosnih računala .....	35
Slika 6–10 Dijelovi baterije prijenosnog računala.....	35
Slika 6–11 Pražnjenje Li-ion baterija u vodenoj otopini NaCl-a (na početku).....	36
Slika 6–12 Pražnjenje Li-ion baterija u vodenoj otopini NaCl-a (nakon 24 sata).....	36
Slika 6–13 Dijelovi Li-ion baterije .....	37
Slika 6–14 Dijelovi Li-ion baterije (razmotani svitak) .....	37

Slika 6–15 Izdvojene aluminijske folije s $\text{LiCoO}_2$ i bakrene folije s grafitom klase +8 mm .....	38
Slika 6–16 Usitnjeni materijal klase -8 mm .....	39
Slika 7–1 Podizanje razine vode i pojava pjene u pokusima s brzinom vrtnje impelera od 1350 $\text{min}^{-1}$ .....	52
Slika 7–2 Učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijal atricijskim čišćenjem (15 min)	56
Slika 7–3 Učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijal atricijskim čišćenjem (10, 15 i 20 min) .....	57
Slika 7–4 Proces direktnog fizičkog recikliranja .....	58
Slika 7–5 Učinkovitost separacije elektrodnog materijala nakon sitnjenja, atricijskog čišćenja i reciklažnog procesa .....	59

## POPIS TABLICA

Tablica 2-1 Svojstva katodnih materijala Li-ion baterija (Nitta i dr., 2015).....	8
Tablica 2-2 Svojstva anodnih materijala Li-ion baterija (Nitta i dr., 2015).....	9
Tablica 2-3 Zahtjevi za separatoru u Li-ion baterijama (Deng, 2015) .....	10
Tablica 3-1 Cijena komponenti Li-ion baterija, 12.ožujka.2020. (Dailymetalprice, 2020).	14
Tablica 3-2 Popis kompanija koje recikliraju Li-ionske baterije i reciklažni procesi koje koriste (Larouche, F. i sur., 2020).....	17
Tablica 4-1 Efikasnosti oslobađanja (raščina) elektrodnih materijala od strujnih kolektora, trajanje 1 sat (Tong i dr., 2005) .....	21
Tablica 6-1 Masa Li-ion baterije i njenih sastavnih dijelova (Lain, 2001.) .....	37
Tablica 6-2 Granulometrijska analiza usutnjenog uzorka.....	40
Tablica 6-3 Vizualni pregled usitnjenog materijala.....	40
Tablica 6-4 Prozvodi klasiranja .....	42
Tablica 6-5 Izračun masenog udjela čvrste faze u suspenziji.....	43
Tablica 6-6 Masa i vizualni pregled odsjeva nakon 15 minuta atricijskog čišćenja (klasa 8/0,1 mm) .....	44
Tablica 6-7 Masa i vizualni pregled odsjeva nakon 10, 15 i 20 minuta atricijskog čišćenja (klasa 8/0,1 mm) .....	45
Tablica 6-8 Gustoća vode, LiCoO <sub>2</sub> i grafita (Materialsproject, 2020; POCO GRAPHITE, 2015) .....	46
Tablica 6-9 Masa i vizualni pregled odvodnjenog prosjeva nakon 15 minuta atricijskog čišćenja (klasa -0,1 mm).....	46
Tablica 6-10 Masa i vizualni pregled odvodnjenog prosjeva nakon 10, 15 i 20 minuta atricijskog čišćenja (klasa -0,1 mm) .....	48
Tablica 7-1 Rezultati klasiranja usitnjenog početnog materijala koji je izdvojen iz baterija .....	50
Tablica 7-2 Pokazatelja uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala uslijed sitnjenja ..	51
Tablica 7-3 Rezultati nakon 15 minuta atricijskog čišćenja .....	53
Tablica 7-4 Rezultati nakon 10, 15 i 20 minuta atricijskog čišćenja.....	53
Tablica 7-5 Pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala atriciskim čišćenjem (15 min.) .....	54
Tablica 7-6 Pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala atriciskim čišćenjem (10, 15 i 20 min.) .....	57

## 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
2.2. Litij-ionske baterije .....	6
2.2.1. Katoda .....	7
2.2.2. Anoda .....	8
2.2.3. Separator .....	9
2.2.4. Elektrolit.....	10
3. RECIKLIRANJE LITIJ-IONSKIH BATERIJA .....	11
3.1. Zašto reciklirati baterija Li-ionske baterije? .....	11
3.1.1. Zakonska regulativa .....	13
3.1.2. Sekundarne sirovine.....	14
3.1.3. Zaštita okoliša.....	15
3.2. Recikliranje litij-ionskih baterija.....	17
3.2.1. Hidrometalurški proces .....	18
3.2.2. Pirometalurški proces.....	18
3.2.3. Direktno fizičko recikliranje .....	19
4. OSLOBAĐANJE I SEPARACIJA ELEKTRODNOG MATERIJALA .....	20
4.1. Termički tretman .....	20
4.2. Otapanje veziva u odgovarajućem otapalu .....	20
4.3. Ultrazvučni tretman .....	22
4.4. Mehaničko-kemijski tretman .....	22
4.5. Mehanički tretman.....	23
5. MEHANIČKO ATRICIJSKO ČIŠĆENJE.....	24
5.1. Mehaničko atricijsko čišćenje elektroda litij-ionskih baterija .....	25
6. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA .....	27
6.1. Opis uzorka .....	27
6.2. Korišteni uređaji i oprema .....	28
6.2.1. Laboratorijska vaga.....	28
6.2.2. Rezni mlin .....	28
6.2.3. Laboratorijsko vibracijsko sito .....	29



6.2.4.	Atricijski uređaj .....	30
6.2.5.	Električni sušionik .....	31
6.2.6.	Multimetar .....	32
6.2.7.	Zaštitna oprema .....	32
6.3.	Proces ispitivanja.....	33
6.3.1.	Rastavljanje baterija prijenosnih računala .....	34
6.3.2.	Pražnjenje Li-ion baterija .....	35
6.3.3.	Rastavljanje litij-ionskih baterija tipa 18650.....	36
6.3.4.	Sitnjenje Al i Cu folija s elektrodnim materijalom.....	38
6.3.5.	Klasiranje usitnjenog materijala .....	39
6.3.6.	Atricijsko čišćenje.....	42
6.3.7.	Pranje (odmuljivanje).....	43
6.3.8.	Odvodnjavanje.....	46
7.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	49
7.1.	Prvi radni stupanj.....	49
7.2.	Drugi radni stupanj .....	51
7.3.	Reciklažni proces .....	57
8.	ZAKLJUČAK.....	61
9.	POPIS LITERATURE .....	62
	SAŽETAK.....	68
	SUMMARY .....	69

## 1. 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 proizvodnjom i 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 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 isto tako sve veći udio u energetsom miksima 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 iskorištavanje 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 te se danas sve veći udio baterija upotrebljava u prijevoznim sredstvima gdje služe kao izvor električne energije.

Nakon prestanka korištenja baterija slijedi njihovo zbrinjavanje, odnosno recikliranje (slika 1-1), a zbog svojih karakteristika i sve većih količina ono čini problem. Međutim, otpad koji potječe od odbačenih elektronskih i električnih proizvoda, pa tako i akumulatori i baterije, predstavlja otpad čija je prerada danas jedan od prioriteta. Ova prioritarnost 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 pronalaženje 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 nastajanja novih količina otpada, optimizaciju potrošnje prirodnih resursa i za okoliš prihvatljivije metode zbrinjavanja otpada.



**Slika 1–1** 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 i separaciju grafit-litij-kobaltnog filma od bakrene i aluminijske folije koji zajedno čine elektrode litij–ionskih baterija. 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 primjenom mehaničkog atricijskog čišćenjem te je određena efikasnost postupka.

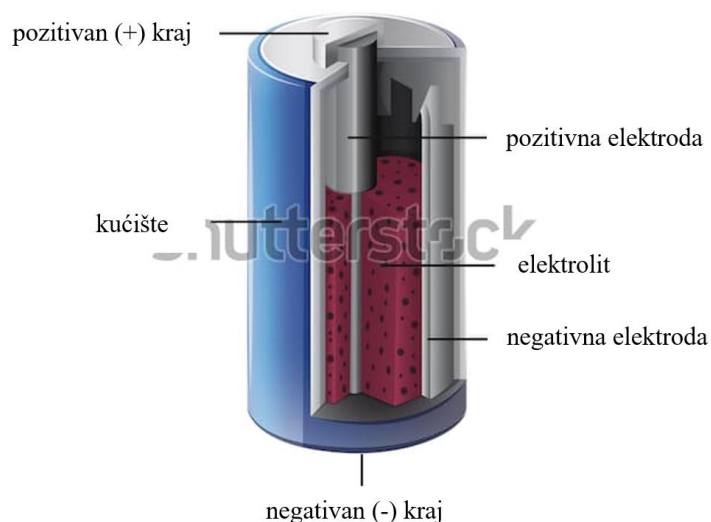
## 2. BATERIJE

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 uzbuđljivom 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, one 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 redukcijско sredstvo, jer daje elektrone. Tijekom reakcije dolazi do protoka iona između anode i katode. Slobodni ioni skupljaju se unutar anode, 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 2–1** Dijelovi baterije (Shutterstock, 2014)

## 2.1. 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 neki broj puta)

### 2.1.1. Primarne baterije

Ova vrsta baterija je nepunjiva i ima tendenciju ostati u sjeni u usporedbi sa sekundarnim ili punjivim vrstama baterija. Usmjerenost samo na sekundarnu vrstu baterije može uvjeriti kako je tehnologija u primarnim baterijama jednostavno izvan svoga vremena te da je zastarjela. Ali nužno je napomenuti da primarne baterije još uvijek imaju važnu ulogu u današnjem svijetu posebno kada je punjenje baterija nepraktično i nemoguće kao što je u vojnim borbama i misijama spašavanja. Regulirane IEC 60086 pravilnikom primarne baterije također imaju 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 2–2 Primarne baterije (Wikipedia, 2011)

### 2.1.2. Sekundarne baterije

Sekundarne baterije su punjive baterije. Princip rada im je isti kao i kod primarnih baterija, 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, to su najčešće korištene vrste sekundarnih baterija, a osnovna razlika je u elektrolitu, pa se stoga litij-polimerne baterije mogu pronaći u različitim izvedbama, umjesto najčešćeg korištenog tekućeg elektrolita koristi se gel polimera. (Dalmacija, 2016)

Najpoznatije vrste sekundarnih baterija:

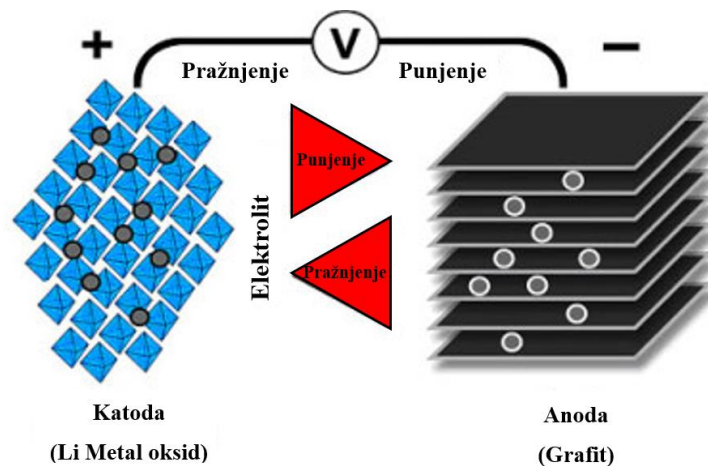
- a) Litij - ionske baterije
- b) Litij - polimerne baterije
- c) Nikal - kadmijeve baterije
- d) Nikal - željezo baterije
- e) Nikal - cink baterije
- f) Nikal - vodik baterije
- g) Srebro - cink baterije



Slika 2–3 Litij-ionske i litij-polimerna baterija (EasyAcc, 2016)

## 2.2. Litij-ionske baterije

Litij-ionske baterije se sastoje od: katode, anode, elektrolita i separatora. Ioni litija se kreću između anode i katode, 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 i prikazano na slici 2-4. (Buchmann, 2011)



Slika 2–4 Princip rada Li-ion baterije (Buchmann, 2011)

### 2.2.1. Katoda

U usporedbi sa primarnim litijским 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 sa slike 2-5. U litij-ionskim baterijama, litij je uvijek sastavni dio katodnog materijala ali u različitim strukturnim oblicima,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{LiFePO}_4$ . (Blomgren, 2017.)



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

Pored litij-kobalt-oksida ( $\text{LiCoO}_2$ ), različiti oksidi metala su korišteni u svojstvu katodnog materijala u litij-ionskim baterijama i pripadaju prvoj generaciji katodnih materijala, 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-oxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), koji se izdvojio niskom cijenom i ekološkom prihvatljivošću. Velika razgradivost  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  u elektrolitu (naročito pri naponu od 4 V), koja uzrokuje pad kapaciteta baterije, ograničila je upotrebu ovog materijala.

Litij-željezo-fosfat ( $\text{LiFePO}_4$ ) i njegovi derivati pripadaju trećoj generaciji katodnih materijala. Kako Gong i dr. (2016.) navode, za razliku od tradicionalnih katodnih materijala,  $\text{LiFePO}_4$  se odlikuje stabilnošću, niskom cijenom i ekološkom prihvatljivošću. Međutim, mala elektronska provodljivost  $\text{LiFePO}_4$  i nizak difuzni koeficijent iona  $\text{Li}^+$  ograničavaju radne performanse katodnog materijala pri velikim gustoćama struje te predstavljaju glavnu



prepreku njegovoj komercijalnoj primjeni. Na poboljšanja elektronske provodljivosti  $\text{LiFePO}_4$  se intenzivno radi. (Medić i dr., 2018.)

Svojstva najzastupljenijih katodnih materijala u litij ionskim baterijama su prikazana u tablici 2-1.

**Tablica 2-1** Svojstva katodnih materijala Li-ion baterija (Nitta i dr., 2015)

Kristalna struktura	Spoj	Specifični* kapacitet ( $\text{mAhg}^{-1}$ )	Volumetrijski** kapacitet ( $\text{mAhcm}^{-3}$ )	Prosječan napon	Stupanj razvoja
Slojevita	$\text{LiTiS}_2$	225/210	697	1,9	Komercijaliz.
	$\text{LiCoO}_2$	274/148/145	1363/550	3,8	Komercijaliz.
	$\text{LiNiO}_2$	275/150	1280	3,8	U razvoju
	$\text{LiMnO}_2$	285/140	1148	3,3	U razvoju
	$\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$	280/160/170	1333/600	3,7	Komercijaliz.
	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	279/199/200	1284/700	3,7	Komercijaliz.
Spinelna	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	458/180	1708	3,8	U razvoju
	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	148/120	596	4,1	Komercijaliz.
	$\text{LiCo}_2\text{O}_4$	142/84	704	4,0	U razvoju
Olivinska	$\text{LiFePO}_4$	170/165	589	3,4	Komercijaliz.
	$\text{LiMnPO}_4$	171/168	567	3,8	U razvoju
	$\text{LiCoPO}_4$	167/125	510	4,2	U razvoju
Tavorit	$\text{LiFeSO}_4\text{F}$	151/120	487	3,7	U razvoju
	$\text{LiVPO}_4\text{F}$	156/129	484	4,2	U razvoju

\*teorijski/eksperimentalni/tipičan u komercijalnim ćelijama;

\*\*teorijski/tipičan u komercijalnim ćelijama

### 2.2.2. 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 2-6. 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 2–6** 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 2-2.

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

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

### 2.2.3. Separator

Separator je porozna membrana koja sprječava kratki spoj između elektroda suprotnog naboja u istoj ćeliji. Za njegovu izradu se mogu koristiti različiti materijali, 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 18650 (Li-ionske baterije se obično sastoje od 6 do 9 ćelija) koristi se oko 0,07 m<sup>2</sup> do 0,09 m<sup>2</sup> 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, treba imati određenu mehaničku čvrstoću, fleksibilnost, visoku ionsku provodljivost i odgovarajuću poroznost, detaljni zahtjevi za separatore u litij-ionskim baterijama su prikazani u tablici 2-3.

**Tablica 2-3** 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 $\mu\text{m}$ – 25 $\mu\text{m}$
Poroznost	40 %– 60 %
Veličina pora	< 1
Poroznost (MacMullin broj)	< 11
Poroznost (Gurley)	-25 / 25,4 $\mu\text{m}$
Mehaničke osobine	< 2 % smicanja na 68,947 bara
Probojna čvrstoća	300 g / 25,4 $\mu\text{m}$
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.

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.

#### 2.2.4. 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 ( $\text{LiPF}_6$ ) otopljen u organskim karbonatima, često u smjesi etilen-karbonata sa dimetil-karbonatom, otupljen-karbonatom, dietil-karbonatom i/ili etilmetil-karbonatom. (Li i dr., 2016)

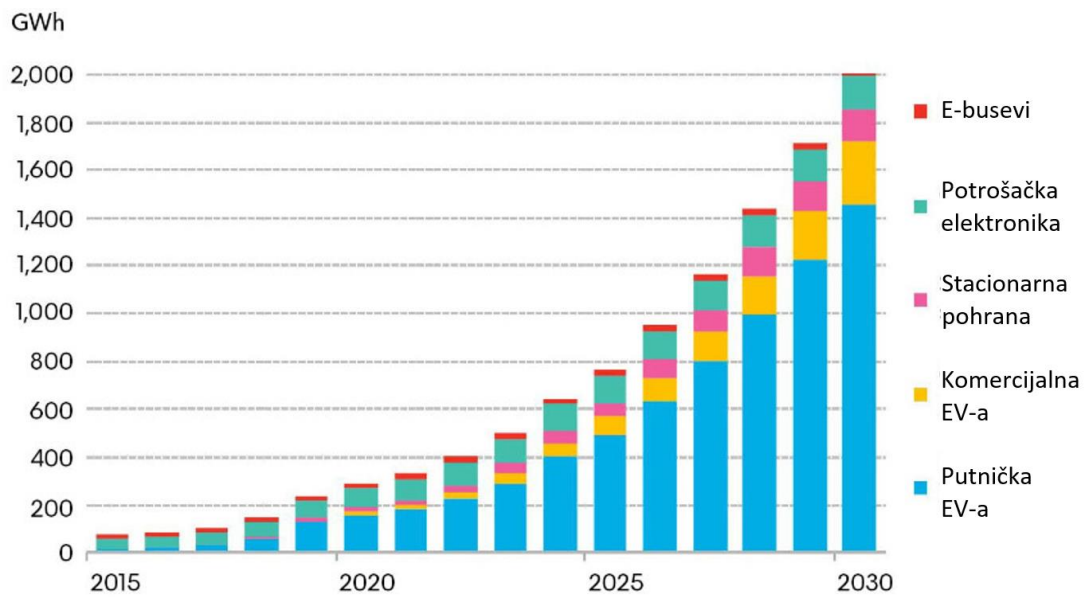
### **3. RECIKLIRANJE LITIJ-IONSKIH BATERIJA**

Recikliranje je u izdanju Hrvatske enciklopedije iz 2020. godine definirano kao proces obradbe otpadnih materijala i iskorištenih proizvoda radi dobivanja sirovina i energije za ponovno iskorištavanje i uporabu. Općenito, recikliranje ima ključnu ulogu u sustavu gospodarenja otpadom te se iz te činjenice vidi važnost razvoja i primjene postupaka recikliranja ukoliko se vodimo načelima održivosti.

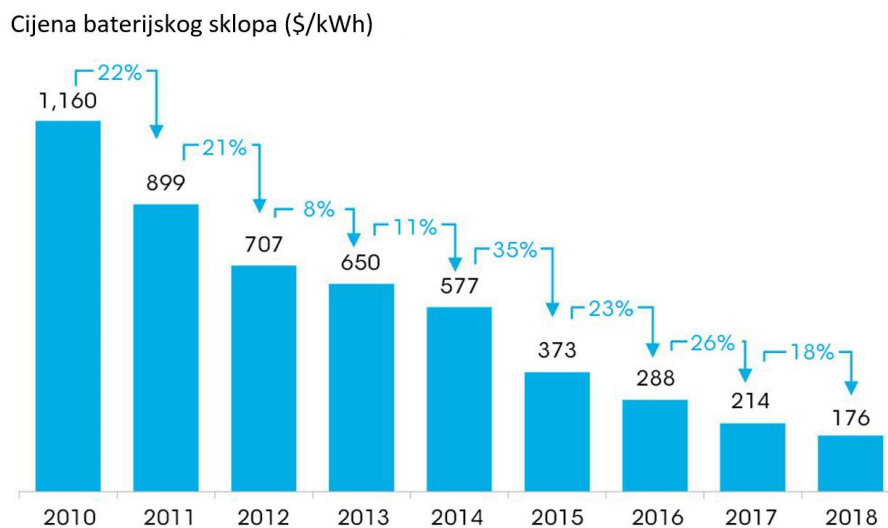
Reciklažni procesi se mogu razlikovati po složenosti, odnosno broju reciklažnih postupaka te po vrsti sila koje primarno uzrokuju raščin i separaciju materijala uslijed recikliranja. Suvremeni reciklažni procesi moraju ostvarivati zadovoljavajuće rezultate s aspekta kvalitete sekundarnih sirovina, ekonomske isplativosti te prihvatljivosti za okoliš.

#### **3.1. Zašto reciklirati baterija Li-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. Potrebe za litij-ionskim baterijama su značajno porasle posljednjih godina te se očekuje daljnji rast što je prikazano na slici 3-1. 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 3-2)



Slika 3–1 Projekcija potrebe za Li-ion baterijama u periodu od 2015. do 2030. godine (Seeking Alpha, 2020)



Slika 3–2 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 3-3). 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 3–3 Baterija e-automobila Tesla i baterija mobitela (Horvatić, 2017; Rukavina, 2018)

Osim navedenih razloga, recikliranje treba promatrati i kao jednu od sastavnih faza u konceptu održivog razvoja. Recikliranjem i obradom baterija se smanjuje količina otpada i dobivaju se 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.

### 3.1.1. 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, 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 gumama (NN 105/15).

Na nivou Europske unije, 2008. godine donesena je Direktiva o baterijama 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 reciklaže Li-ionskih baterija je dužan postići minimalnu efikasnost od 50 % srednje mase prikupljenih baterija. (EU Direktiva 2006/66/EC)

Sukladno EU Direktivi o baterijama, reciklaža baterija se definira kao obrada otpadnih baterija i akumulatora za dobivanje produkata koji se mogu direktno ponovo koristiti u proizvodnji baterija ili za druge primjene ili procese. Definicija isključuje mogućnost ponovnog dobivanja energije. Proces reciklaže obuhvaća sljedeće korake: prikupljanje

baterija, njihovo sortiranje, rastavljanje na komponente i njihovu daljnju transformacija ka novim proizvodima koji se dalje mogu koristiti.

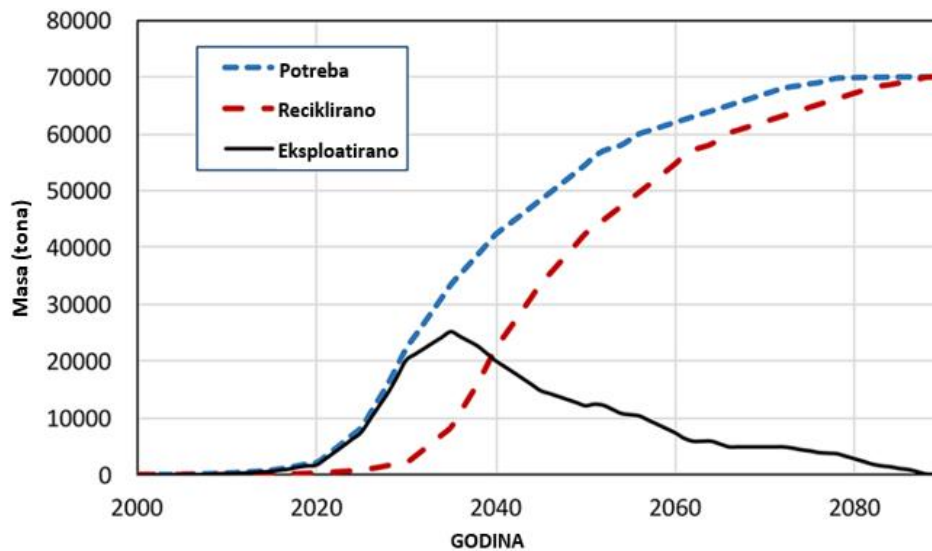
### 3.1.2. Sekundarne sirovine

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 3-1) ali i ranije spomenuti nepovoljni utjecaji na okoliš. Primjerice, prema članku portala Novo.hr iz 2018. godine, cijena kobalta se od 2016. utrostručila.

**Tablica 3-1** Cijena komponenti Li-ion baterija, 12.ožujka.2020. (Dailymetalprice, 2020)

<b>Komponente</b>	<b>Prosječna cijena (US\$/kg)</b>
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 na slici 3-4.



**Slika 3–4** Projekcija izvora litija za proizvodnji litij-ionskih baterija (Gaines i dr., 2018.)

### 3.1.3. Zaštita okoliša

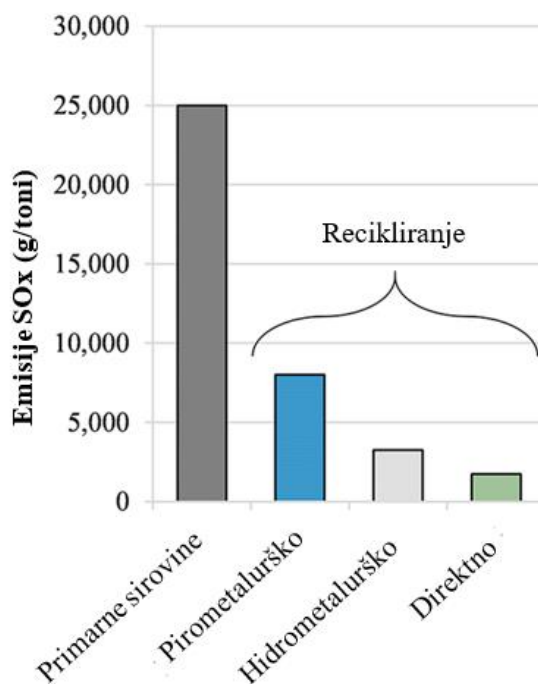
Neadekvatno postupanjem s litij-ionskim baterijama može imati štetnih učinaka na čovjeka i okoliš. Velik problem nastaje odlaganjem Li-ion baterija na komunalna odlagališta otpada zato što može doći do samozapaljenja i eksplozije baterije uslijed kratkog spoja ili mehaničkog oštećenja jer litij burno reagira u reakcijama sa zrakom ili vodom (slika 3-5), 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-oksidi uz dodatak kobalta, nikla ili mangana.



**Slika 3–5** 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 emisije  $SO_x$  po toni proizvedenog litij-kobalt-oksida iz primarnih sirovina i emisije  $SO_x$  prilikom dobivanja tone litij-kobalt-oksida različitim postupcima recikliranja (slika 3-6). Konceptualno, proces dobivanja korisnih materijala reciklažom, 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 antropoloških materijala u urbanim sredinama“. (Brunner i dr., 2011)



**Slika 3–6** Emisije  $SO_x$  prilikom dobivanja litij-kobalt-oksida iz primarnih sirovina i recikliranjem (Gaines i dr., 2018.)

Međutim, ova konceptijska 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)

### 3.2. 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), taj elektrodni materijal se podvrgava procesu luženja, a 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) U tablici 3-2 je dan popis kompanija koje se bave recikliranjem Li-ionskih baterija, reciklažni procesi koje koriste te je dan popis sekundarnih sirovina koje dobivaju recikliranjem.

**Tablica 3-2** Popis kompanija koje recikliraju Li-ionske baterije i reciklažni procesi koje koriste (Larouche, F. i sur., 2020)

Kompanija (Lokacija)	Reciklažni proces	Sekundarne sirovine
Retriev (Canada)	Hidrometalurški	Li
Umicore (Belgium)	Piro-Hidrometalurški	Co, Ni, Mn
Sumimoto (Japan)	Piro-Hidrometalurški	Cu, Ni
Recupyl (France)	Hidrometalurški	Li, Co, Ni, Mn, Cu, Al
Snam (France)	Pirometalurški	Cd, Ni, Co, Fe
Accurec (Germany)	Pirometalurški	Al, Cu, Co, Ni, Fe
Glencore (Canada)	Piro-Hidrometalurški	Ni, Co
Batrec (Switzerland)	Piro-Hidrometalurški	Zn, Co, Ni, Mn, Hg
AkkuSer Oy (Finland)	Direktno fizičko	Elektrodni materijal
OnTo Technology (USA)	Direktno fizičko	Elektrodni materijal
Dowa (Japan)	Pirometalurški	Co, Ni, Mn
Nickelhütte (Germany)	Pirometalurški	Co, Ni, Mn
Brunp (China)	Piro-Hidrometalurški	Li, Co, Ni, Mn, Cu, Al

### 3.2.1. 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-oksidi 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 pH ili 9 pH uslijed dodavanja vode koja je zasićena ugljikovim dioksidom, talog se suši na 105 °C. (Dunn i dr., 2012)

### 3.2.2. 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  $\text{CoCl}_2$ . Ovaj spoj oksidira u kobalt oksid  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a zatim žari sa  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  da bi se dobio  $\text{LiCoO}_2$  koji zahtijeva daljnji tretman kako bi se ponovno mogao koristiti u Li-ionskim baterijama. (Dunn i dr., 2012)

### 3.2.3. 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  $\text{CO}_2$ . Temperatura i tlak se povećavaju ne bi li se  $\text{CO}_2$  doveo iznad kritične točke. Superkritični ugljikov-dioksid ekstrahira elektrolit (EMC, DC,  $\text{LiPF}_6$ ) iz ćelije. Kada se smanje temperatura i tlak, elektrolit se odvajaju od plinovitog  $\text{CO}_2$ . 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 odvajaju od aluminijske i bakrene folije i dalje se tretira luženjem. (Dunn i dr., 2012)

#### **4. OSLOBAĐANJE I SEPARACIJA 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.) Oslobađeni materijal se najčešće separira pomoću sita ili različitih klasifikatora.

##### **4.1. 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 °C u trajanju od 30 min (Meshram i dr., 2016), kao i na temperaturi od 700 °C, kako navode Senčanski i dr. u some 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 °C (razlaganje PVDF), ali ispod 650 °C (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.)

##### **4.2. 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 elektroodni 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) elektroodnih materijala od strujnih kolektora postupkom otapanja veziva u raznim organskim otapalima, pri različitim temperaturama u trajanju od 1h je prikazana u tablici 4-1. Iz tablice se može vidjeti da je NMP najefikasnije organsko otapalo za PVDF vezivo (topivost oko 200 g/kg otapala). Na temperaturi od 70 °C, stupanj efikasnosti otapanja PVDF iznosi 100 %, autori kao nedostatak ovog postupka navode visoku cijena kemikalije, što postupak čini neekonomičnim. Također, može se zapaziti da se upotrebom acetona na temperaturi od 40 °C 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 4-1** Efikasnosti oslobađanja (raščina) elektroodnih 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 aluminijske i oslobađanja aktivnog materijala. Alkalno otapanje aluminijske se izvodi u kipućoj 5M otopini NaOH u trajanju od 30 min.

Nakon filtriranja, talog se ispire vrućom vodom do  $\text{pH} = 7$ , suši na temperaturi od  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a potom žari na temperaturi od  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dobiveni filtrat je po kemijskom sastavu natrijev-aluminat ( $\text{NaAlO}_2$ ) 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  $100\%$ .

#### 4.3. 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)

#### 4.4. 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  $\text{NHNO}_3$  u bubnjastom mlinu s dodatkom praha  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i bez njega. Rezultati su pokazali da je korištenje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u mehaničko-kemijskom tretmanu vrlo učinkovito, 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  $\text{LiCoO}_2$  s Polivinil-klorid-om (PVC). Tijekom faze mljevenja, mehaničko-

kemijska reakcija koja nastaje između  $\text{LiCoO}_2$  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.

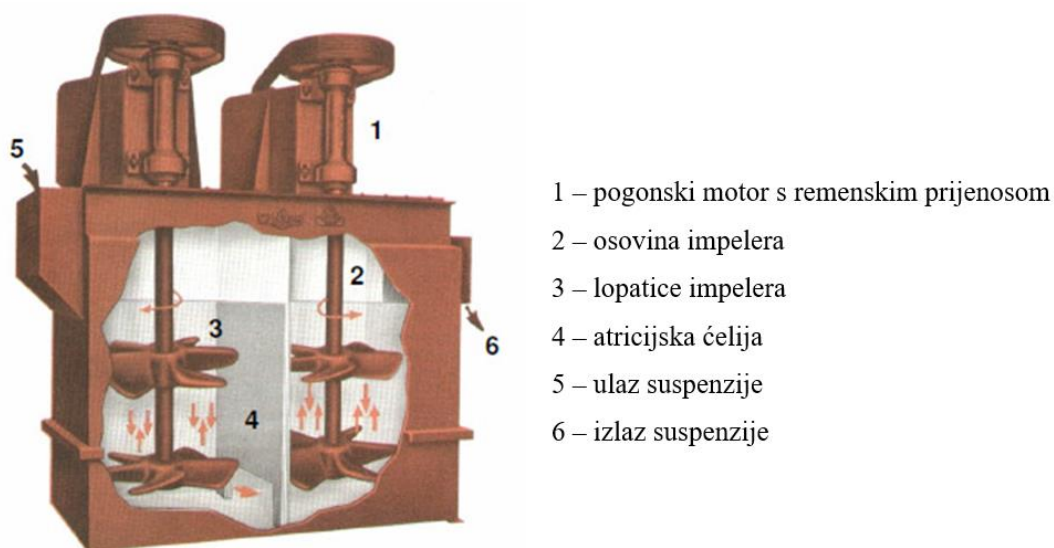
#### 4.5. Mehanički tretman

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.)



## 5. MEHANIČKO 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 i vidljivo sa slike 5-1. (Sobota, 2019/2020)



**Slika 5-1** 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 tvrdih 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.

### **5.1. Mehaničko atricijsko čišćenje elektroda litij-ionskih baterija**

Danas, najčešće korištene metode oslobađanja elektrodnog materijala (LiCoO<sub>2</sub> 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 nedostaci 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<sub>2</sub> 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 ( $\text{LiCoO}_2$  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 atricijskog čišćenja ne nastaju štetni otpadni plinovi i nema onečišćenja vode kemijskim reagensima (otapalima).

## 6. 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 i separacije komponenti, obzirom da su korisne komponente, tj. oksidi metala ( $\text{LiCoO}_2$ ) i grafit, kemijskim putem spojeni s aluminijskom i bakrenom folijom. Glavni cilj fizikalne separacije je bio razdvajanje crnog praha ( $\text{LiCoO}_2$  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.

### 6.1. 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 kućistima 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 ( $\text{LiCoO}_2$  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.

## 6.2. 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.

### 6.2.1. 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 oznake XS6002S koja je prikazana na slici 6-1. 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 6-1** Digitalna laboratorijska vaga „Mettler Toledo“

### 6.2.2. Rezni mlin

Rezni mlin (slika 6-2) 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 6–2 Rezni mlin „Cutting Mill RETSCH SM 2000“

### 6.2.3. Laboratorijsko vibracijsko sito

Zadatak sita je da omogući transport materijala po prosjevnoj površini, dovoljan broj neposrednih kontakata zrna dimenzije „ $d$ “ s otvorima dimenzije „ $l$ “ 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, Salopek, 2008.)

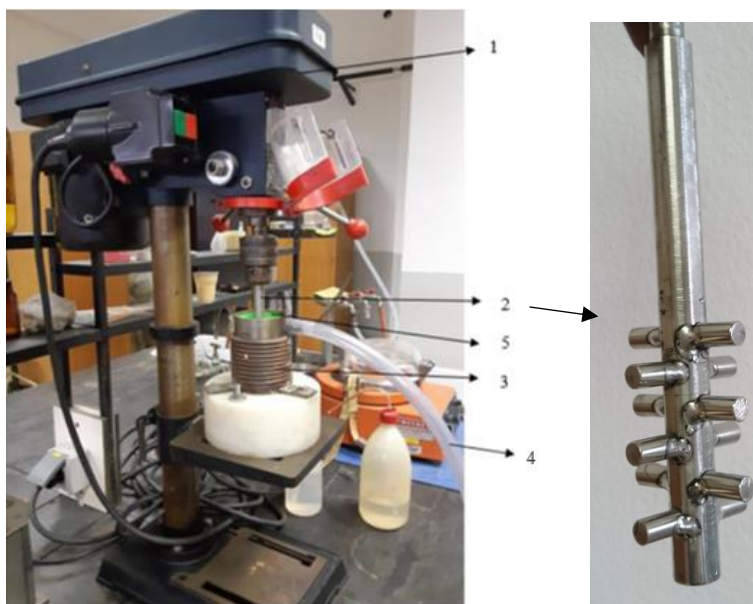
Klasiranje sijanjem je izvedeno pomoću laboratorijskog elektromagnetskog (vibracijskog) uređaja za sijanje FRITSCH „Analysette 3“, koji je prikazan na slici 6-3. Ovaj uređaj omogućava suh i mokar način rada. Kod mokrog sijanja se dodaje voda koja dodatno ispire i pomaže u transportu materijala, a takvo 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 6–3** Laboratorijski vibracijski uređaj za sijanje „FRITSCH Analysette 3“

#### 6.2.4. 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 6–4** Atricijski uređaja i impeler

Ispitivanja su provedena na laboratorijskom atricijskom uređaju (Slika 6-4). Suspenzija se stavlja u ćeliju (3) gdje se miješa pomoću lopatica i osovine impelera (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 ali u slučaju istjecanja fluida, on se odvodi cijevi (4) smještenom na vrhu ćelije .

Tehničke značajke korištene laboratorijskog atricijskog uređaja su takve da je ćelija 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 elektromotornom snage 550 W s remenskim prijenosom.

#### 6.2.5. Električni sušionik

Nakon pranja (odmuljivanja) atriranog uzorka, prosjev koji sadrži vodenu suspenziju uglavnom litij-kobalt-oksida i grafita je nakon sedimentacije dekantiran, a ostatak vlage je iz uzorka uklonjen sušenjem u električnom sušioniku „Instrumentaria ST-06“. (Slika 6-5)



**Slika 6–5** Električni sušionik „Instrumentaria ST-06“



### 6.2.6. 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 6-6.



**Slika 6-6** Multimetar „Iskra MI 7045“

### 6.2.7. 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 zapaljene Li-ion baterije su toksični i kancerogeni, 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, a kao dodatna mjera zaštite od štetnih plinova, rastavljene baterija je izvedeno na otvorenom. (Slika 6-7)



**Slika 6–7** Zaštitna oprema

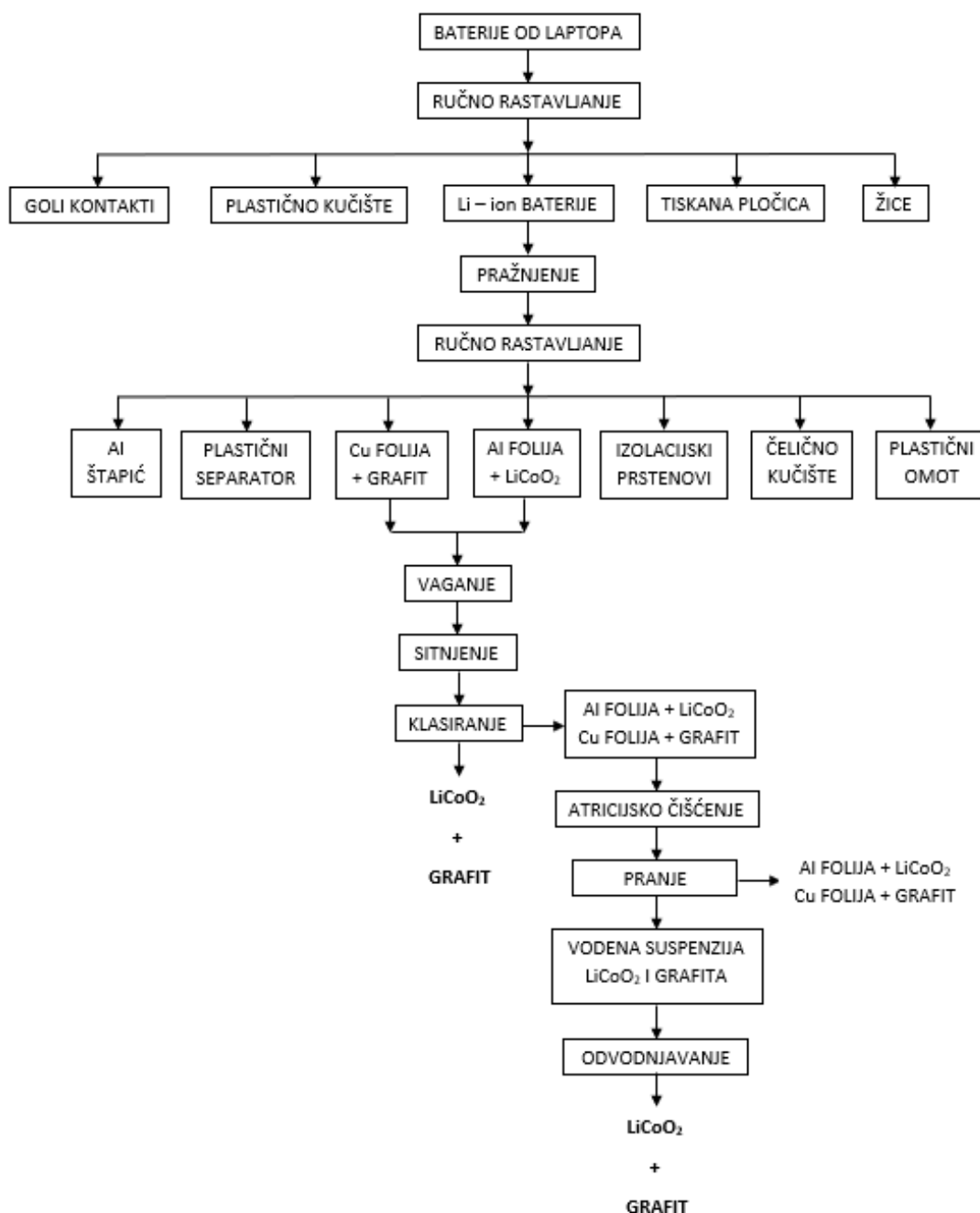
### 6.3. Proces ispitivanja

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 ( $\text{LiCoO}_2$  i grafit) od ostalih dijelova baterije.

Drugu fazu je činilo vaganje izdvojenog materijala (folije s za sebe vezanim elektrodnom materijalom) 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 sa za sebe vezanim 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 za sebe vezanog elektrodnog materijala dok je prosjev bio sačinjen od vodene suspenzije  $\text{LiCoO}_2$  i grafita. Prosjev je odvođen 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 6-8.



Slika 6–8 Blok dijagram postupaka eksperimentalnog dijela ispitivanja

### 6.3.1. 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 6-9). 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 6-10). 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 6-9** Baterije prijenosnih računala



**Slika 6-10** Dijelovi baterije prijenosnog računala

### 6.3.2. 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 6-11 i 6-12.

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 6–11** Pražnjenje Li-ion baterija u vodenoj otopini NaCl-a (na početku)



**Slika 6–12** Pražnjenje Li-ion baterija u vodenoj otopini NaCl-a (nakon 24 sata)

### 6.3.3. 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-oksikom, bakrene folije s grafitom, plastičnog separatora i aluminijskog štapića (slika 6-13) je razmotan, a metalne folije i plastični separator su ručno odvojeni. Prilikom razmatanja dio elektrodnog materijala ( $\text{LiCoO}_2$  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  $\text{LiCoO}_2$  od aluminijske. Svi dijelovi Li-ion baterije su prikazani na slici 6-14. Prosječna masa baterije i mase pojedinih dijelova je prikazana u tablici 6-1.



Slika 6-13 Dijelovi Li-ion baterije



Slika 6-14 Dijelovi Li-ion baterije (razmotani svitak)

Tablica 6-1 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  $\text{LiCoO}_2$  i bakrene folije s grafitom (slika 6-15) 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.



**Slika 6–15** Izdvojene aluminijske folije s  $\text{LiCoO}_2$  i bakrene folije s grafitom klase +8 mm

#### 6.3.4. Sitnjenje Al i Cu folija s elektrodnim materijalom

Radi mogućnosti primjene postupka atricijskog čišćenja i dodatnog oslobađanja (raščina)  $\text{LiCoO}_2$  i grafita od aluminijske i bakrene folije cjelokupan materijal izdvojen iz baterija (folije sa za sebe vezanim elektrodnim materijalom) 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. Ukupnom usitnjenom materijalu je izmjerena masa radi mogućnosti određivanja gubitaka materijala i pokazatelja uspješnosti oslobađanja (raščina) u slijedećim fazama ispitivanja. Na slici 6-16 je prikazan uzorak nakon sitnjenja.



Slika 6–16 Usitnjeni materijal klase -8 mm

Ukupna masa usitnjenog materijala iznosi **3165,8** grama, materijal je homogeniziran i skraćen kako bi se uzeo reprezentativni uzorak na kojem je provedena granulometrijska analiza.

#### 6.3.5. 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 koji su prikazani u tablicama 6-2 i 6-3. 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 dok u klasama 0,5/0,25 i 0,25/0,1 mm prevladavaju „listići“ elektrodni materijal sa određenim udjelom komadića bakrene folije dok klasa -0,1 mm sadrži samo crni prah to jest elektrodni materijal.









**Tablica 6-2** Granulometrijska analiza usutnjenog 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 6-3** 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	
$\Sigma$	101,1	

Usitnjeni materijal je klasiran na laboratorijskom vibracijskom situ s veličinom otvora 0,1 milimetar. Prosjev sita (koncentrat) je prikazan u tablici 6-4 i sadrži samo crni prah, to jest litij-kobalt-oksidi i grafit te kao takav čini prvi proizvod separacije. Na situ zaostaju Al folija s  $\text{LiCoO}_2$  i Cu folija s grafitom i čine odsjev sita (jalovina) (tablica 6-4).

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. Odvojenom elektrodnom materijalu je izmjerena masa te je na temelju tih dvaju masa određen maseni udio elektrodnog materijala (korisne komponente) u klasi 8/0,1 mm. Ta klasa se podvrgava atricijskom čišćenju.

**Tablica 6-4** Prozvodi klasiranja

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

#### 6.3.6. 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 (rašćina) 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 (rašćina) 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 je u ovom ispitivanju zamijenjena masenim udjelom čvrste faze u suspenziji [ $\rho_s$ ] koji se određuje računski. To je odnos mase čvrste faze u suspenziji i mase suspenzije (izraz 6-1). Suspenziju čine uzorak čvrste tvari (klase 8/0,1 mm) i voda, koja se dodaje dok se ne ispuni atricijska ćelija. U tablici 6-5 su prikazani podaci za sve tri varijante parametra  $\rho_s$ .

- Masa čvrste faze u suspenziji ( $m_{\text{č}}$ )
- Masa suspenzije ( $m_s$ )
- Maseni udio čvrste faze u suspenziji ( $\rho_s$ ): 
$$\rho_s = \frac{m_{\text{č}}}{m_s} \cdot 100 (\%) \quad (6-1)$$

**Tablica 6-5** Izračun masenog udjela čvrste faze u suspenziji

Varijante	Masa čvrste faze [ $m_{\text{č}}$ ] (g)	Masa suspenzije [ $m_s$ ] (g)	Maseni udio čvrste faze u suspenziji [ $\rho_s$ ] (%)
1	120	476,8	25
2	160	486,3	33
3	200	510,6	39

Provedeno je 11 ispitivanja, kombinacijom parametara brzine vrtnje impelera [ $v$ ] ( $560 \text{ min}^{-1}$ ,  $960 \text{ min}^{-1}$ ,  $1350 \text{ min}^{-1}$ ) i masenog udjela čvrste tvari u suspenziji [ $\rho_s$ ] (25 %, 33 %, 39 %) izvedeno je 9 pokusa s vremenom trajanja atricije od 15 minuta, a za kombinaciju parametara  $v = 960 \text{ min}^{-1}$  i  $\rho_s = 33 \%$  su izvedena još dva ispitivanja ali s različitim vremenima trajanja atricije [ $t$ ] (10 i 20 minuta).





### 6.3.7. Pranje (odmuljivanje)



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

Na situ su ostale metalne folije s nešto, za sebe vezanog, elektroodnog materijala i tvore odsjev (jalovina) klase 8/0,1 mm (tablice 6-6 i 6-7), a prosjev (koncentrat) klase -0,1 mm, odnosno materijal koji je prošao kroz sito, čini suspenzija vode i elektroodnog materijala. 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 elektroodnog 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.

Tablica 6-6 Masa i vizualni pregled odsjeva nakon 15 minuta atricijskog čišćenja (klasa 8/0,1 mm)

Broj pokusa	Radni parametri		Masa (g)	Fotografija
	$\rho_s$ (%)	$v$ ( $\text{min}^{-1}$ )		
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	

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

**Tablica 6-7** Masa i vizualni pregled odsjeva nakon 10, 15 i 20 minuta atricijskog čišćenja (klasa 8/0,1 mm)

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

Prosjev sita (koncentrat) je klase -0,1 mm i sadrži vodenu suspenziju litij-kobalt-oksida i grafita koji su oslobođeni od metalnih folija uslijed mehaničkog atricijskog čišćenja. Litij-kobalt-oxid i grafit su korisne komponente u ovome ispitivanju stoga se vodena suspenzija u kojoj su sadržane odvodnjava. Učinkovitost oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala atricijskim čišćenjem je moguće odrediti tek nakon odvodnjavanja.

### 6.3.8. Odvodnjavanje



Posljednja faza ispitivanja se sastojala od dva stupnja odvodnjavanja, dekantiranja i sušenja u električnom sušioniku. Budući da litij-kobalt-oksidi i grafit nisu topivi u vodi te im je gustoća veća od one vode, kao što je vidljivo iz tablice 6-8, dolazi do sedimentacije.

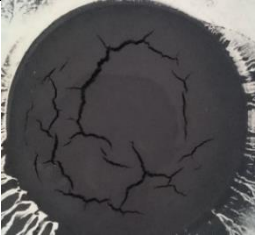

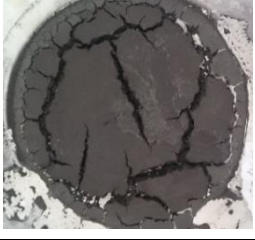


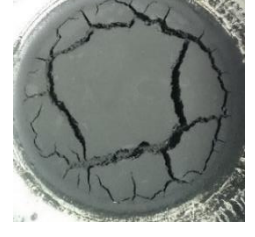
**Tablica 6-8** Gustoća vode,  $\text{LiCoO}_2$  i grafita (Materialsproject, 2020; POCO GRAPHITE, 2015)

Spoj	Gustoća ( $\text{g/cm}^3$ )
Voda	1,00
$\text{LiCoO}_2$	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 osušen u električnom sušioniku pri temperaturi od  $105\text{ }^\circ\text{C}$ . Uzorku je nakon toga izmjerena masa te je vizualno analiziran radi određivanja pokazatelja uspješnosti oslobađanja (rašćina) elektrodnog materijala od Al i Cu folija uslijed mehaničkog atricijskog čišćenja. U tablicama 6-9 i 6-10 su prikazani osušeni prosjevi pranja atriranih uzorka i njihove mase.




**Tablica 6-9** Masa i vizualni pregled odvodnjenog prosjeva nakon 15 minuta atricijskog čišćenja (klasa -0,1 mm)

Broj pokusa	Radni parametri		Masa (g)	Fotografija
	$\rho_s$ (%)	$v$ ( $\text{min}^{-1}$ )		
Pokus 1	25	560	61,71	
Pokus 2	33	560	81,32	

Pokus 3	39	560	104,45	
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 6-10** Masa i vizualni pregled odvodnjelog prosjeva nakon 10, 15 i 20 minuta atricijskog čišćenja (klasa -0,1 mm)

Broj pokusa	Radni parametri		Vrijeme [ <i>t</i> ] (min)	Masa (g)	Fotografija
	$\rho_s$ (%)	$v$ ( $\text{min}^{-1}$ )			
Pokus 10	33	960	10	70,69	
Pokus 5	33	960	15	78,41	
Pokus 11	33	960	20	81,57	

## 7. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovome poglavlju su navedeni rezultati te su određeni tehnološki pokazatelji uspješnosti oslobađanja (raščina) 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.

### 7.1. 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 7-1.

Radi određivanja masenog udjela elektrodnog materijala u odsjevu klasiranja (klasa 8/0,1 mm), reprezentativni uzorak 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 komponente) iz reprezentativnog uzorka i mase reprezentativnog uzorka i računa se prema izrazu 7-1.

-

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

$$u = \frac{m_{kr}}{m_r} \cdot 100 = 68,13 \% \quad (7-1)$$

Masa korisne komponente u klasi 8/0,1 mm je određena kao umnožak mase te klase i masenog udjela elektrodnog materijala u klasi 8/0,1 mm [ $u = 0,6813$ ]. Vizualnim pregledom je utvrđeno da je u prosjevu klasiranja završila samo korisna komponenta, što je i očekivano jer postoji razlika u veličini zrna oslobođenog elektrodnog materijala i folija. Masa korisne komponente u početnom materijalu izdvojenom iz baterija je određena kao zbroj masa korisne komponente u prosjevu i odsjevu klasiranja, a to je moguće zato što je masa

usitnjenog materijala jednaka masi početnog materijala izdvojenog iz baterija (folije sa za sebe vezanim elektrodnom materijalom).

**Tablica 7-1** 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

Postotni sadržaj 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 7-2).

$$u_1 = \frac{m_k}{U} \cdot 100 = 71,51 \% \quad (7-2)$$

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 (folije sa za sebe vezanim elektrodnom materijalom) su prikazani u odnosu na prosjev (koncentrat), a korisnom komponentom se smatra elektrodni materijal. Tablica 7-2 sadrži vrijednosti pokazatelja uspješnosti oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala uslijed sitnjenja, a izračunati su prema izrazima (7-3), (7-4) i (7-5).

Iskorištenje mase koncentrata  $I_m$  može se izračunati prema izrazu:

$$I_m = 100 \cdot \frac{K}{U} (\%) \quad (7-3)$$

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:

$$k = \frac{m_k}{K} (\%) \quad (7-4)$$

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:

$$I_k = \frac{K \cdot k}{U \cdot u} (\%) \quad (7-5)$$

gdje je  $u$  postotni sadržaj korisne komponente u ulazu.

**Tablica 7-2** Pokazatelja uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala uslijed sitnjenja

Početni materijal izdvojen iz baterija (ulaz) klasa		Prosjev (koncentrat) klasa -0,1 mm		Pokazatelji uspješnosti (%)		
$U$ (g)	$u_1$	$K$ (g)	$m_k$ (g)	$I_m$	$k$	$I_k$
3165,80	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)

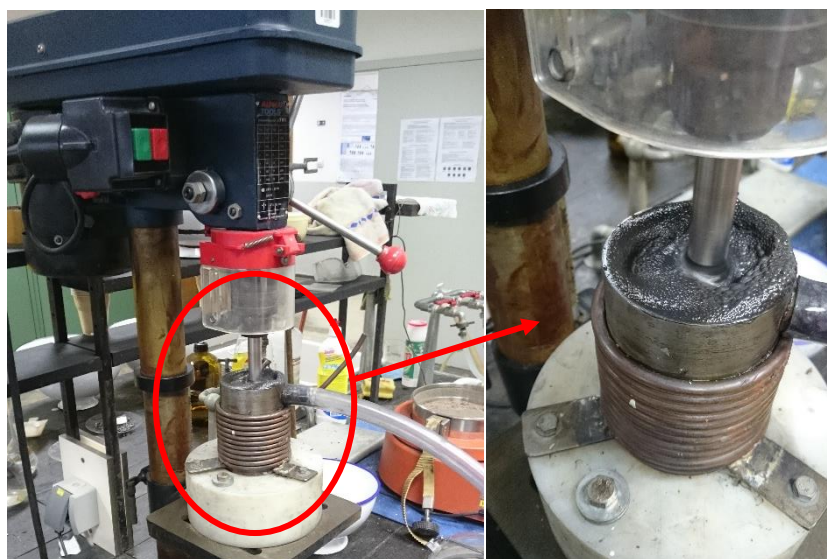
S obzirom da je cilj ovog radnog stupnja osim pripreme uzorka za atricijsko čišćenje i oslobađanje (raščin) elektrodnog materijala od folija sitnjenjem, kao pokazatelj učinkovitosti procesa je odabrano iskorištenje korisne komponente u koncentratu [ $I_k$ ]. Iskorištenje korisne komponente u koncentratu pokazuje masu elektrodnog materijala (korisne komponente) koji je oslobođen od folija u odnosu na masu elektrodnog materijala u ulaznom uzorku. Iz tablice 7-2 je vidljivo da učinkovitost oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala sitnjenjem u reznom mlinu na klasu -8 praćena putem iskorištenja elektrodnog materijala tijekom sijanja kao koncentracijskog postupka iznosi 14,82 %.

## 7.2. Drugi radni stupanj

Nakon odvajanja prosjeva klasiranja (klasa -0,1 mm) koji sadrži elektrodni materijal oslobođen u prvom radnom stupnju sijanjem, odsjev klasiranja (klasa 8/0,1 mm) ide u drugi radni stupanj. Taj proizvod je podijeljen na 11 uzoraka, reprezentativnih za tu klasu, koji se podvrgavaju atricijskom čišćenju pri različitim radni parametrima nakon čega se peru na vibracijskom situ.

Prvih 9 pokusa je izvedeno za vrijeme trajanja atricijskog čišćenja od 15 minuta. Prva tri su izvedena pri brzini vrtnje impelera od  $560 \text{ min}^{-1}$ , ali pri različitim masenim udjelima čvrste faze u suspenziji, pa je tako u prvom ispitivanju maseni udio čvrste faze u suspenziji iznosio 25 %, u drugom 33 %, a u trećem 39 %. Pokusi broj 4, 5 i 6 su izvedeni pri brzini vrtnje impelera od  $960 \text{ min}^{-1}$ , a maseni udjeli čvrste faze u suspenziji su iznosili, ponovno,

25 %, 33% i 39 %. Sljedeća tri pokusa, broj 7, broj 8 i broj 9 su izvedena uz brzinu vrtnje impelera od  $1350 \text{ min}^{-1}$  i masene udjele čvrste faze u suspenziji u iznosu od 25 %, 33 % i 39 %. Kod posljednja tri ispitivanja, ona s brzinom vrtnje impelera od  $1350 \text{ min}^{-1}$  je došlo do pojave guste pijene 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 7-1. Istjecanje vode je prestalo nakon nekoliko minuta ali je zbog toga došlo do promjene masenog udjela čvrste faze u suspenziji, povećao se.



**Slika 7-1** Podizanje razine vode i pojava pjene u pokusima s brzinom vrtnje impelera od  $1350 \text{ min}^{-1}$

Rezultati ispitivanja su prikazani u tablici 7-3. Svi ulazni uzorci u atricijsko čišćenje su uzeti iz odsjeva klasiranja (klasa 8/0,1 mm), maseni udio elektrodnog materijala (korisne komponente) u toj klasi je određen u poglavlju 7.1. i iznosi  $u = 68,13 \%$ . Masa prosjeva pranja atriranog uzorka je izmjerena nakon odvodnjavanja. Vizualnim pregledom je utvrđeno da je u prosjevu pranja završila samo korisna komponenta, što je i očekivano obzirom na razliku u veličini čestica oslobođenog elektrodnog materijala i folija. Masa odsjeva pranja (jalovina) je izračunata kao razlika mase ulaznog uzorka i mase osušenog prosjeva pranja atriranog uzorka.

**Tablica 7-3** Rezultati nakon 15 minuta atricijskog čišćenja

Broj pokusa	Radni parametri		Ulaz u atriciju kl. 8/0,1 mm		Prosjev kl. -0,1 mm		Odsjev kl. 8/0,1 mm
	$\rho_s$ (%)	$v$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$m_{\varepsilon}$ (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, stoga je maseni udio čvrste faze u suspenziji veći od navedenog u tablici

$v$ - brzina vrtnje impelera

$m_k$ - masa korisne komponente (elektrodnog materijala)

$\rho_s$ - maseni udio čvrste faze u suspenziji

$u$ - maseni udio korisne komponente u ulazu

$m_{\varepsilon}$ - masa čvrste faze u ulaznom uzorku u atriciju

$K$ - masa koncentrata

$J$ - masa jalovine

Za kombinaciju radnih parametara  $\rho_s = 33\%$  i  $v = 960 \text{ min}^{-1}$ , kao u pokusu 5, su izvedena još dva pokusa ali s različitim vremenima trajanja atricijskog čišćenja, ispitana je učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala nakon 10 i 20 minuta. U tablici 7-4 su prikazani rezultati tih ispitivanja.

**Tablica 7-4** Rezultati nakon 10, 15 i 20 minuta atricijskog čišćenja

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)	$\rho_s$ (%)	$v$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$m_{\varepsilon}$ (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

$m_{\varepsilon}$ - masa čvrste faze u ulaznom uzorku u atriciju

$v$ - brzina vrtnje impelera

$m_k$ - masa korisne komponente (elektrodnog materijala)

$\rho_s$ - maseni udio čvrste faze u suspenziji

$u$ - udio korisne komponente u ulazu

U ovim ispitivanjima osušeni prosjev pranja atriranog uzorka se smatra koncentratom, a odsjev pranja atriranog uzorka jalovinom. Tehnološki pokazatelji uspješnosti oslobađanja (raščina) atricijskim čišćenjem su prikazani u odnosu na osušeni prosjev (koncentrat), a korisnom komponentom se smatra elektrodni materijal. Tablica 7-5 sadrži vrijednosti tehnoloških pokazatelja uspješnosti koji su izračunati prema izrazima (7-3), (7-4) i (7-5), osim što je masa ulaza označena s  $m_{\Sigma}$ .

**Tablica 7-5** Pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala atricijskim čišćenjem (15 min.)

Broj pokusa	Radni parametri		$I_m$ (%)	$k$ (%)	$I_k$ (%)
	$\rho_s$ (%)	$v$ ( $\text{min}^{-1}$ )			
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

\*- dio vode je iscurio, stoga je maseni udio čvrste faze u suspenziji veći od navedenog u tablici

$\rho_s$ - maseni udio čvrste faze u suspenziji

$k$ - kvaliteta koncentrata

$v$ - brzina vrtnje impelera

$I_k$ - iskorištenje korisne komponente

$I_m$ - maseno iskorištenje

U tablici 7-5 je navedeno da je kvaliteta koncentrata u svim ispitivanjima 100 %, iz toga se može zaključiti da nije došlo do neželjenog usitnjavanja aluminijske i bakrene folije tijekom mehaničkog atricijskog čišćenja. Dio elektrodnog materijal 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 su bili u klasama 0,5/0,25 i 0,25/0,1 mm. Iz vizualne analize odsjeva pranja atriranih uzoraka (tablica 6-6) 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.

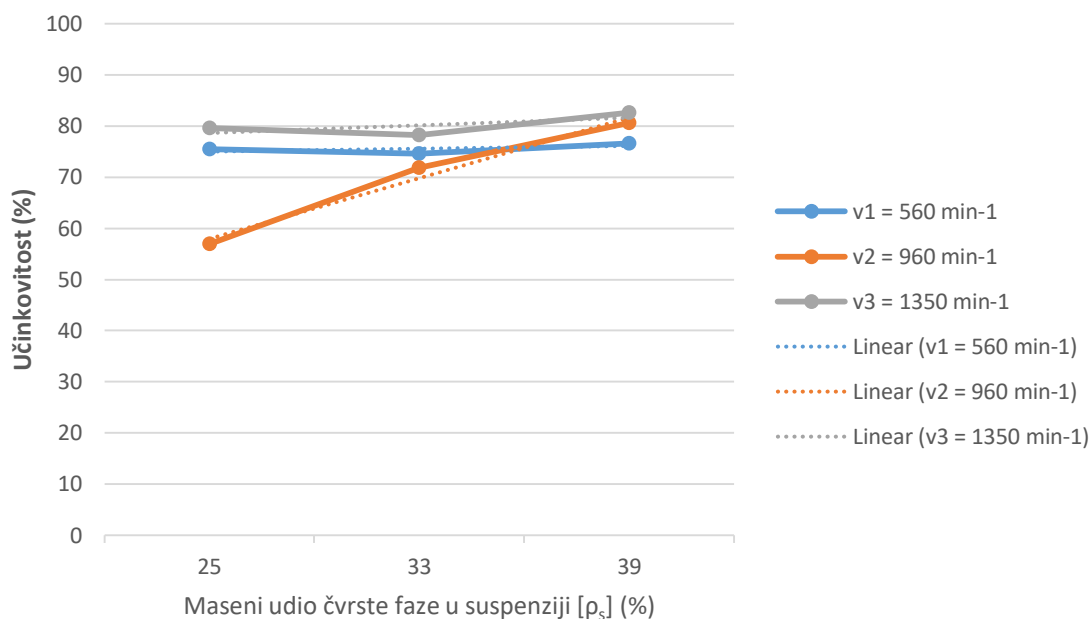
S obzirom da je cilj ispitivanja oslobađanje (raščin) elektrodnog materijala od folija mehaničkim atricijskim čišćenjem, kao pokazatelj učinkovitosti procesa je odabrano iskorištenje korisne komponente u koncentratu [ $I_k$ ]. Iskorištenje korisne komponente u koncentratu pokazuje masu elektrodnog materijala (korisne komponente) koji je oslobođen od folija u odnosu na masu elektrodnog materijala u ulaznom uzorku. Odnos promjene učinkovitosti [ $I_k$ ] oslobađanja elektrodnog materijala 15 minutnim atricijskim čišćenjem za različite radne parametre  $\rho_s$  i  $v$  je prikazan na slici 7-2. Iz tablice 7-5 i slike 7-2 je vidljivo da je učinkovitost oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala 15 minutnim atricijskim čišćenjem praćena putem iskorištenja elektrodnog materijala tijekom pranja kao koncentracijskog postupka najveća u pokusu 9 ( $\rho_s = 39\%$  i  $v = 1350\text{ min}^{-1}$ ) i iznosi 82,6 %.

Osim toga se može primijetiti da je općenito, učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala u uvjetima provedenih ispitivanja najveća za maksimalni maseni udio čvrste faze u suspenziji (39 %) za sve tri brzine vrtnje impelera. Pokusi provedeni uz maseni udio čvrste faze u suspenziji od 33 % i brzine vrtnje impelera od 560 i 1350  $\text{min}^{-1}$  imaju učinkovitost manju za oko 1 % u odnosu na pokuse provedene za minimalni maseni udio čvrste faze u suspenziji (25 %). Iz dijagrama na slici 7-2 se može zaključiti da maseni udio čvrste faze u suspenziji najviše utječe na pokuse provedene pri brzini od 960  $\text{min}^{-1}$  i da s povećanjem  $\rho_s$  dolazi do rasta učinkovitosti oslobađanja elektrodnog materijala od folija.

Što se tiče odnosa promjene brzine vrtnje impelera na učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijala od folija može se reći da, uglavnom, učinkovitost raste s povećanjem brzine vrtnje impelera. Međutim, kod brzine vrtnje impelera od 960  $\text{min}^{-1}$  i  $\rho_s$  od 33 % učinkovitost je 2,7 % manja u odnosu na pokus izveden za jednak  $\rho_s$  ali s manjom brzinom vrtnje impelera (560  $\text{min}^{-1}$ ), ta razlika je još značajnija za ispitivanja pri masenom udjelu čvrste faze u suspenziji od 25 % i iznosi 18,6 % u korist pokusa s manjom brzinom vrtnje impelera (560  $\text{min}^{-1}$ ).

Iz takvih rezultata se može zaključiti da je oslobađanje (raščin) uspješnije u jako gustim suspenzijama i pri većim brzinama vrtnje impelera gdje se oslobađanje elektrodnog materijala od metalnih folija postiže prvenstveno intenzivnim trenjem, a u manjoj mjeri udarnim silama koje djeluju u rjeđim suspenzijama.





**Slika 7–2** Učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijal atricijskim čišćenjem (15 min)

Utjecaj promjene vremena trajanja atricijskog čišćenja na uspješnost oslobađanja elektrodnog materijala od aluminijske i bakrene folije je prikazan u tablici 7-6 i na slici 7-3. Ispitivanja su rađena za konstantne vrijednosti  $\rho_s = 33 \%$  i  $v = 960 \text{ min}^{-1}$  te promjenjivo vrijeme trajanje atricijskog čišćenja, u periodima od 10 minuta, 15 minuta i 20 minuta. Iz priložene tablice i dijagrama je vidljivo da učinkovitost oslobađanja (raščina) elektrodnog materijala od folija 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 7-3 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 rasta učinkovitosti procesa ali je pitanje u kolikoj mjeri i da li bi to bilo isplativo.

**Tablica 7-6** Pokazatelji uspješnosti oslobađanja elektrodnog materijala atricijskim čišćenjem (10, 15 i 20 min.)

Broj pokusa	Radni parametri			$I_m$ (%)	$k$ (%)	$I_k$ (%)
	$\rho_s$ (%)	$v$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t$ (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

$\rho_s$ - maseni udio čvrste faze u suspenziji

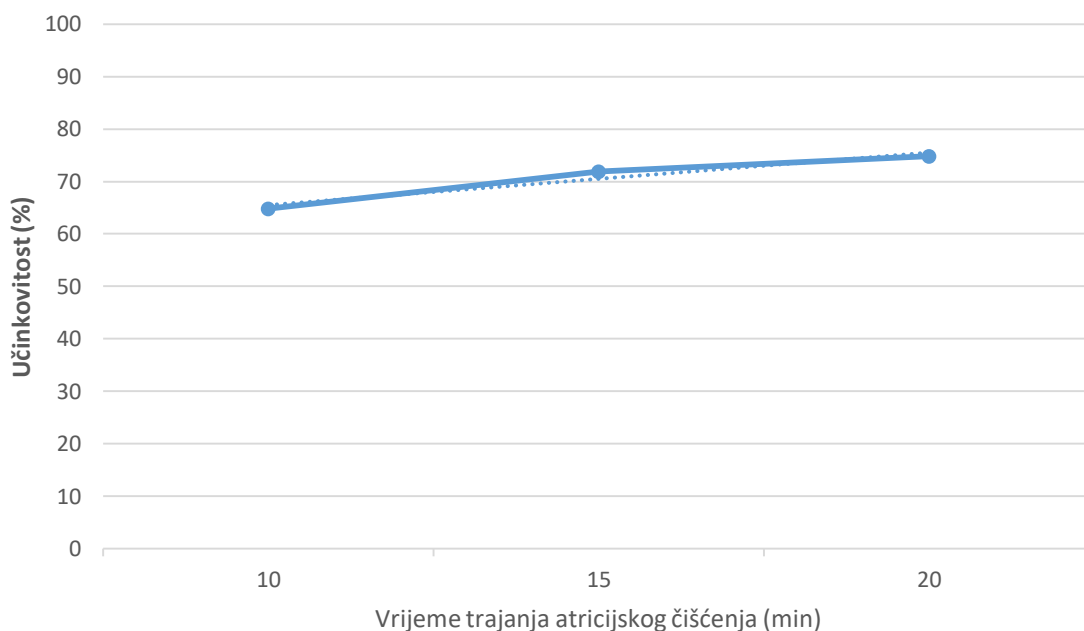
$k$ - kvaliteta koncentrata

$v$ - brzina vrtnje impelera

$I_k$ - iskorištenje korisne komponente

$t$ - vrijeme trajanja atricijskog čišćenja

$I_m$ - maseno iskorištenje



**Slika 7-3** Učinkovitost oslobađanja elektrodnog materijal atricijskim čišćenjem (10, 15 i 20 min)

### 7.3. Reciklažni proces

U ovom poglavlju je teoretski izračunata učinkovitost separacije 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 čist 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 7-4 prikazuje blok dijagram takvog reciklažnog procesa s učinkovitostima procesa oslobađanja elektrodnog materijala (korisne komponente) određenim u poglavljima 7.1. i 7.2. Učinkovitost oslobađanja (raščina) 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 7-4 Proces direktnog fizičkog recikliranja

Učinkovitost separacije elektrodnog materijala (korisne komponente) od folija za cjelokupan reciklažni proces za odabrane radne parametre je određen putem iskorištenja elektrodnog materijala tijekom koncentracijskih postupaka prema izrazu 7-6, kao omjer mase elektrodnog materijala u koncentratima i mase elektrodnog materijala u ulaznom uzorku.

$$I_k = \frac{K1+K2}{U} \cdot 100 = \frac{14,82+70,36}{100} \cdot 100 = 85,18 \% \quad (7-6)$$

gdje su:

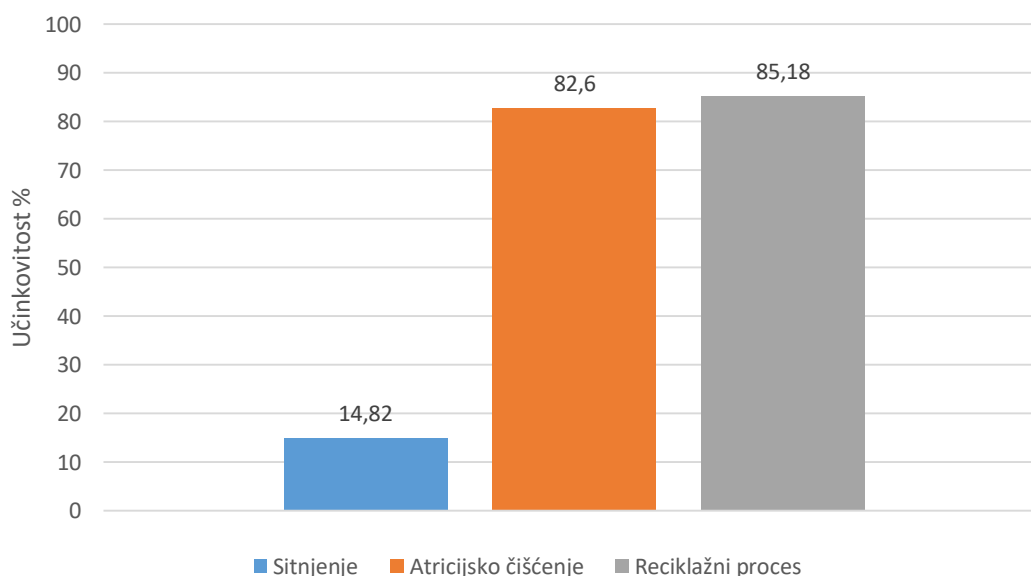
$K1$  – masa izdvojenog elektrodnog materijala (korisne komponente) nakon prvog ranog stupnja

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

$U$  – masa elektrodnog materijala (korisne komponente) u ulaznom uzorku

$I_k$  – iskorištenje korisne komponente u koncentratu (učinkovitost)

Na slici 7-5 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 separacije elektrodnog materijala od aluminijske i bakrene folije je potrebno određivati za reciklažni proces koji objedinjuje oba postupka.



**Slika 7-5** Učinkovitost separacije elektrodnog materijala nakon sitnjenja, atricijskog čišćenja i reciklažnog procesa

Prema izrazu 7-6 i slici 7-5 učinkovitost separacije elektrodnog materijala od folija za odabrane radne parametre iznosi 85,18 %. Iz slike 7-5 je jasno da mehaničko atricijsko čišćenje značajno povećava učinkovitost i kao takvo ispunjava svoj cilj, oslobađanje litij-kobalt-oksida od aluminijskih i grafita od bakrenih folija.

## 8. 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 vidu emisija štetnih plinova i zahtjevima za energijom, u odnosu na klasičan način dobivanja sirovina, rudarenjem. 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 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, a 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 drugačijih radnih parametara, ponajprije produljenjem vremena trajanja atricijskog čišćenja i povećanjem brzine vrtnje impelera.

## 9. POPIS LITERATURE

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](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/](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://usporadi.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 LiFePO<sub>4</sub> 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.

HRVATSKA ENCIKLOPEDIJA. 2020. Recikliranje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. URL: <https://enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=52144> (16.6.2020.)



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.

LAROUCHE, F., TEDJAR, F., AMOUZEGAR, K., HOULACHI, G., BOUCHARD, P., DEMOPOULUS, G., ZAGHIB, K. 2020. Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-Ion batteries and beyond. Materials, 13, 801.

MATERIALSPROJECT. 2020. LiCoO<sub>2</sub>. 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.)

MESHAM, 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-Copperfoildouble-sidecoatedbyCMSGraphite241mm.aspx> (19.3.2020.)

NARODNE NOVINE br. 105/15. Uredba o gospodarenju otpadnim baterijama i gumama. 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/tehnolo/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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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.

SENČANSKI, 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 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<sub>2</sub> cathode materials from spent lithium ion batteries. Journal of Chemical Industry and Engineering (CHINA), 56, str. 1967-1970.

VIRIYADHIKA, C. C. 2007. Sustainable 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<sub>2</sub> 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](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.

## SAŽETAK

David Tenjer

### SEPARACIJA GRAFIT-LITIJ-KOBALTOG FILMA S BAKRENE I ALUMINIJSKE FOLIJE LITIJ-IONSKIH BATERIJA PRIMJENOM ATRICIJE

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 i separacije elektrodnog materijala (litij-kobalt-oksida i grafita) iz litij-ionskih baterija, kao jedan od segmenata reciklažnog procesa, primjenom atricijskog čišćenja pri različitim radnim parametrima. Usitnjeni materijal je preduvjet za primjenu atricijskog čišćenja stoga je ispitana i učinkovitost oslobađanja i separacije elektrodnog materijala uslijed sitnjenja u reznom mlinu na klasu -8 milimetara 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 konkurentne postupke uz relativno visoku učinkovitost. Obzirom na takve rezultate postoji potencijal za primjenu atricijskog čišćenja u procesima recikliranja litij-ionskih baterija.

Ključne riječi: Separacija, oslobađanje, grafit , litij-kobalt-oksid, litij-ionske baterije, atricijsko čišćenje, recikliranje

## SUMMARY

David Tenjer

### SEPARATION OF GRAPHITE-LITHIUM-COBALT FILM FROM COPPER AND ALUMINUM FOIL OF LITHIUM-ION BATTERIES USING ATTRITION SCRUBBING

Electrical and electronic (EE) waste is a growing problem for the waste management. Recycling of EE waste is a solution for these problems, recycling, in addition to reduce waste and environmental damage, 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, in this paper is determined the separation efficiency of electrode material (lithium-cobalt oxide and graphite) from lithium-ion batteries, 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 involve both procedures was determined. The test results indicate that attrition scrubbing of the electrodes of Li-ion batteries, as a separation process for electrode material from metal foils, has a 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.

Key words: Separation, graphite, lithium-cobalt-oxide, Li-ion battery, attrition scrubbing, recycling