

Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу



Назив студијског програма: Урбано инжењерство

Ниво студија: Основне академске студије

Модул: Урбано инжењерство

Предмет: Технологије рециклаже

Број индекса: 908/2014

Ивана С. Зарић

Рециклажа батерија

дипломски рад

Комисија за преглед и одбрану:

1. Др Богдан Недић - ментор

2. _____

3. _____

Датум одбране: _____

Оцена: _____



Универзитет у Крагујевцу
Факултет инжењерских наука



Основне студије: **Урбано инжењерство**

Студијско подручје (усмерење): **Урбано инжењерство**

Име и презиме: **Ивана Зарић**

Број индекса: **908/2014**

ПРИЈАВА ДИПЛОМСКОГ РАДА

Тема рада: **Рециклажа батерија**

Задатак: У оквиру дипломског рада потребно је да кандидат изврши прикупљање и систематизацију података о врстама батерија, њиховом саставу са аспекта корисних и штетних материја по животну средину. Потребно је описати технологије које се користе за рециклажу појединих врста батерија. Дати примере постројења за рециклажу. У посебном делу рада описати законску регулативу из ове области која се примењује у Србији и примере рециклаже. На бази расположивих података на крају рада дати предлог могућег решавања проблема прикупљања батерија.

Дипломски рад треба да садржи следеће целине:

1. Уводна разматрања,
2. Врсте батерија и њихове карактеристике,
3. Рециклажа батерија,
4. Законска регулатива и рециклажа батерија у Србији,
5. Предлог решавања проблема рециклаже батерија,
6. Закључци,
7. Литература.

Ментор:

Крагујевац, 16.05.2019

Др Богдан Недић, редовни професор

РЕЗИМЕ:

Батерије постају све заступљеније у свакодневном животу, због широке употребе од малих кућних уређаја до друмских возила. Њихово одлагање представља проблем и у развоју су разни поступци рециклаже батерија. Због својих добрих карактеристика, најзаступљеније су литијум-јонске батерије. Због тога, све је већа тежња развоја технологија рециклаже ових батерија.

У овом раду су описане врсте батерија према извору електричне енергије, начини прикупљања као и технологије рециклаже које се састоје из сакупљања батерија, третмана батерија, хидрометалуршког и пирометалуршког процеса. Посебан осврт дат је на рециклажу литијум-јонских батерија, кроз индустријске процесе рециклаже, методе и материјале за рециклажу, опис самог процеса и карактеризацију фракција појединачног материјала као и опис експерименталног поступка кроз пирометалуршку обраду фракција електроде, хидрометалуршки процес при собној температури и хидрометалуршки поврат литијума. Као најразвијенији поступак рециклаже представљен је поступак рециклаже оловних акумулатора који се односи на хидросепарацију, десумпоризацију система, топљење олова, контролу емисије гасова олова, пречишћавање и легирање и ливење олова. Као могућ начин прикупљања отпадних батерија, дат је предлог формирања мреже прикупљања батерија на Факултету инжењерских наука.

Кључне речи: рециклажа батерија, технологије рециклаже, процеси

ABSTRACT:

Batteries are getting more and more used in everyday life, due to wide usage from small household devices up to road vehicles. Their disposal represents problem and currently different recycle technologies are being developed. Because of their good characteristics, most used are lithium-ion batteries. Because of it, tendency is bigger to develop recycle technologies for this kind of battery.

This paper describes the types of batteries according to the source of electricity, collection methods and recycling technologies that consist of battery collection, battery treatment, hydrometallurgical and pyrometallurgical processes. Particular emphasis is placed on the recycling of lithium-ion batteries through industrial recycling processes, recycling methods and materials, a description of the process itself and the characterization of individual material fractions as well as a description of the experimental process through the pyrometallurgical treatment of electrode fractions, the hydrometallurgical process at room temperature and the hydrometallurgical regurgitation of lithium. As the most developed recycling process, the recycling process of lead-acid batteries related to hydro-separation, desulphurisation of the system, melting of lead, control of the emission of lead gases, purification and alloying and lead casting is presented. As possible way of collecting batteries, a proposal for forming of network for collecting batteries on Faculty of engineering is given.

Key words: battery recycling, recycling technologies, procedures

Садржај:

1. Увод.....	7
2. Врсте батерија	8
2.1. Цинк-угљеник батерије	9
2.2. Цинк-ваздух батерија	10
2.3. Алкалне манганске батерије	10
2.4. Батерије са оксидом сребра.....	11
2.5. Литијум манган-диоксид батерије.....	12
2.6. Никл метал хидрид-NiMH	13
2.7. Никл кадмијум батерије	13
2.8. Литијум-јон батерије	14
2.9. Аутомобилски акумулатори	15
3. Рециклажа батерија.....	19
3.1. Технологија рециклаже батерија.....	22
3.2. Рециклажа цинк-угљеник батерије	23
3.3. Рециклажа батерија на бази литијума.....	23
3.3.1. Тренутни статус рециклаже литијум-јонских батерија.....	25
3.3.2. Индустијски процеси рециклаже.....	27
3.3.3. Методе и материјали	29
3.3.4. Опис процеса и карактеризација фракција појединачног материјала	30
3.3.5. Експериментални поступак и резултати испитивања	32
3.4. Рециклажа акумулатора	36
3.4.1. Хидросепарација	38
3.4.2. Десумпоризација система	38
3.4.3. Топљење олова	39
3.4.4. Контрола емисије гасова олова	39
3.4.5. Пречишћавање и легирање олова.....	39
3.4.6. Ливење олова.....	39
4. Примери рециклаже у свету.....	40
4.1. Постројење за рециклажу Boliden Bergsöe у Шведској	40

4.2. <i>Engitec integrated CX System</i>	40
4.3. Umicore из Белгије	44
4.3.1. Затворен круг рециклаже	45
4.3.2. Процес рециклаже.....	46
4.3.3. Хибридна електрична возила/електрична возила	46
5. Законска регулатива	48
6. Рециклажа батерија и акумулатора у Србији	51
7. Прикупљање отпадних батерија у Крагујевцу и њихов даљи третман	55
8. Закључак	59
9. Литература.....	60

1. Увод

Петнаест билиона примарних батерија у свету се баца сваке године и све завршавају на депонијама. Пуњиве батерије могу бити поново коришћене што помаже смањењу штетног утицаја који батерије имају на околину. И без ове иновације, индустрија батерија је била једна од пионира прераде са шаблонима рециклаже још из 19. века. Доказано је да се 90% пуњивих акумулатора на свету рециклира, што га чини производом који се највише рециклира на свету. Рециклирање батерија је активност рециклаже која има за циљ смањење броја батерија које се одлажу као комунални чврсти отпад. Батерије садрже велики број тешких метала и токсичних хемикалија. Стога, одлагање батерија на исти начин попут регуларног отпада изазива забринутост због контаминације земљишта и загађења вода. Свака батерија која више није употребљива постаје опасан отпад који се мора збринути на одговарајући, безбедан начин по животну средину и самим тим по здравље људи [2].

Отпад није довољно само смањивати и избегавати. Потребно га је раздвајати на месту настанка према врстама отпада, јер само одвојено сакупљени отпад може се искористити [1].

Батерије имају велики утицај на животну средину који се огледа у њеном трајном загађењу, када се истрошене батерије не одлажу на прописан начин и тиме се нађу у природи или заједно са осталим отпадом на депонијама смећа. Највећи загађивачи из батерија су тешки метали попут олова, живе и кадмијума. Када се неки од тих метала нађу у храни или води, могу да изазову трајне и тешке последице по здравље људи.

Потребно је уложити напор да се истрошене батерије не бацају са осталим смећем, а нарочито не у природу, већ пронаћи начин за одлагање или одношење на место где могу бити рециклиране. Најлакши начин за то је да се истрошене батерије однесу у неку од специјализованих продавница батерија које су овлашћене да прикупљају и шаљу истрошене батерије у центре за рециклажу.

Предмет овог дипломског рада је рециклажа батерија и акумулатора. У другом поглављу дата је подела батерија на цинк-угљеник, цинк-ваздух, алкалне манганске батерије, батерије са оксидом сребра, литијум манган-диоксид, NiMh, никл-кадмијум, литијум-јонске батерије и оловне батерије односно акумулаторе. У поглављу о рециклажи батерија објашњена је технологија рециклаже батерија за различите врсте батерија, која се састоји од сакупљања, третмана и процеса рециклаже батерија. Посебан осврт дат је на рециклажу батерија на бази литијума као и на рециклажу акумулатора. За позитивне примере рециклаже дата су поједина европска предузећа попут Boliden Bergsöe у Шведској, Engitec System, Umicore из Белгије. Приликом описа система дат је осврт на карактеристике система, квалитет производа, заштиту животне околине и здравља на раду, као и на процес рециклаже. У последњим поглављима дата је законска регулатива везана за батерије и акумулаторе како у свету, тако и у Србији, као и предлог мера за организовање, сакупљање и прераду батерија и акумулатора у Србији.

2. Врсте батерија

Батерије и акумулатори из дана у дан постају све захвалнији за коришћење. У последњих 20 година произвођачи на тржиште пласирају све већи број нових модела, снажнијих, јачих, мање тежине и издржљивијих. Поред тога, технологије израде батерија се развија невероватном брзином, сваке године излазе нови типови батерија са све бољим карактеристикама.

Батерије се, према извору електричне енергије деле на:

- примарне (извори електричне енергије једнократне употребе),
- секундарне (извори електричне енергије виšekратне употребе),
- галванске горивне ћелије (галванске ћелије које производе електричну енергију из енергије која се ослобађа хемијском реакцијом горива које се континуално доводи са оксидационим средством).

Примарним батеријама припадају :

- цинк-угљеник (Лекланше),
- алкални MnO_2 ,
- жива-оксид-цинк,
- сребро-оксид-цинк,
- метал-ваздух

У секундарне батерије (акумулаторе) спадају:

- оловни,
- никл-кадмијум (NiCd),
- никл-метал-хидрид (NiMH),
- сребро-цинк,
- сребро-кадмијум,
- никл-гвожђе,
- никл-цинк,
- литијум-јон (Li-ion).

У горивне ћелије спадају:

- водоник-кисеоник,
- водоник-ваздух,
- хидразин-кисеоник,
- хидразин-водоник-пероксид,
- метанол-ваздух.

Најраспрострањеније су оловне батерије (за покретање аутомобила, за употребу у возилима на електрични погон, као резервни извор енергије у индустријским

постројењима) и литијум-јон батерије, које се употребљавају као резервни извор енергије за техничке уређаје (лаптопови, алати, телефони).

Коришћење пуњивих батерија смањује број батерија које захтевају одлагање, али 80% њих садржи Никл-кадмијум, познат као канцероген, стога морају бити безбедно одложене [3].

2.1. Цинк-угљеник батерије

Француски инжењер Жорж Лекланше изумео је 1860. године батерију од цинк-магнезијум-диоксида са амонијум хлоридом као електролитом. Класична цинк угљенична батерија и даље је јефтина замена за алтернативне алкалне магнезијумове батерије и пуњиве системе. Велика тражња за већим капацитетом и перформансама ће евентуално потиснути ову врсту батерија. Цинк угљеник батерије се користе у уређајима ниске потрошње, који немају потребу за дуготрајним батеријама (сатови, даљински, батеријске лампе, бријачи, радио...).



Слика 1. Цинк-угљеник батерија [4]

Цинк угљеник батерије могу бити назване и „манган диоксид цинк систем са амонијум хлоридом и цинк хлоридом као електролитом“. Ипак, сам назив заправо се односи на проводник угљеника као катоду и цинк као аноду. Цинк је присутан у материјалу катоду и кућишту батерије. Позитивна електрода састоји се од манган-диоксида са централно постављеном шипком од угљеника. Као електролит се користе амонијум-хлорид или цинк-хлорид у зависности од система батерије. Систем са цинк хлоридом је квалитетнији.

Како све више уређаја има потребе за батеријама високих перформанси за њихов рад, ову врсту батерија полако замењују алкалне манган батерије. Иако продаја цинк угљеник батерија опада оне и даље чине значајан проценат батерија у отпаду. Скоро све цинк угљеник батерије производе се у пет стандардних величина: AAA, AA, C, D и 9V [3].

2.2. Цинк-ваздух батерија

Код ове врсте батерија кисеоник из ваздуха реагује са катодом и анодом од цинка. Катода је веома танка и омогућава више простора за материјал аноде (прах цинка). Алкалне цинк ваздушне ћелије имају највећу густину ћелије, највећу специфичну енергију и капацитет, од свих електрохемијских система.



Слика 2. Цинк-ваздух батерија [5]

Најчешће се користе у апаратима за слух који захтевају батерију малих димезија, високог капацитета и велику површину за пражњење.

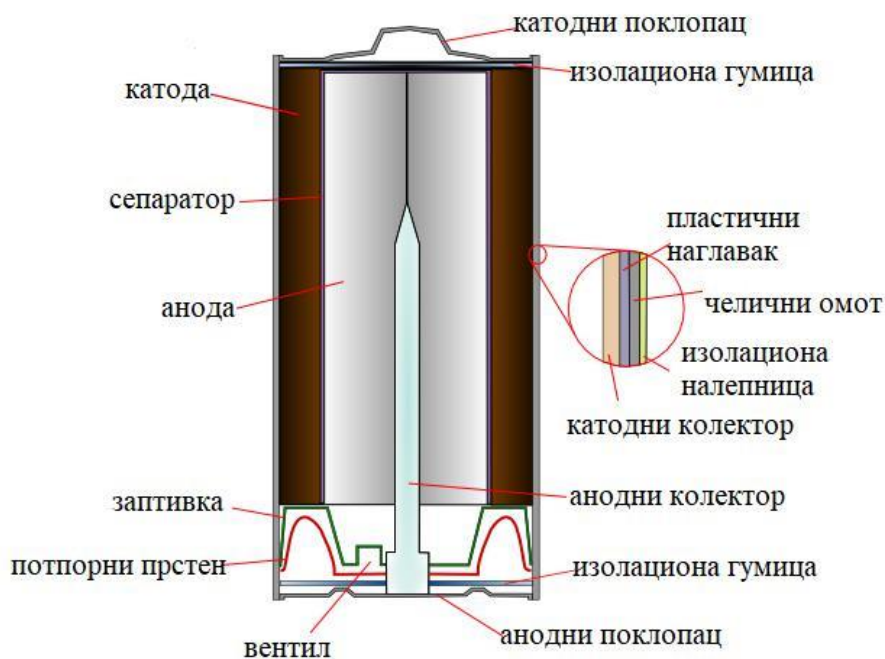
Цинк ваздух системима је ограничен рок трајања – од тренутка када се uklони заштитна фолија.

Основно правило је да се ове батерије чувају херметички затворене пре употребе. Када се фолија uklони почиње пражњење ћелије током максималног периода од 500 сати. Прописно упаковане, затворене батерије могу се чувати скоро неограничено време [3].

2.3. Алкалне манганске батерије

Алкалне манганске батерије користе се у стерео-уређајима, радио касетофонима (мање су подложне цурењу и дуже трају него два горе наведена типа батерија).

Познато је да ова врста батерија, са алкалним електролитом, има релативно велику густину енергије. Ова врста ћелије првобитно је направљена за војне потребе. Почетком 70-тих ова батерија постајала је све приступачнија обичним грађанима. Средином 80-тих, продаја алакалних батерија у Европи надмашила је продају цинк угљеничних ћелија [3].



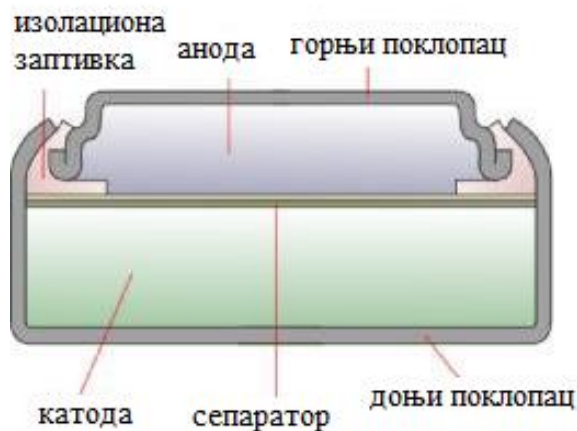
Слика 3. Алкална манган-диоксид батерија [6]

Пошто ни алкална ни манганова компонента батерије не чине активни материјал, ову врсту батерије треба описати као „манган-цинк елемент са алкалним електролитом“.

У овом систему катода је сачињена од мешавине манган-диоксида и графита, а анода је цинк у праху. Катода, сепаратор и анода су потопљени у електролиту (калијум-хидроксид). Многи уређаји захтевају вискоквалитетну батерију, а нарочито они којима су потребне велике резерве струје. Повећање снаге се добија употребом веће активне масе за катоду, веће запремине ћелије и побољшањем проводљивости електролита. Напредније алкалне манган-диоксид батерије имају перформансе 15 пута веће него еквивалентне цинк угљеник батерије [3].

2.4. Батерије са оксидом сребра

Овај систем се најчешће користи у производњи дугматих батерија.



Слика 4. Батерија са оксидом сребра [6]

Њихов дизајн је најсличнији манган алкалним ћелијама, али је манган-диоксид замењен сребро-оксиом као катодним материјалом у облику таблете. Анода код ове врсте батерија је прах цинка.

Ове батерије користе веома скупу сировину и стога њихова област примене ће и даље бити ограничена на мале уређаје који захтевају високи садржај енергије и отпорност [3].

2.5. Литијум манган-диоксид батерије

Литијум је метал са високим специфичним капацитетом (3,86 Ah/g) и јединственим електрохемијским карактеристикама. У почетку развоја ове батерије постојао је проблем са налажењем позитивне електроде која би одговарала негативној електроди од литијума. Овај метал је веома тежак за рад пошто реагује са влагом у ваздуху, а нарочито са водом. Температура топљења је само 180 °C.

Јак реакциони потенцијал литијума значи да се само материјали без воде могу користити у ћелији. Електролит је често органски или неоргански растварач. Додатак одређених соли повећава проводљивост.

Негативна електрода у овим ћелијама је литијум, а позитивна манган-диоксид. Ова врста литијумских батерија је најраспрострањенија.

Предности литијумских ћелија су: високи напон, велика густина енергије, равномерна површина пражњења, веома добре особине складиштења енергије и може да се користи у великом температурном опсегу.

Литијумске батерије имају минимално самопражњење што их чини одличним за уређаје којима треба енергија на дужи период. Оне налазе примену у електроници, телекомуникацијама и метрологији [3].

2.6. Никл метал хидрид-NiMH

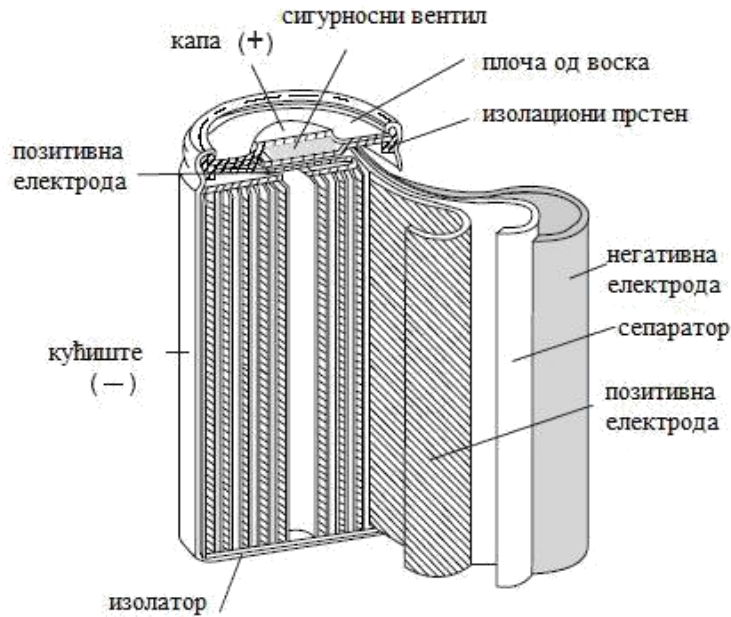
Главне компоненте ових батерија су: позитивна електрода од никл-хидроксида, негативна од легуре која садржи водоник и алкалног електролита. Разлика између ове врсте и NiCd батерија је што легура у потпуности мења кадмијум као электроду. Брз развој довео је до тога да ова врста батерија има велику густину енергије по запремини. Побољшање својстава електрода и електролита омогућило је више циклуса пуњења и пражњења. Ове батерије се користе за електричне бицикле којима обично треба 30 ампера или више током дужег периода [3].



Слика 5. NiMh батерија [6]

2.7. Никл кадмијум батерије

Активне компоненте никл кадмијум батерија (NiCd), када су напуњене, је никл-хидроксид у позитивној електроди и кадмијум у негативној. Електролит је калијум-хидроксид.



Слика 6. NiCd батерије [7]

Предности ових батерија, у поређењу са новијим које могу да се пуне, је њихова висока отпорност и издржљивост на температурама до -15°C . NiCd батерије се и даље користе за бежичне уређаје.

Ипак, висок садржај кадмијума значи да се за неке уређаје (бежични телефони) користи алтернатива – NiMH батерије. Још једна мана је релативно низак садржај енергије у поређењу са алкалним и примарним литијумским системима.

2.8. Литијум-јон батерије

Литијум-јон батерије имају много примена и представљају поуздан избор када се захтева висока густина енергије. Пуњиве литијумске батерије не садрже литијум у металном облику већ у саставу једињења.



Слика 7. Пажњење литијум-јонске батерије [6]

Иако ове батерије функционишу као галвански елементи, између њих не постоји хемијска реакција. Уместо тога, јони литијума се распоређују на позитивној и негативној електроди и током пуњења они мењају ове позиције.

Густина енергије углавном је одређена материјалом катоде. Данас се најчешће користи кобалт-оксид чија максимална густина енергије не прелази 180 Wh/kg.

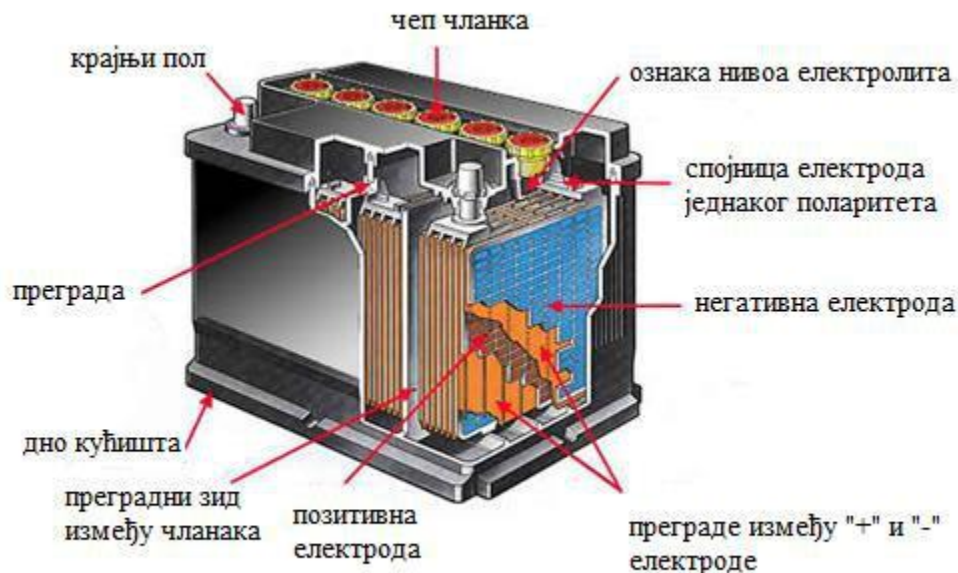
Литијум никал кобалт (LiNiCo) има густину енергије до 240 Wh/kg. Литијум-јонске батерије имају навећу густину енергије од осталих батерија.

Висока волтажа по ћелији (3,6 V) омогућава прављење једноћелијских батерије какве се данас користе у мобилним телефонима [3].

2.9. Аутомобилски акумулатори

Оловни акумулатор је уређај који служи за складиштење и прозводњу електричне енергије непосредним претварањем хемијске енергије у електричну а заснива се на принципу рада галванске ћелије (батерије) који се у најједноставнијем облику састоји од 2 електроде и електролита (електролит је раствор дестиловане воде и сумпорне киселине (H₂SO₄)). Електроде у акумулатору су сунђераста оловна плоча (елементарно олово сиве боје,

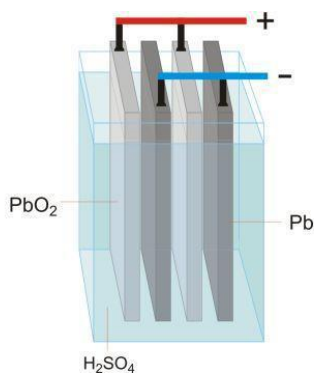
негативна електрода) и решетка с оловним диоксидом (тамно смеђа позитивна електрода), док је електролит разређена сумпорна киселина (33% киселине и 67% дестиловане воде). На основу разлике потенцијала између те две електроде долази до тока струје међу њима. Оловни акумулатори имају ниску цену, релативно велики напон по ћелији, мали унутрашњи отпор и могу дати велике јачине струје у кратком времену. Мане су му отровност олова, велика маса и појава самопражњења.



Слика 8. Оловни акумулатор

У зависности од разних употреба временом су се издвојили:

- Оловни отворени - наливајући акумулатор који у себи има сумпорну киселину и дестиловану воду која временом испарава и мора се доливати.



Слика 9. Оловни акумулатор

Оловни акумулатори имају електроде од олова. Електролит је разблажена сумпорна киселина у дестилованој води. Посуде морају бити од материјала на који хемијски не делује сумпорна киселина. То су стакло, пластичне масе, тврде гуме и др. Нови акумулатор са оловним електродама се најпре формира тако што се прикључи на прописани једносмерни напон и при том се на плочама (електродама) формирају слојеви оловног диоксида PbO_2 на "+" плочи (аноде) и чистог олова на " - " плочи (катоди). Између аноде и катоде сада постоји разлика потенцијала која је последица поларизације електрода услед проласка електричне струје. Сада се формиран акумулатор може празнити и опет пунити јер је овај хемијски процес реверзибилан. Најчешће су у употреби оловни акумулатори, који дају напон од 2V по ћелији. Будући да возила имају инсталацију за напон 12V, то се у акумулаторе уграђује шест серијски повезаних ћелија, па се њихови напони сабирају.

- Оловни затворени акумулатор (*Sealed Lead Acid - SLA*) је први затворени акумулатор, или акумулатор без одржавања, оловни акумулатор, локи се појавио средином 70-тих година. "Херметички затворени оловни акумулатор са киселином" не постоји, јер се оловни акумулатор са киселином не може потпуно затворити. Међутим, пројектанти акумулатора су додали сигурносни вентил за испуштање вишка гасова приликом стресних пуњења или брзог пражњења акумулатора, а уместо утапања оловних плоча у раствор течне киселине и воде, електролит је импрегниран у влажне сепараторе који имитирају никл и литијум системе. Ово омогућује да се акумулатор може поставити у било који физички положај, без опасности од цурења. Оловно херметички затворени акумулатори садрже мање електролита од течних и зато се код њих јавља термин "гладни за киселином". Најзначајнија предност SLA акумулатора је способност да комбинује кисеоник и водоник чиме се ствара воду и на тај начин спречава губитак воде.

SLA акумулатори "не мућкају" зато што је у електролит додат најфинији пудер силицијум диоксида који гради силиконски гел. Постоји више врста ових гелова. Мања паковања са капацитетима до 30Ah се зову SLA (sealed lead acid). Упаковане у пластична кучишта ове батерије се користе за мање UPS уређаје, осветљење приликом нестанка електричне енергије, вентилаторе за одржавање болничке опреме за болеснике и инвалидска колица. Због економичне цене, поузданог рада и малих трошкова одржавања, SLA су најчешћи избор за биомедицинске и медицинске уређаје у болницама и старачким домовима.

SLA не омогућује брзо пуњење, типично време је 3 до 6 сати. Увек се мора чувати у напуњеном стању, у противном ствара се сулфат који смањује капацитет.

Дубоко пражњење смањује капацитет брже због чега је потребно одабрати већи капацитет батерије да се избегао овај проблем. Оптимална радна температура је 25 °C. На ниским температурама има смањен капацитет. SLA има називни капацитет обично на 20°C. SLA акумулатор је мање штетан за околину од NiCd али олово и електролит чини да је лош пријатељ природе. Може се рециклирати 90% батерије.

- AGM акумулатори (absorbed glass mat) немају течни електролит. Њихов електролит је упијен ("заробљен") у веома фину стаклену вуну. Због тога они "не мућкају". Праве се и за аутомобиле (стартни) а такође и за дубока пражњења (deep cycle). AGM акумулатори

имају новији дизајн, електролит у специјално дизајнираној стакленој вуни има више предности у односу на претходне акумулаторе, укључујући брже пуњење и тренутне високе напоне по захтеву.

AGM најбоље резултате даје у батеријама средњих вредности од 30 Ah до 100 Ah и мање одговара великим системима као што су UPS. Типична употреба је за стартер батерије мотоцикла, старт – стоп функције микро – хибридних аутомобила, као и у мини пловним објектима за спорт и рекреацију.

- Вентилом регулисани оловни акумулатори (Valve Regulated Lead Acid - VRLA), су технички исти као SLA и AGM акумулатори, с тим да се користе за стационарну употребу. Капацитет им се креће од 30Ah до неколико хиљада Ah и могу се наћи у великим UPS системима. Типична употреба: резервно напајање у банкама, болницама, на аеродромима и у војним инсталацијама.

- Акумулатори са EFB (Enhanced Flooded Battery) технологијом имају течни електролит али немају могућност доливања воде у случају потребе. Кад се поквари најчешће се одбацује. То су сви "савремени" акумулатори који се могу наћи у продаји код нас. У њима има више електролита (обично је 15 mm изнад плоча) него што је потребно и због тога не постоји могућност контроле нивоа и доливања електролита у ћелије. Постоје и акумулатори који имају исти облик као EFB али су са чеповима (или један велики чеп за свих 6 ћелија) најчешће сакривених испод налепнице.

- Челични акумулатори

Осим оловног акумулатора општу примену у пракси нашао је и челични акумулатор: никл-гвоздени акумулатор (Едисонов).

- Никл-гвожђе акумулатори

Овај акумулатор је конструисао чувени амерички електро-техничар Едисон. Заснива се на потпуно другим хемијским појавама него оловни:

а) Кућиште овог акумулатора је од обичног ребрастог пониклованог челичног лима квадратног облика. Због тога код њих нема опасности од оштећења као што је то случај код оловних акумулатора где су кућишта од стакла, ебонита или пластичне масе,

б) Електролит је 21% калијумова база (KOH) специфичне тежине 1.20 kg/dm^3 , без боје и мириса. Површина електролита у акумулатору је 10 mm изнад врха плоча. Пошто у хемијском погледу електролит није киселина нема опасности од гасова који би штетно утицали на метале и људски организам, што је једна од великих предности челичних акумулатора над оловним. Калијумова база остаје за време пуњења и пражњења практично непромењена, њена концентрација је практично увек иста. Електролит је потребно заменити после 250 - 300 пражњења.

ц) Позитивна плоча челичних акумулатора је од оксида никла Ni_2O_3 , а негативна од гвожђа (Fe). Плоче челичних акумутаора трају много дуже него плоче оловних акумулатора. Оне издрже - 1500 пуњења.

д) Напон челичних акумулатора је мањи од напона оловних акумулатора, средња вредност једне ћелије износи 1,2 V. Да се добије исти напон треба 60% више ћелија него код оловних. Време пуњења акумулатора износи око 4 - 7 сати, а време пражњења је 4 - 5 сати.

е) Унутрашњи отпор челичног акумулатора је већи од унутрашњег отпора оловног акумулатора истог капацитета, па ради тога кратки спој није толико опасан. У пракси се обично употребљавају три врсте акумулатора по величини унутрашњег отпора:

- Нормални за пражњење слабијом струјом који се употребљавају у телефонији, сигнализацији и сл.,
- Акумулатори са смањеним унутрашњим отпором за веће јачине струје пражњења,
- Акумулатори са врло малим унутрашњим отпором.

ф) Капацитет челичних акумулатора је за исту тежину већи од капацитета оловних акумулатора.

3. Рециклажа батерија

Батерије нису кућни (комунални) отпад и због тога их је потребно правилно збрињавати. Батерије (акумулатори) садрже тешке метале попут живе, олова, кадмијума и зато су често веома токсичне те стога захтевају специјалан начин рециклаже. Најчешће се одбацују старе, искоришћене батерије, а како се све више корисите мали кућни апарати и мобилни уређаји, број одбачених батерија из године у годину све више расте. Нажалост, велика већина тог отпада заврши са осталим кућним (комуналним) отпадом на сметлиштима која нису предвиђена за одлагање опасног отпада попут батерија (акумулатора).

Батерије су малих димензија али су у великим количина у употреби, стога је од велике важности спречити њихов одлазак у кућни (комунални) отпад јер могу проузроковати значајно загађење околине. Већина отпадних батерија (акумулатора) класификована је као опасни отпад. У опасни отпад уврштене су све батерије: оловне батерије, никл-кадмијумске батерије, батерије са живом, као и одвојено прикупљани електролити из батерија и акумулатора.

Главна предност рециклаже батерија је смањење примарне производње материјала и енергената и испуштања живе, олова и кадмијума у природу.

На следећој слици приказана је ознака за одвојено сакупљање електричног и електронског отпада, батерија и акумулатора:



Слика 10. Ознака за одвојено сакупљање електричног и електронског отпада, батерија и акумулатора

Уместо тога, батерије треба одлагати за на то предвиђена места.

Пример посуда за одлагање отпадних батерија:



Слика 11. Пример посуда за одлагање отпадних батерија

Уколико истрошени акумулатор (батерија) буде одложен у кућни (комунални) отпад исти ће бити одложен на депоније. На већини савремених депонија, слојеви смећа притискају једни друге па ће тако одбачени акумулатор упркос свој тежини и масивности бити уништен. Притискањем, односно уништењем акумулатора доћи ће до отицања киселине из акумулатора по осталом смећу, те ће тиме, без обзира што депоније имају појачана дна, потенцијално доћи до могућности загађења земљишта или воде.

Истрошене батерије и акумулатори нису отпад. Законски је прописано да свако од нас треба враћати истрошене батерије (акумулатор) на место куповине или прописано место за одлагање. Трговачки ланци обавезни су преузети употребљене батерије и акумулаторе.

Правилно рециклирање батерија и акумулатора омогућава:

- Одстрањивање отпадних делова и метала попут живе, кадмијума и олова из обичног смећа.
- Добијање вредних сировина које ће се поново употребити у даљој преради.

Батерије (акумулатори) садрже тешке метале попут живе, олова, кадмијума и зато су често врло токсичне те стога захтевају специјалан начин рециклирања. Нажалост, велика већина тог отпада заврши с осталим кућним (комуналним) отпадом на сметлиштима која нису предвиђена за одлагање опасног отпада попут батерија (акумулатора).

Скоро све батерије могу бити рециклиране, с тим што је рециклирање одређених батерија једноставније у односу на друге. На пример, 99% оловних батерија је могуће рециклирати посебно због количине олова и нивоа токсичности. Други типови батерија попут литијум-јонских, никл-кадмијум ($NiCd$), никл-цинк ($NiZn$), никл метал хидрид ($NiMh$), и литијум-јонских ($Li-Ion$) такође се могу рециклирати.

3.1. Технологија рециклаже батерија

Технологија рециклаже батерија састоји се из следећих поступака:

- Сакупљање батерија,
- Третман батерија,
- Пирометалуршки циклус,
- Хидрометалуршки циклус.

Сакупљање батерија

У процесу рециклаже батерија сакупљање представља један од највећих изазова. За разлику од других врста отпада, батерије је пожељно сакупљати одвојено јер могу контаминирати остали отпад и учинити га бескорисним.

У многим државама развијени су системи сакупљања који грађанима омогућавају да донесу и безбедно одложе батерије на свом послу, школи, у јавним зградама, затим се сакупљене батерије транспортују даље до постројења за сортирање или третман.

Третман батерија

Физички процеси третмана за истрошене батерије обично се састоје из следећих корака: сортирање, магнетна сепарација, растављање и млевење (дробљење). Метални остаци могу да се прераде различитим процесима, пирометалуршким или хидрометалуршким.

Производи ових процеса су легуре метала или раствори који садрже јоне метала. У пирометалуршким процесима користе се високе температуре у пећима за раздвајање и уклањање разних материјала, док се у хидрометалуршком третману користи процес лужења.

Пирометалуршки процес

Пирометалуршки процеси су најискоришћенији процеси који се користе у рециклажи батерија. Ова метода третмана истрошених батерија састоји се од селективног претварања у пару метала на повишеним температурама. Издвајање цинка из алкалних и цинк угљеничних батерија одвија се на 1.500°C . Ови процеси не захтевају растављање батерија и релативно су једноставни.

Ипак, овај поступак је енергетски захтеван, долази до емисија штетних гасова и честица (захтева пречишћавање) и нису толико прилагодљиви у поређењу са хидрометалуршким.

Хидрометалуршки процес

Хидрометалуршки процес третмана батерија захтева одређене процесе предтретмана након чега следе лужење и сепарација метала. Лужењем се, у киселом или базном раствору, растварају металне фракције батерија са циљем добијања раствора метала који се даље третира у циљу добијања метала или јона метала.

Ови процеси имају неке користи у поређењу са пирометалуршким као што су: мањи трошкови, поновна употреба хемикалија/раствора и смањење загађења ваздуха. Поред пирометалуршког и хидрометалуршког процеса постоје процеси дестилације и фузије којима се истрошене батерије третирају. Процес дестилације се користи за неке дугмасте и пуњиве батерије. Код овог процеса батерије се прво стављају у течни азот да би се спречило испаравање пара тешких метала. Овако добијено једињење се дестилише све док се не добије чист тешки метал. Процес фузије се користи за батерије са оловом и сличан је пирометалуршком.

3.2. Рециклажа цинк-угљеник батерије

Батерије алкалног цинковог ваздуха / цинковог угљеника се 99,9% рециклирају у иновативном процесу механичког растављања где се делови батерија сортирају у три крајња производа. Ови делови обухватају: 1) челик, 2) папир и пластику и 3) концентрат цинка и мангана. Затим се све враћа у објекте за рециклажу где се поновно користе за израду нових производа.

Циљ рециклаже цинк-угљеничне батерије је издвајање цинка и мангана. Растављањем цинк- угљеничне батерије добија се паста црне боје која се суши 24h на 150°C. Та паста чини 55% укупне тежине батерије. Остатак материјала из батерије се посебно одваја. Осушена паста се меље 30min и тако добијени прах се испира дестилованом водом на 60°C. Ово испирање се обавља због уклањања нечистоћа као што су хлориди. Након испирања дестилованом водом, паста се испира раствором КОН због издвајања гвожђа, које ремети електролитичка својства батерије. Након испирања са КОН, обавља се процес цементације комплетне смесе прахом цинка како би се издвојили бакар, никл и кадмијум. Чврст остатак смесе се пече на 900°C, чиме се уклања графит и добија смеша која садржи 70% мангана [8].

3.3. Рециклажа батерија на бази литијума

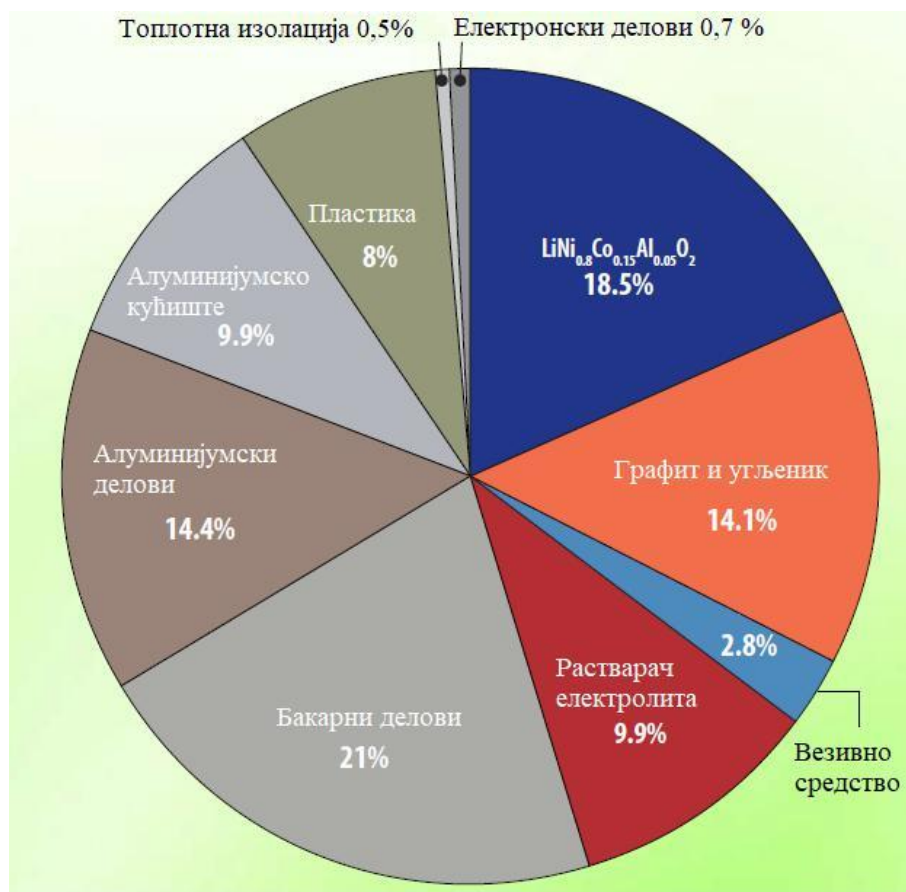
У току последње две деценије, потребе за батеријама као преносним енергетским изворима су у константном порасту и постају све комплексније. Тежња побољшању мобилности у брзоразвијајућим областима преносних рачунара, комуникације, аудио и видео технологије је јако убрзала развој батерија. Као добављач индустрије комуникационих технологија, индустрија батерија показује годишњи двоцифрени раст [9].

Почетком деведестих година, литијум-јон батерије су сматране извором енергије који највише обећава. У садашњости, литијум-јонске батерије су у потпуности замениле никл-кадмијум и никл-метал-хидридне батерије, јер нуде много предности у поређењу са

другим системима пуњивих батерија, као што су високи радни напон, висока специфична енергија и дуг животни век.

Широко распрострањена и растућа употреба литијум-јонских батерија такође доводи до повећане производње отпадних батерија (како у производњи тако и на крају животног века) које се морају рециклирати уз осврт на еколошку и економску одрживост.

Ли-ион батерије садрже велике количине драгоцених метала, као што су алуминијум, гвожђе, бакар, литијум, кобалт, никал и манган. На следећој слици приказано је учешће сировина у изради батерије:



Слика 12. Учешће сировина у изради батерије

У следећој табели приказан је садржај литијума у једној батеријској ћелији. У табlici су:

NCA-G- *Lithium Nickel Cobalt Aluminium oxide*

LFP-G- *Lithium iron phosphate*

LMO-G- *Lithium manganese oxide*

TiO- *Titan oxide*

тип батерије	NCA-G				LFP-G				LMO-G				LMO-TiO			
домет возила (mi) у 300 Wh/mile	4	20	40	100	4	20	40	100	4	20	40	100	4	20	40	100
Li у катоди (kg)	0.34	1.4	2.8	6.9	0.20	0.80	1.6	4.0	0.15	0.59	1.18	3.0	0.29	1.2	2.3	5.8
Li у електролиту (kg)	0.04	0.10	0.20	0.55	0.045	0.14	0.26	0.66	0.03	0.09	0.17	0.43	0.05	0.17	0.34	0.85
Li у аноди	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.30	1.21	2.4	6.1
Укупна количина Li у батерији (kg)	0.37	1.5	3.0	7.4	0.24	0.93	1.9	4.7	0.17	0.67	1.4	3.4	0.64	2.5	5.1	12.7

Табела 1. Садржај литијума у једној ћелији

Највреднији метал је кобалт, који се налази у материјалу електроде батерије. Стога поврат кобалта има снажан утицај на економију и ефикасност одговарајућег процеса рециклирања батерија.

3.3.1. Тренутни статус рециклаже литијум-јонских батерија

2006. године, САД и Европа су имале највећи удео потрошње литијум-јонских батерија, односно 28,4% и 27,2% у светској потрошњи ових батерија, док је њихов удео у производњи ових батерија износио само 0,4% односно 2%. Више од 90% литијум-јонских батерија произведене су у Јапану, Јужној Кореји и Кини. Са 40%, Јапан је била земља са највећом производњом литијум-јонских батерија [10].

Од средине деведесетих година прошлог века, употреба литијум-јонских батерија веома је повећана. Јака тржишна позиција ових батерија данас, огледа се у подацима о продаји. Више од 3 милијарде литијум-јон батерија продато је 2008. године [11].

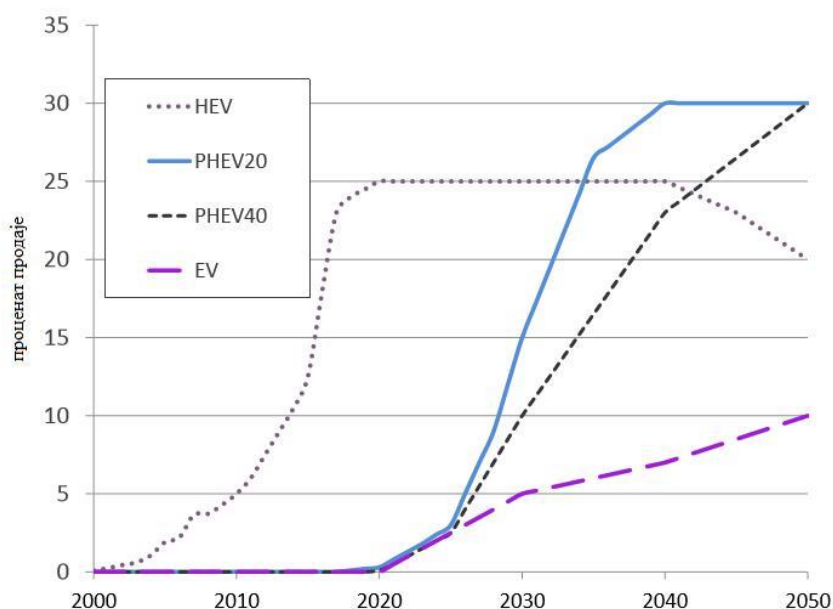
Продаја батерија у ЕУ у 2007. била је три и по пута више него у 2002. години, што је приказано на табели 2:

	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Продаја у тонама	3771	4977	6712	8210	9138	13181
Поврат у тонама	17	54	170	175	418	354
Укупно у %	0.5	1.1	2.5	2.1	4.6	2.7

Табела 2. Продаја литијум-јонских батерија у ЕУ у периоду 2002-2007.

Услед све већег пораста производње литијум-јонских батерија, поставља се питање њихове рециклаже и поновне употребе. Већина уређаја новије генерације попут мобилних телефона, таблета, разних алата а од скора и возила на електрични погон напајају се помоћу ових батерија.

На следећој слици приказана је пројекција тржишног удела возила на електрични погон у наредном периоду:



Слика 13. Пројекција тржишног удела возила на електрични погон

На графику су:

HEV- *hybrid electric vehicle*

PHEV- *plug-in hybrid electric vehicle*

EV- *electric vehicle*

Укупне светске резерве литијума приказане су у следећој табели:

	потражња литијума до 2050. у хиљадама t
велике батерије, без рециклаже	6474
мање батерије, без рециклаже	2791
мање батерије, рециклажа	1981
	процена светских резерви
светске резерве	30000

Табела 3. Светске резерве литијума

Неколико битних чињеница утиче на технолошки захтевније рециклирање литијум-јонских батерија у односу на акумулаторе или NiMH батерије. Један од разлога је што ова врста батерије има већи број материјала од којих је израђена. Ћелија у којој се догађа претварање хемијске енергије у електричну, односно материјали у позитивној електроди који могу складиштити електричну енергију се појављују у обику литијум-кобалт оксида, литијум-никл-кобалт-манган оксида или литијум-гвожђе фосфата што повећава тежину растављања различитих врста метала а уједно и сам процес рециклирања [9].

Батерије се разбијају како би се ослободиле унутрашње компоненте батерије. Пластика се уклања и унутрашњи делови се уситњавају на мање комаде. Добијени остаци се потапају у базну (каустичну) воду да би се неутралисали електролити. Гвоздени и негвоздени материјали се затим одвајају. Чисти отпадни метали се касније користе за производњу нових производа или за продају рециклерима. Преостали раствор се затим филтрира и преузима кроз процес добијања угљеника и литијума. Део обновљеног угља се рециклира, док се литијум претвара у литијум карбонат који се користи за производњу фолије и литијумског ингота за батерије.

3.3.2. Индустрijски процеси рециклаже

Постоје различити процеси рециклирања батерија који у основи могу бити подељени на пирометалуршке и хидрометалуршке процесе. Неки поступци рециклирања комбинују пирометалуршке и хидрометалуршке кораке и често имају интегрисане кораке пре третмана као што су пиролиза или механичка обрада, тј. дробљење и одвајање материјала.

Поред коришћења специјализованих процеса рециклаже батерија додавање истрошених батерија постојећим великим процесима, који нису намењени рециклирању батерија (нпр. екстрактивни кобалт или металургија никла) је уобичајена пракса и често економска предност.

Примери процеса за сваку категорију су дати у наставку. Компанија „Batrec“ углавном управља погоном за механичку прераду за ћелије литијум-јон батерија. Батерије су смрвљене у атмосфери гаса CO₂. На тај начин испарљиви органски електролит испарава сакупљен као кондензат који се не може користити. Након тога се врши сепарација материјала и продају различите фракције материјала које представљају сировинске материјале у другим процесима.

Првобитно је развијен хидрометалуршки „Тохсо“ процес за безбедно рециклирање истрошених литијумских батерија. Данашње постројење обрађује и отпад литијумске секундарне батерије. Отпад се складишти у земљаним бункерима за складиштење бетона. Преостала електрична енергија се уклања из већих и реактивнијих батерија. Уколико је неопходно, батерије су третиране Тохсо-вим патентираним криогеним процесом на -200°C . Литијум, који је иначе експлозивно реактиван на собној температури, понаша се соро инертно на овој температури.

Батерије су затим добро исецкане и материјали су одвојени. Метали из батерија се сакупљају и продају. Литијумске компоненте су одвојене и конвертоване у литијум карбонат за препродају. Ако батерије садрже кобалт, такође се обнавља за производњу LiCoO_2 као нови материјал електроде за батерије.

Развијен је пирометалуршки „Inmetco“ процес за рециклирање потрошених NiCd , NiMh као и Li-ion батерија. При томе се пуни само мала количина отпада литијум-јонске батерије у електричну ложну пећ као секундарна сировина осим материјала који садрже гвожђе. Главни циљ је добијање кобалта, никла и гвожђа за производњу легуре на бази гвожђа. Метали који нису племенити претварају се у шљаку док органски материјали као и угљеник спаљују се и користе као редукциона средства [12].

Inmetco процес није наменски процес рециклирања литијум-јонских батерија, тј. већина компоненти батерије, укључујући садржај литијума, се губи током процеса.

„Umicore VAL'EAS“ процес представља наменски комбинован пирометалуршки и хидрометалуршки процес рециклаже за потрошене литијум - јонске и NiMh батерије. Отпад из батерије директно се топи у наменској пећи без икакве врсте предтретмана. Umicore је такође произвођач катодног материјала за Литијум-јонске батерије, тј. процес рециклирања има за циљ затворену петљу рекулперација кобалта и никла у облику LiCoO_2 и Ni(OH)_2 .

Неплеменити метали, као што су алуминијум и литијум се губе, док се бакар, гвожђе и манган добијају у воденом раствору. Органски материјали као и угљеник се спаљују и користе као редукциона средства.

Велики недостатак свих пирометалуршких процеса рециклирања је чињеница да се литијум не може вратити. Тако је неопходна комбинација пиро- и хидрометалуршки процесних корака, као што је то случај са Umicore-ом. Међутим, Umicore процеси немају за циљ опоравак литијума што је главни недостатак.

Поред тога, неплеменити метали су претворени у шљаку и органски материјали попут угљеника се губе. Стога би у алтернативном конкурентном процесу рециклирања заснованом на пирометалуршким и хидрометалуршким процесним корацима било потребно такође размотрити одговарајући предтретман да би се опоравило што је више могуће компоненти батерије. Посебно је присутна све већа употреба технологије литијум-

јонске батерије у (хибридним) електричним возилима и стога постоји снажна растућа потражња за решењем рециклирања литијума.

3.3.3. Методе и материјали

У сарадњи са партнерима из индустријског пројекта Accurec Recycling GmbH (Mülheim a.d.R.) и UVR-FIA GmbH (Freiberg), преносне литијум-јонске батерије развијене су комбинацијом механичког предтретмана са хидро- и пиromеталуршким процесним корацима да се постигне пожељно висока ефикасност рециклирања. Фокус није само на опоравку кобалта, већ и на опоравку свих осталих компоненти батерија, посебно литијума [10].

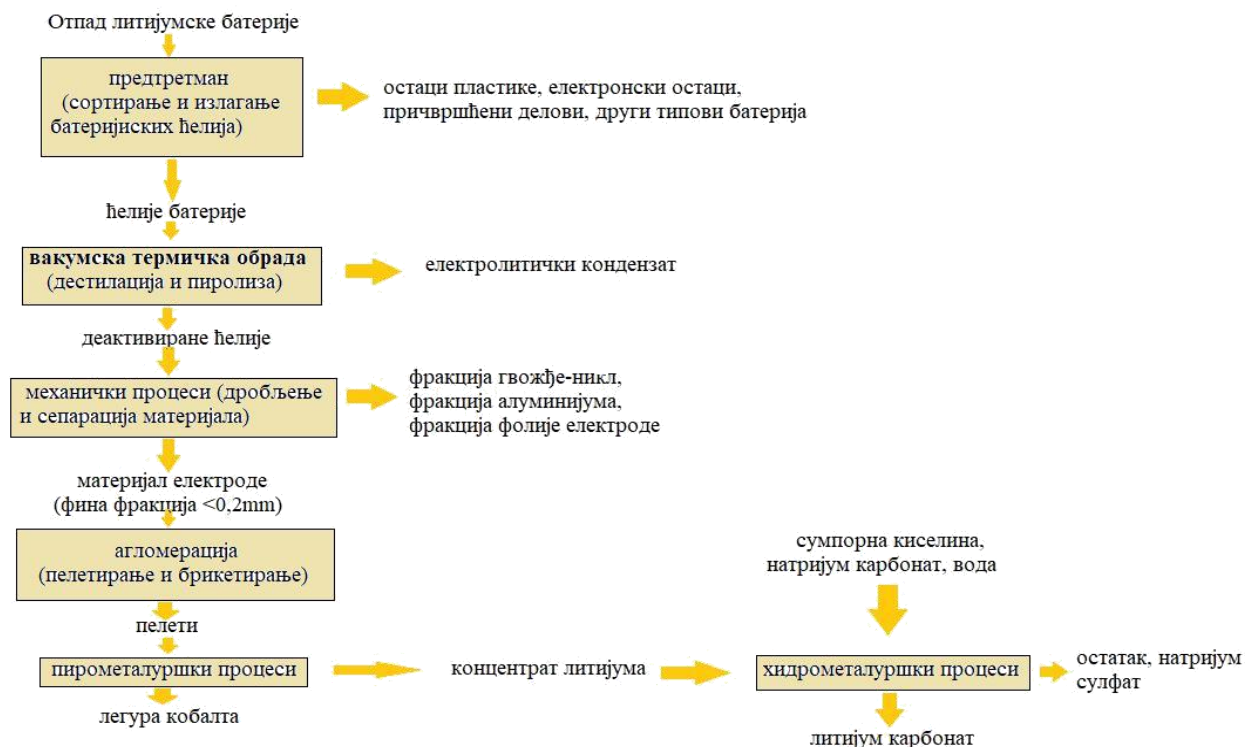
Поред карактеризације и процене свих генерисаних металних фракција материјала, главни фокус је развој пиromеталуршког процеса у електролучним пећима за карбо-редуктивно топљење fine фракције екстраховане из потрошене литијум-јонске батерије. Ова fine фракција садржи углавном кобалт и материјал електроде који садржи литијум. Обзиром да селективна пиromеталуршка обрада fine фракција за производњу легуре кобалта раније није тестирана, доказ о изводљивости је главни циљ. Прерада у електролучним пећима захтева процесну шљаку како би се губитак кобалта одржао на минимуму.

Помоћу термохемијског моделирања бирају се композиције шљаке које узимају у обзир процедуралне захтеве и оцењују се у лабораторијским испитивањима (5kg). Коначно, погодност композиције приоритетне троске верификована је у 16-часовној кампањи таљења у техничком мерилу (200kg).

Производи рециклаже из пиromеталуршког процеса су легура кобалта као и концентрати који садрже литијум. Даље се хидрометалуршки третирају да би се произвео чисти литијум карбонат. Остале фракције материјала настале у рециклирању су фракција гвожђе-никл, фракција алуминијума као и фракција која садржи алуминијум и бакарну электроду.

Помоћу критичног масеног баланса израчуната је ефикасност рециклирања, што мора бити у складу са законским минималним захтевима и, на крају, али не и најмање важно, са конкурентним индустријским процесима рециклаже. Коначно, економска ефикасност процеса показује да је исплативост у великој мери зависна од цене кобалта.

Дијаграм тока укупног процеса рециклирања приказан је на слици 14.



Слика 14. Дијаграм тока рециклирања [10]

3.3.4. Опис процеса и карактеризација фракција појединачног материјала

Обрађене су 3 различите шарже отпада литијум-јонских батерија. Две од њих су чист отпад производње са два различита садржаја мангана. Они се користе у лабораторијским тестовима. Трећи отпад представља мешавину отпадних литијум-јонских батерија без садржаја мангана. Током процеса, генерисане су различите фракције материјала које се карактеришу и оцењују. Током предтретмана литијум-јонске батерије се растављају и појединачне ћелије батерије су отворене. На тај начин настаје фракција материјала која садржи електронске делове и пластику. Сходно садржају бакра ова материјална фракција се може сматрати вредном секундарном сировином која се може даље прерађивати. Поновна продаја компанијама које су специјализоване у рециклирању бакра било би најбоље решење за даљу обраду [10].

Други процесни корак садржи пиролизу у пећи на температурама до 250°C. Ћелије батерије се безбедно деактивирају за даљу обраду и испарљиви органски електролит испарава и хвата се у низводном кондензатору. Предтретманом, као и термичком обрадом управља ACCUREC.

Главне компоненте кондензата су етил метил карбон (71 % масе) и етилен карбон (10 % масе). Са постављеним оптимизованим постројењем, одвојено прикупљање ових омпоненти се сматра могућим. То би значило опоравак електролита од око 80%.

У трећем кораку процеса, деактивирани хелије се безбедно ломе у другом млину и у дезинтегратору. После дробљења врши се класификација и сортирање помоћу вибрационог сита, магнетна сепарација у сепаратору бубња и раздвајање ваздуха у цик-цак класификатору. Створене фракције материјала су гвожђе-никл и алуминијумска фракција (оба из кућишта батерија), фракција фолије електроде и фина фракција која садржи материјал електроде.

Све три фракције материјала које садрже метал приказане су на слици 15.



Слика 15. Фракције материјала које садрже метал након дробљења и одвајања материјала (с лева на десно: фракција гвожђа-никла, фракција алуминијума, фракција фолије електроде).

Највреднија фракција материјала је фина фракција која садржи скоро сав кобалт и литијум у облику оксида метала као и графит, што је приказано на слици 16.



Слика 16. Фракција електроде

За боље руковање и пуњење у електролучну пећ фина фракција се агрегира у пелете коришћењем одређеног везивног средства. Пелети имају садржај кобалта од 30 % масе и садржај литијума од 3% масе због високог садржаја графита.

3.3.5. Експериментални поступак и резултати испитивања

Све шљаке се даље процењују у оквиру серије тестова у лабораторијској скали електричне пећи наизменичне струје коју покреће трансформатор за заваривање са секундарним струјама 120–700А и секундарним напоном од 24–44V.

Пирометалуршка обрада фракција електроде

Батерије се, као и у претходном процесу, након одговарајућег прикупљања, складиштења и превоза достављају у складиште овлашћеног рециклажног погона за литијум-јонске батерије. Први поступак је постављање батерија у складишно-манипулациони простор за прихватање прикупљених батерија где је обављено разврставање, превоз на бокс палетама, а потом истовар уз помоћ виљушара. Батерије су затим премештене на линију за аутоматско растављање компонената где су уситњене. Током уситњавања може доћи до запаљења литијума, стога се такве машине пројектују са посебним захтевима како би удовољиле захтевима заштите од пожара. Уситњени делови батерија се потом топе у пећи која се налази на осовини те се окреће заједно са одређеном врстом шљаке која пени средство које обично укључује кречњак, песак и шљаку.

Електролит и пластика који се налазе у пећи изгарају те тако отпуштају део енергије за топљење, док се племенити метали редукују у легуре бакра, кобалта, никла и гвожђа. Шљака садржи литијум, алуминијум, калцијум, гвожђе и манган који су били присутни у катоди. Рециклажа алуминијума или литијума од шљаке није још увек економичан и енергетски учинковит процес. За крај процеса потребно је прочишћавање помоћу плина како би се избегли било какви потенцијални токсични нуспродукти. Овакав процес се користи на батеријама на бази литијума које имају материјале попут кобалта и никла, док за новије врсте са манганом или литијум-диоксидом, наведени пирометалуршки процес није економски оправдан.

Шљаке се користе за топљење пелета електроде са нултим, ниским и високим садржајем мангана на температури од 1700 до 1750°C. У случају масе од 5,5 kg улазни садржај графита је претходно смањен у ротационој пећи. Примери створене легуре метала и шљаке приказани су на слици 17.

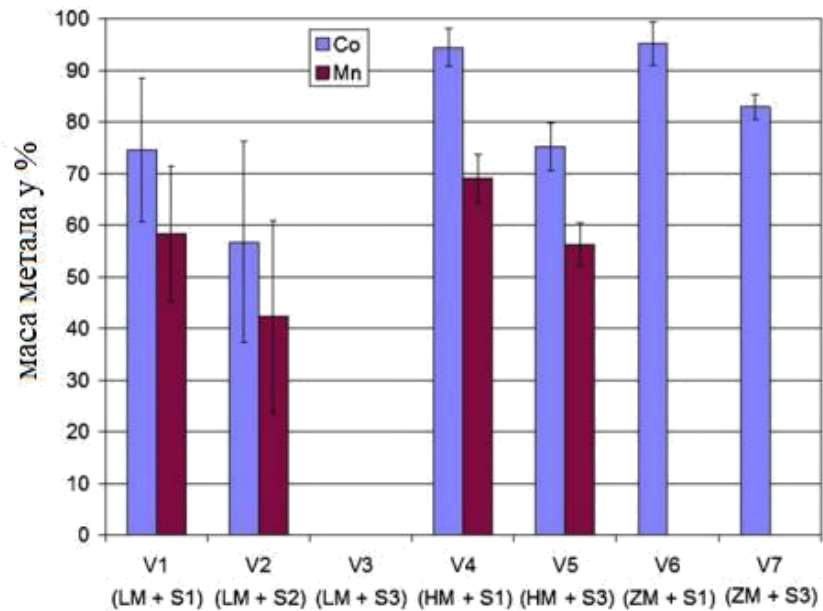


Слика 17. Метална легура (лево) и шљака (десно) произведени су у лабораторијским тестовима

Улазне и излазне масе низа тестова наведене су у табели 3, а количине метала добијене рециклажом су приказане на слици 18.

	Т (°C)	улаз(g) пелети	шљака	излаз(g) метал	шљака	очекивани аутпут
V1a	1760	3500 (LM)	1500 (S1)	1130	690	~1000
V1b	1750	3500 (LM)	1500 (S1)	1360	490	~1000
V2a	1750	3500 (LM)	1500 (S2)	1330	750	~1000
V2b	1740	3500 (LM)	1500 (S2)	680	700	~1000
V3a	-	3500 (LM)	1500 (S3)	-	-	~1000
V3b	-	3500 (LM)	1500 (S3)	-	-	~1000
V4a	1760	5500 (HM)	1500 (S1)	2450	730	~2110
V4b	1730	5500 (HM)	1500 (S1)	2660	850	~2110
V5a	1720	5500 (HM)	1500 (S3)	2060	1110	~2110
V5b	1700	5500 (HM)	1500 (S3)	2080	1640	~2110
V6a	1730	5500 (ZM)	1500 (S1)	2480	740	~1740
V6b	1760	5500 (ZM)	1500 (S1)	2540	670	~1740
V7a	1740	5500 (ZM)	1500 (S3)	1780	1430	~1740
V7b	1720	5500 (ZM)	1500 (S3)	1730	1580	~1740

Табела 3. Масе улаза и излаза при лабораторијском тестирању



Слика 18. Удео метала добијен рециклажом

Са графика се види да је најбољи принос кобалта и мангана се може постићи употребом шљаке S1 и S3, чије саставе можемо видети у табели 4.

шљака	I ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	T _m	густина	вискозност	електро проводљивост
	%				in °C	in g cm ⁻³	in g cm ⁻¹ s ⁻¹	in 1 Ω cm ⁻¹
S1	–	54.5	–	45.5	~1460	~2.8 ^a	<2 ^a	~0.5 ^b
S2	17.5	45.0	–	37.5	~1450	2.6 ^a	~5 ^a	~0.6 ^c
S3	50.0	45.0	5.0	–	~1350	~3.0 ^a	3 ^a	~0.9 ^b

Табела 4. Састав шљаке

Сви детаљи испитивања наведени су у табели 5. Количина легура метала, шљаке и остатака сагоревања у виду прашине приказана је на слици 19.

	пелети(kg)	шљака(kg)	остало(kg)	Т држања(°C)	Т пуњења(°C)	Т држања(h)	Електрична снага(W)
1	50	130	12	~1750	~4.0	~0.5	551
2	100	100	12	~1750	~3.5	~1.0	689
3	100	50	12	~1750	~2.5	~0.5	481
4	100	50	12	~1750	~2.5	~0.5	430
Σ	350	330	48	–	–	–	2151

Табела 5. Детаљи испитивања



Слика 19. Метална легура (лево), шљака (средина) и прашина (десно)

Хидрометалуршки процес при собној температури

Француска фирма „Resuryl“ је 2015. године почела са радом након што су њени оснивачи добили бројне награде за иновацију која се темељи на високоефективном рециклирању литијума из батерија, као и осталим врстама батерија уз што мање емисије CO_2 у околину [13].

Један од проблема који настаје у процесу рециклирања литијумских батерија је уситњавање ћелије због опасности од пожара, јер је литијум запаљив метал, а такође и плинови који се притом ослобађају су штетни. У овом процесу, батерије се уситњавају у аутоматизованој машини у којој се контролише смеша CO_2 и аргона јер су ова два плина тежа од угљеника и азота па се тим поступком спречава приступ ваздуха. Ротациони ножеви у машини имају у првом делу ниску брзину ротације која износи 11 обртаја по минути, а овај корак служи како би се смањило велико ударно оптерећење на батеријама, док се у другом делу брзина окретања повећава на 90 обртаја по минути како би се отпад довољно уситнио. Такође, угљен диоксид има реакцију са елементарним литијумом, те тако, стварајући литијумов карбонат, повећава заштиту од запаљења. Уситњена батеријска прашина дебљине 3mm или мање се затим транспортује вибрацијском траком где се одваја високо индукцијским магнетним сепаратором на 4 главне фракције:

- угљеник и металне оксиде,
- нерђајући челик (кућишта ћелија и батерија),
- обојене метале,
- папир и пластику.

Једино се угљеник и метални оксиди могу подвргнути накнадном процесу који почиње просејавањем на микронском ситиу, како би материјали попут кобалта и бакра били издвојени. Након тога следи процес одвајања у алакалном раствору што омогућава да метал и литијумов оксид буду ослобођени. Следи процес електролизе у ком раздвојене количине зависе од количине струје а резултат су метали високе чистоће, у овом случају кобалта и бакра. Рециклажа литијума започиње тако да алкални раствор има вредност већу од 12 рН. Литијум се добија у талогу литијумовог карбоната тако што се вредност

алкалног раствора снизи са почетних 13 на 9 или 8 рН након што је раствор подвргнут испирању воде која је засићена угљен-диоксидом и сушењу на 105°C.

Хидрометалуршки поврат литијума

Шљака и димна прашина (Слика 19) се даље обрађују хидрометалуршки да се добије садржај литијума. Због високог притиска паре и високог афинитета према кисеонику, литијум напушта пећ у форми оксидирања током процеса.

Димна прашина из испитне кампање у техничком мерилу има садржај литијума од 21% масе, док шљака има садржај литијума од 1,4% масе. Почевши са садржајем литијума од 3,9% масе у пелетима електроде, садржај литијума у димној прашини је више него 5 пута већи.

Циљ је опоравак литијума у облику чистог литијум карбоната, с обзиром да је са техничке тачке гледишта најважније литијумско једињење. Поред производње батерија, литијум карбонат се углавном користи у производњи стакла.

Различити методи испирања се тестирају са узорком маса од 50 g. Пре испирања, сви узорци шљаке се мељу до циљне величине честица од 95% мање од 100µm. Због величине честица димна прашина не мора да се меље и може се директно испирати. После испирања, чврста супстанца је филтрирана и затим испрана и анализирана да се одреди принос литијума. Лужење се може вршити хлороводоничном киселином, натријум-хидроксидом, калцијум карбонатом или сумпорном киселином.

Лужење сумпорном киселином доводи до највишег приноса литијума. Стога се даљи тестови испирања врше користећи различите количине сумпорне киселине, тако да се принос литијума може повећати чак и до 90%.

Коначно, читав процес тестиран је са димном прашином масе од 1kg. Генерише се литијум-карбонат са више од 99% чистоће масе. Спољна верификација произвођача стакла Schott AG (Mainz) показала је да је ова чистоћа чак довољно висока за производњу стакла специјалне намене [14].

3.4. Рециклажа акумулатора

До недавно су при пројектовању и конструисању производа доминирали захтеви везани за употребу и израду (технологичност) производа. Под притиском проблема збрињавања дотрајалих производа, произвођачи су приморани уважавати и захтеве рецикличности производа, односно прикладности производа рециклирању. Наиме, одлуке донешене у фази конструирања производа умногоме одређују прикладност поступцима рециклирања. Рециклирањем производа треба остварити прикладност прикупљања, растављања, чишћења, проверавања, разврставања дотрајалих делова и производа, где је рециклирање

материјала, погодност прикупљања, уситњавања, раздвајања. У оба случаја од важности остварити једноставно расклапање производа, тј. применити лакорастављиве спојеве.

Рециклирање оловних батерија обухвата 5 основних корака:

- Прикупљање: Батерије прикупљене са места за одлагање и сакупљање отпада односе се до објекта за рециклажу,
- Растављање: Након допремања до објекта за рециклажу, батерије се растављају помоћу млина (машина која разбија акумулатор на ситне делове),
- Сортирање: Изломљени делови пролазе кроз бачву, где се тешки метали и олово раздвајају од пластике,
- Просејавање: Полипропиленски комади се извлаче и течности се просеју како би остало само олово и тешки метали. Комади полипропилена се испирају и затим транспортују низводно како би се произвела нова кућишта батерија,
- Хидрометалуршки и пирометалуршки процеси: Ово су процеси који се користе за издвајање вредних метала и минерала из њихових руда. То су крајњи процеси који се користе у рециклирању батерија за издвајање олова и других тешких метала од остатка батерије након четвртог корака. Хидрометалургија је процес екстракције који користи водену хемију у процесу који је допуњен пирометалургијом која олакшава хемијске и физичке трансформације за добијање олова и других вредних метала. Процес укључује калцинацију, пржење, топљење и рафинацију како би се добио коначни производ.

Пластика (комади полипропилена) се оперу и осуше, а затим пошаљу на рециклирање пластике, где се прерађују и поново користе за производњу нових кућишта батерија. Могу се продавати и произвођачима пластичних производа као сировина. Материјали од олова се чисте и узимају кроз хидро-металуршке и пиро-металуршке процесе где се прођу калцинације, печење и таљење.

Добијено растопљено олово се затим пречишћава кроз водену хемијску обраду и чишћење да би се уклониле све нечистоће. Коначни производи се затим сипају у калупе за инготе и остављају да се охладе. Након хлађења, уклањају се из калупа и превозе до произвођача батерија где се поново користе за производњу нових оловних плоча и других компоненти батерије. Са старом батеријом се рукује на два начина:

Неутрализација киселине са индустријским базним једињењима која претварају киселину у воду. Вода се чисти, третира и тестира како би се осигурало да је у складу са стандардима за воду, након чега се испушта у јавни канализациони систем. Такође се може претворити у натријум сулфат. Натријум сулфат је бели прах без мириса који се користи за производњу детерџената за прање, текстила и стакла. Алтернативно, киселина се може поново користити за производњу нових производа за батерије кроз специјализовани процес рециклирања.

3.4.1. Хидросепарација

Овај поступак је високо аутоматизован, а различите фирме имају своја специфична решење за начин дробљења, хидросепаратор, сушење и транспорт продукта. Оловни акумулатори садрше две основне фракције:

- тешку (метално Pb, Pb-Sb легура, сулфати и оксиди),
- лаку (пластика, ебонит, полиетилен, полихлорвинил, фенолит, полипропилен и сл.).

Након дробљења акумулатора, ове две фракције се могу раздвојити у суспензији одређене густине (хидросепарација). При густини суспензије од 1800 kg/m^3 , раздвајају се лака и тешка фракција у хидроциклону. На овај начин се добијају три производа:

- Pb-Sb легура са 91-92 [%] Pb,
- оксидно-сулфатна паста и муљ са 62-68 [%] Pb,
- лака, неметална фракција.

Рециклажа оловних батерија подразумева следеће кораке:

- Ломљење батерија и сепарација делова;
- Десумпоризација система;
- Топљење олова;
- Контрола емисије гасова олова;
- Пречишћавање и легирање олова;
- Ливење олова;

3.4.2. Десумпоризација система

Садржај сумпорних једињења која се налазе у оловним акумулаторима представљају велику бригу у индустрији обраде олова и озбиљан проблем загађења околине. Још већу опасност представља то што се сумпорна једињења користе у операцијама топљења олова. Откривено је да хемикалија содијум-карбонат Na_2CO_3 има веома важну улогу као реактивни агенс у процесу десумпоризације која у великој мери утиче на концентрацију која је мања од 0,1 %, што је далеко мање од тренутне границе дозвољене концентрације дефинисане глобалним прописима за заштиту животне средине. Предности процеса десумпоризације:

- Не ствара се отпад приликом овог процеса,
- Овај процес смањује концентрацију сумпора на мање од 0.1%,

- Употреба Содијум-карбонаат као реактивног агенса је доста економичнија од других процеса десумпоризације,
- Процес је еколошки прихватљив и не загађује околину,
- Смањење од 8-10% употребе енергије услед смањење температуре топљења олова [14].

3.4.3. Топљење олова

Топљење олова се одвија у пећима при температуре од 900 до 1250 степени. Током овог процеса долази до стварања гасова који се морају одвести ван постројења. Један од нус продуката топљења олова је шљака која се скупља на врху отопљеног олова [15].

3.4.4. Контрола емисије гасова олова

Све индустрије обраде генеришу отпад. Количина генерисаног отпада и његов удар на животну средину зависи од много фактора укључујући ниво индустријског развоја, начин третирања отпада и постојећег стања локалног окружења и капацитета складиштења тог отпада. У току прераде олова може доћи до појаве следећих загађења:

- Једињења сумпора - садржај сумпора присутан у гасовима приликом третмана водом,
- оловна прашина или оловни пепео,
- Азотна једињења која се формирају приликом загревања пећи за топљење олова [15].

3.4.5. Пречишћавање и легирање олова

У процесу топљења олова долази до стварања нечистоћа. За процес одвајања нечистоћа је најбоља употреба ротационих пећи. У процесу топљења олова, сво олово се пресица у постројења за пречишћавање где се третманом хемикалијама може добити олово чистоће 99.97% [14].

3.4.6. Ливење олова

Ливење олова се обавља у машинама за ливење оловних ингота. Ова машина представља комбинацију покретне траке и калупа за ливење. Након завршетка процеса пречишћавања или легирања, истопљено олово се упумпава или улива у калупе. У калупима постоји низ канала кроз које тече вода или пролази ваздух чија је сврха хлађење олова. На излазу машине се обично налазе уређаји за аутоматско избијање ингота [3].

4. Примери рециклаже у свету

У свету је слабо развијена свест о појму рециклаже. Многољудне државе као што су Индија, Кина, као и Африка не примењују технологије рециклаже отпада, док је у Европи веома развијен систем рециклаже отпада, самим тим и батерија.

4.1. Постројење за рециклажу Boliden Bergsöe у Шведској

Сви сакупљени акумулатори се рециклирају у једином погону за рециклажу у Шведској, Boliden Bergsöe у месту Ландскрона. То је друга по величини ливница олова у региону Скандинавије и један од највећих рециклажних центара за оловне акумулаторе у Европи [16].

Сваке године, олово се рециклира из 4 милиона истрошених акумулаторских батерија и најмање 70% производног олова се поново употребљава у производњи батерија у Европи. Погони покушавају да минимизују штетан утицај на околину. Дobar пример овога је нова фабрика за сепарацију пластике која је почела са радом 2017. године, док се вишак топлоте настале процесом дистрибуира округу Ландскрона (на годишњем нивоу фабрика обезбеђује 2000 домова енергијом за грејање).

4.2. Engitec integrated CX System

Седиште компаније је у Италији а главни задатак је процес рециклаже оловних батерија, који не штети околини као ни здрављу радника.

Карактеристике CX система

„The Engitec integrated CX System“ за рециклирање олова данас је најиновативнији и доказани процес у свету за производњу меког олова и легура олова од *SLI* батерија и индустријских оловних батерија.

CX System је свуда препознат по врхунском рециклирању олова и једини процес који гарантује чисту обраду за батерије индустријског типа.

Секундарни произвођачи олова у свету инсталирали су „Engitec CX System“ као и агенције за заштиту животне средине САД, Канаде, Немачке, Аустрије, Француске, Швајцарске, Италије, Велике Британије, Шпаније, Словачке, Пољске и Саудијске Арабије, које су одобриле инсталацију *CX* објеката.

Engitec System данас обрађује више од 1 500 000t батерија годишње.

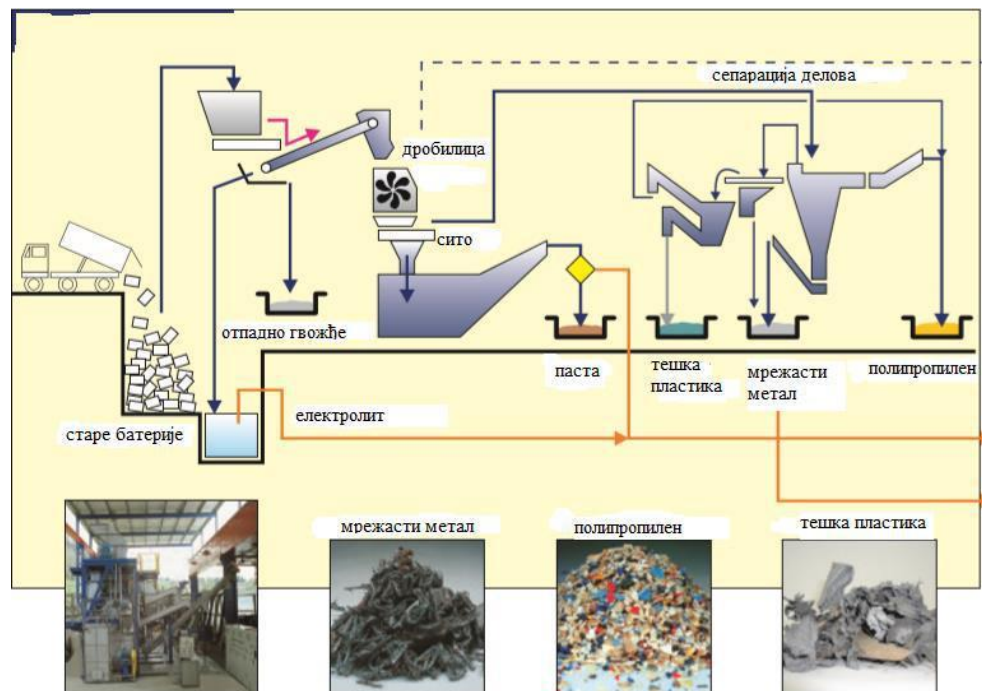


Слика 15. Engitec CX System

Квалитет производа

„CX System“ гарантује најбољу сепарацију компоненти батерије и квалитет продуката:

- Полипропилен високог квалитета због ниског садржаја олова,
- Висококвалитетни Na_2SO_4 кристали који се продају,
- Висококвалитетне решетке и стубови (метални садржај већи од 96%) топе се у рафинерији или кроз јединствену ротациону топионицу са великом уштедом реагенаса и горива,
- Производња сировог меког олова са ниским садржајем Sb (антимона),
- Рафинирано меко олово и оловне легуре чије карактеристике лако задовољавају спецификације произвођача батерија.



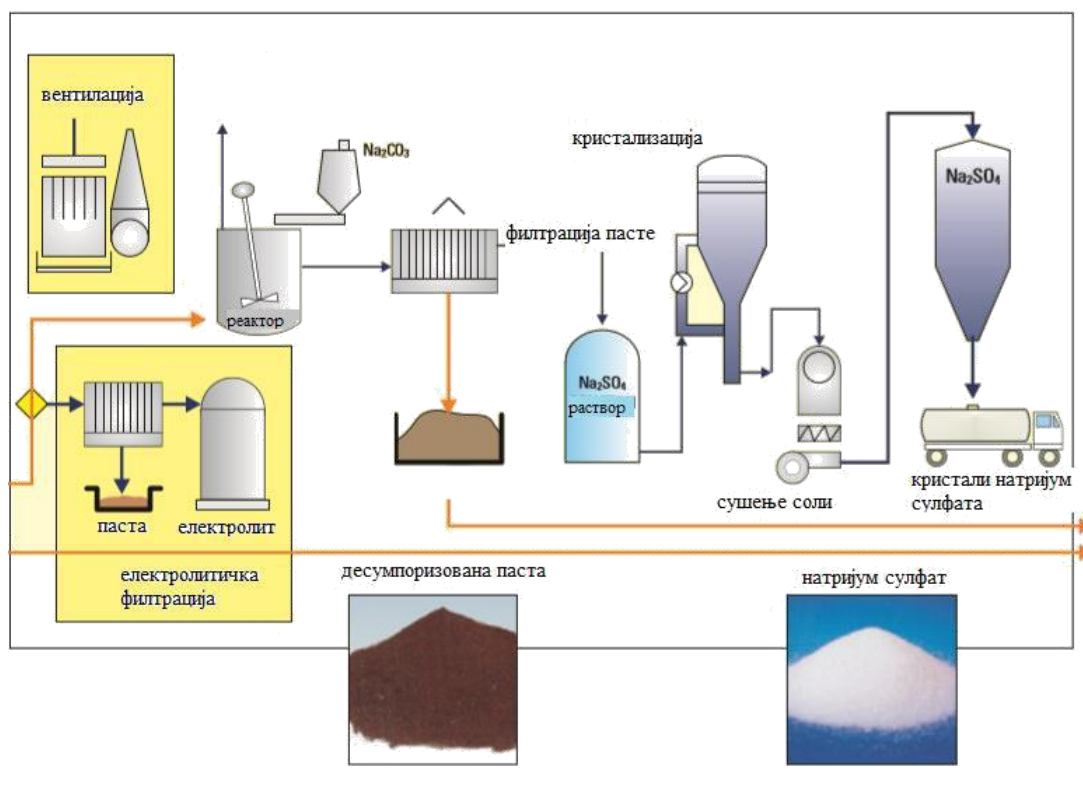
Слика 16. Основе рециклаже у Engitec-у

На слици 16 су приказане основе система рециклаже компаније *Engitec CX System*. Са слике се може видети процес рециклаже старих батерија, приликом чега долази до издвајања метала, полипропилена и тешке пластике.

На слици 17 приказано је типично постројење за рециклажу батерија са израженом пећи за топљење метала.



Слика 17. Изглед постројења за рециклажу



Слика 18. Десумпоризација система и производња натријум сулфата

Заштита животне околине и здравља на раду

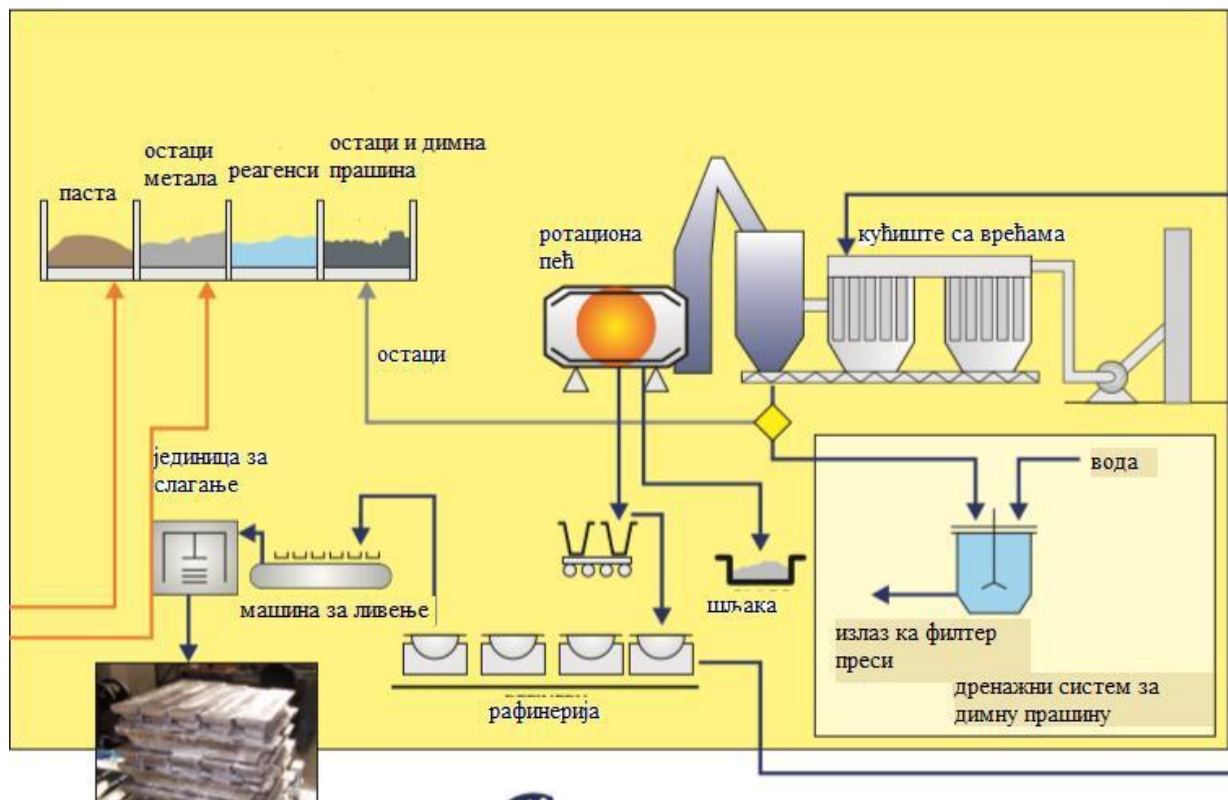
Усклађеност са најнапреднијим прописима за заштиту животне средине и здравља на раду:

- Из постројења се не испуштају течни отпаци,
- Веома низак развој SO_x у праху услед процеса десумпоризације (слика 18),
- Систем за потпуно уклањање прашине како би се смањила контаминација оловом на мање од $0,05 \text{ mg/m}^3$ на радном месту, што представља једну од примарних карактеристика *Engites* процеса који обезбеђује да се контролишу извори загађења процеса,
- Рециклирање остатака сагоревања у виду прашине: прашина која се хвата из врећа се повремено враћа у *CX* систем за поврат метала,
- Смањење чврстог отпада до најниже количине у поређењу са традиционалним системима.

Смањење трошкова на раду

- *CX* систем обезбеђује најефикаснији систем топлења услед интегрисаног процеса и зато што се пећи снабдевају јединственом десулфуризованом пастом која даје импресивно смањење трошкова производње,
- Ниски захтеви за гвожђем,

- Уштеда енергије (горива),
- Ефикасна редукција шљаке, чак три пута нижа,
- Доказана поузданост опреме (Engites дизајн) [17].



Слика 19. Јединица за топљење-пречишћавање и гасну филтрацију

4.3. Umicore из Белгије

Umicore је један од водећих тржишних лидера у напредним производима за пуњиве батерије, посебно од никла и кобалта[18].

Umicore има више од сто година искуства у металургији. Комбинацијом јединственог пирометалуршког третмана и врхунског хидро-металуршког процеса, рециклирају се све врсте пуњивих батерија које се налазе у преносним електронским уређајима (мобилни телефони, лаптопови, ...) и индустријске апликације (електрична возила) , хибридна возила ...). Постројења се налазе у Хобокену и Олену, у Белгији.

Umicore пирометалуршка фаза претвара коришћене батерије у металну легуру, без потенцијално опасног предтретмана. Технологија чишћења гаса гарантује да су сва органска једињења потпуно разграђена и да се не производе штетни диоксини или испарива органска једињења.

У даљем хидрометалуршком процесу, метали се раздвајају и коначно се претварају у активне катодне материјале за производњу нових пуњивих батерија.

Umicore је група за технологију материјала. Његове активности су усредсређене на четири области пословања: напредни материјали, производи и катализатори од племенитих метала, услуге племенитих метала и цинк. Свако пословно подручје је подељено на тржишно оријентисане пословне јединице.

Umicore је развио иновативну технологију рециклирања која омогућава обраду сложених материјала као што су литијум-јонске и никал-метал-хидридне батерије које се користе у преносној потрошачкој електроници и хибридним и електричним возилима.



Слика 20. Постројење за рециклажу Umicore

Такође се рециклира отпад из одговарајуће индустрије пуњивих батерија. УНТ технологија је кључни фактор који помера границе за рециклирање и поставља нови стандард у технологији за металуршке процесе рециклирања. УНТ технологија је дизајнирана за третирање великих количина различитих типова металних комплексних токова отпада и омогућава већи поврат метала у поређењу са постојећим процесима и генерише производе на бази метала. Поред тога, технологија минимизира потрошњу енергије и емисије CO₂ уз максимизирање поврата топлоте за производњу енергије.

4.3.1. Затворен круг рециклаже

Основна мисија компаније Umicore је трансформација метала у „материјале за бољи живот“. Пре неколико година, додат је концепт затварања петље: настоји се, где год је то могуће, развијати и имплементирати технологије које помажу да сви материјали које Umicore стави на тржиште могу бити рециклирани од стране Umicore-а и бити употребљени у новим апликацијама.

Umicore поседује највећу фабрику за рециклажу племенитих метала на свету из отпадне електричне и електронске опреме (WEEE) и управља важним објектима за рециклирање материјала који садрже цинк.

Umicore-ова опсежна технолошка експертиза у хидро и пирумталургији се користи за решавање проблема рециклаже уопштено.

Такође, Umicore развија и испоручује широку палету специјалних производа на бази метала за брзо растућу индустрију пуњивих батерија.

Комбинујући снажан фокус примене са присутношћу у металургији кобалта и никла, Umicore је постигао своју водећу позицију на светском нивоу. Umicore својим купцима може понудити иновативне и ценовно конкурентне производе.

4.3.2. Процес рециклаже

Umicore процес је посебно дизајниран да постигне високу ефикасност рециклирања за нове генерације пуњивих батерија. Процес се такође може користити за рециклирање других сложених материјала. Велике индустријске батерије, као што су батерије из хибридних и потпуно електричних аутомобила, прво се демонтирају на линији за демонтажу у Ханау (Немачка). Друга линија ће бити инсталирана у САД. Операције таљења се изводе у Хобокену (Белгија).

- Фракција метала: садржи све Ni, Co и друге вредне метале. Ови метали су даље рафинисани у постојећој фабрици у Олену (Белгија) и трансформисани у $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и LiMeO_2 (Me: Co, Ni, Mn) у погонима у Кини и Кореји односно Јапану. Ови производи су активни катодни материјали за батерије. На тај начин је заиста затворена петља „од батерије до батерије“.
- Процесом топљења такође настају фракције шљаке. Шљака из литијум-јонских батерија је потпуно инертна и неопасна и може се користити као грађевински материјал.
- Емисија гаса: инсталација за чишћење гаса осигурава да се не производе штетни диоксини или испарива органска једињења. Такође, сакупља сву могућу пренесену прашину. Флуор из електролита се сакупља у чишћењу гаса и може се повратити.

4.3.3. Хибридна електрична возила/електрична возила

Umicore обрађује било које литијум-Јонске и никл-метал-хидридне батерије, које су завршиле свој век трајања у хибридних и електричних возилима, без обзира на специфични хемијски састав ћелија. Све ово је усклађено са Европским регулативама везаним за рециклажу литијум-јонских батерија. Зависно од хемијског састава ћелија, рециклирање може генерисати позитивне резултате или ће бити подложно трошковима. Смештен у Белгији, Umicore функционише у индустријском опсегу процеса рециклаже који је еколошки прихватљив и елиминише потребу за опасним предтретманом.

Демонтажа батерије

Комплетни акумулаторски системи морају се раставити како би се ћелије батерије одвојиле од околног материјала као што су кућишта или електронске компоненте.



Слика 21. Постројење за демонтажу батерија

У складу са свим сигурносним стандардима за високонапонске системе, Umicore нуди услуге демонтаже у својим објектима у Ханау (Немачка) и Мактон (САД).

Umicore издаје сертификат о рециклирању, наводећи еколошки прихватљиву рециклажу литијум-Јонских или никл-метал-хидридних батерија, доказујући усклађеност са европским законодавством за рециклирање литијум-јонских батерија [18].

5. Законска регулатива

Одговарајућим европским правилницима регулирасано је управљање отпадним батеријама, односно створена је правна подлога за успостављање система сакупљања, обраде и високо ризичне рециклаже и контролисаног збрињавања након обраде и рециклирања отпадних батерија. Једно од правила правилног поступања са батеријама је: “Сви продавци батерија (акумулатора) дужни су омогућити купцима враћање отпадних батерија и акумулатора на место куповине.”

То значи да би свака продавница и сервис аутомобила имали законску обавезу да преузму истрошене батерије, односно акумулаторе од потрошача. Прикупљене отпадне батерије и/или акумулаторе продавци би потом предавали сакупљачима или директно рециклерима, који би их без накнаде уз одговарајућу потврду преузимали у року од 24 сата од позива. Скупљач отпадне батерије и акумулаторе предаје рециклерима на рециклажу или их извози о властитом трошку.

Батерије се потом топлински третирају, а из њих се издвајају различити метали чијим се поновним искоришћавањем смањује потреба за тражењем нових природних ресурса, као и количина новонасталог отпада. Сам процес рециклирања тече тако да се прво одбацују запаљиви делови као што је пластика. Након тога се огољене ћелије секу на комаде, а ти комади се загревају до тачке топљења метала. Део неметала испари, док се други део седиментује зависно од специфичне масе. Опасни кадмијум брзо испарује па је паре потребно хладити и скупљати. Добијени метали корсите се у разним гранама индустрије.

Цели систем темељи се на европском принципу “онечишћивач плаћа”, односно финансира се из накнаде за управљање отпадним батеријама и акумулаторима коју Фонду за заштиту околине и енергетску учинковитост плаћају сви увозници и произвођачи батерија (акумулатора). Од 26. септембра 2008. године, ЕУ директива о батеријама (2006/66/ЕС) прописује да се све преносиве батерије независно од електрохемијског састава морају засебно прикупљати и рециклирати (Европска WEEE директива (Waste electrical and electronic equipment – Отпадна електрична и електронска опрема – WEEE директива 2012/19/ЕУ)). Такође, све батерије, акумулатори и њихова амбалажа, који се продају у земљама ЕУ требају бити означени ознаком за одвојено прикупљање (прецртана канта за смеће). Циљ директиве јесте повећати рециклирање батерија и акумулатора како би се смањио њихов штетан утицај на околину

Закон о управљању истрошеним батеријама и акумулаторима у Србији

Батерије или акумулатори означавају сваки извор електричне енергије произведене директним претварањем хемијске енергије, а који могу да се састоји од једне или више примарних батеријских ћелија (које се не могу пунити), или једне или више секундарних батеријских ћелија (које се могу пунити), док су истрошене батерије или акумулатори они који се не могу поново користити и представљају отпад, а намењени су третману односно

рециклирању. Истрошене батерије и акумулатори се класификују као опасан отпад (најчешће индексни број 06 00 00, и то од 01 до 03 и 06 према Каталогу отпада).

У Републици Србији се годишње генерише око 27.000 t отпадних оловних акумулатора и комплетна количина се рециклира. Прецизни подаци о количинама генерисаних отпадних батерија не постоје. Истрошене батерије претежно завршавају на депонијама комуналног отпада. Не постоји организовани систем управљања истрошеним батеријама. На појединим локацијама присутна је контаминација земљишта киселином и отпадном пластиком, која потиче од нелегалне декомпозиције отпадних оловних акумулатора. Постоји постројење које врши организовано сакупљање и преузимање отпадних оловних акумулатора и давања услуга трећим лицима. Након преузимања, врши се њихова потпуна рециклажа. Укупни инсталисани капацитети су 25.000 t/god. У поступку верификације неопходне документације је још једно постројење чији ће капацитет такође бити око 25.000 t/god.

Батеријама и акумулаторима који садрже тешке метале је забрањен промет. Забрањено је одлагање на депоније и спаљивање истрошених батерија и акумулатора. Потребно је одредити места за сакупљање и подстицати потрошаче да одлажу истрошене батерије и акумулаторе, при чему су домаћинства дужна да истрошене батерије и акумулаторе сакупљају одвојено од комуналног и осталих врста отпада. Обавезно је увести означавање батерија и акумулатора коришћењем ознака које садрже упутства и упозорења за одвојено сакупљање, садржај тешких метала, могућност рециклирања или одлагања и др.

Забрањен је промет батерија и акумулатора који садрже више од 0,0005% масених живе, ако овим законом није друкчије одређено.

Изузетно, може бити дозвољен промет дугмастих батерија и батерија које се састоје од комбинација дугмастих батерија са садржајем не већим од 2% масених живе.

Забрањен је промет преносивих батерија и акумулатора, укључујући оне који су уграђени у уређаје, који садрже више од 0,002% масених кадмијума, осим оних које се користе у сигурносним и алармним системима, медицинској опреми или бежичним електричним алатима, ако законом није друкчије одређено.

Произвођач опреме са уграђеним батеријама и акумулаторима дужан је да обезбеди њихову уградњу у уређај тако да корисник после њихове употребе може лако да их одвоји.

Произвођач и увозник батерија и акумулатора, као и произвођач и увозник опреме са уграђеним батеријама и акумулаторима дужан је да их обележава користећи ознаке које садрже упутства и упозорења за одвојено сакупљање, садржај тешких метала, могућност рециклирања или одлагања и др.

Произвођач и увозник батерија и акумулатора дужан је да води и чува евиденцију о количини произведених или увезених производа.

Власник и/или други држалац истрошених батерија и акумулатора, осим домаћинстава, дужан је да их преда ради третмана лицу које за то има дозволу.

Лице које врши сакупљање, складиштење и третман истрошених батерија и акумулатора мора да има дозволу, да води и чува евиденцију о истрошеним батеријама и акумулаторима и о количини која је сакупљена, ускладиштена или третирана и податке о томе доставља Агенцији.

Министар ближе прописује садржину и изглед ознака на батеријама, дугмастим батеријама и акумулаторима према садржају опасних материја, начин и поступак управљања истрошеним батеријама и акумулаторима, као и уређајима са уграђеним батеријама и акумулаторима [19].

6. Рециклажа батерија и акумулатора у Србији

У Србији се годишње, према проценама стручњака, на тржиште пласира близу 800 тона батерија, док се у домаћинствима налази око 1.500 тона старих батерија које још увек нису збринуте на адекватан начин. У Србији се, кроз сакупљачку мрежу и рециклажу, збрињава око 98% старих акумулатора, али се највећи део батерија које користимо у домаћинствима баца са осталим смећем, без адекватног збрињавања. Главни проблем за правилно одлагање батерија представља непостојање сакупљачке мреже. Иако је Србија 2010. донела правилник о батеријама и акумулаторима, још није развијено организовано, системско прикупљање такозваних кућних батерија. Проблем представља и то што Србија нема центар за безбедно уништавање истрошених батерија, па се оне углавном извозе на третман у Италију или Словенију.

Стари оловни акумулатори са сумпорном киселином су један од најраспрострањенијих загађивача животне средине. У Србији постоје хиљаде тона старих, коришћених акумулатора у индустријским зонама, ауто-сервисима, гаражама итд, који се сакупљају и прерађују на неадекватан начин и који су сталан извор штетног зрачења а загађују тло, земљиште и водотокове.

Србија би могла да изгради центар чији би капацитет био довољан да се збрину све батерије из региона, што би донело уштеду и домаћој привреди која мора да плаћа третман батерија у иностранству. Све више батерија ће бити у оптицају у разним апаратима и уређајима у домаћинству, али и индустрији, пре свега због повећања животног стандарда и жеље за комодитетом.

Зато је битно успостављање система бесплатног прикупљања батерија, ради њиховог одговарајућег одлагања и каснијег процеса рециклирања, током којег се кроз сложене технолошке процесе, разни метали, попут олова, цинка, никла, мангана, кадмијума, кобалта пречишћавају и поново користе у производњи нових батерија.

Грађани Србије имају свест да је батерије, након што се истроше, потребно третирати на правилан начин, што је показала и акција у оквиру пројекта Очистимо Србију, када је пре неколико година у продавницама једног трговинског ланца за три месеца прикупљено 60 тона батерија.

Немачка компанија за дистрибуцију козметике и кућне хемије *DM* тренутно је једини трговински ланац у Србији који у свим својим објектима, њих 47, спроводи акцију прикупљања истрошених батерија.

Управа *DM*-а од 1. јуна 2012. спроводи акцију прикупљања истрошених батерија, како би подстакла грађане да старе батерије из домаћинства не бацају заједно са осталим отпадом, већ их на прописан начин одлажу у специјалне контејнере, након чега се адекватно збрињавају. Сличне акције прикупљања батерија у Србији, али спорадично и без континуитета, већ су спроводили или спроводе поједини трговински ланци, еколошка

удружења и образовне установе. На следећој слици приказано је место за одлагање истрошених батерија, које се налази у „Lidl“ маркету у Крагујевцу:



Слика 22. Место за прикупљање батерија у трговинском ланцу „Lidl“

Рециклажа батерија и акумулатора регулисана је Законом о управљању отпадом, као и Правилником о начину и поступку управљања истрошеним батеријама и акумулаторима.

У 2012. је на тржиште Србије, по подацима Министарства, пласирано нешто више од 7.933 тона акумулатора и батерија. У истом периоду произвођачи отпада су пријавили генерисали 1.570t, а 1.952t отпадних акумулатора и батерија је увезено за потребе третмана.

Дозволу Министарства за третман отпадних батерија и акумулатора добила су 33 предузећа, која су у току 2012. године прерадила 18.720t те врсте отпада.

У Србији се годишње употреби преко 50 милиона разних врста батерија. Просечно домаћинство употреби око 21 батерију годишње. Већи део истрошених батерија заврши на депонијама и сметлиштима као отпад са високим садржајем тешких метала од којих се по негативном утицају на здравље људи издвајају жива и кадмијум.

Организација система сакупљања и рециклаже батерија представља област коју треба великом брзином успоставити и развијати уз позитивна искуства других држава. Законодавство Републике Србије прописало је начин поступања са овим отпадом по угледу на директиве ЕУ, али за ефикасније спровођење и постизање циљева неопходно је прилагодити их условима у Србији.

Vamal Grupa

Предузеће " Vamal Grupa д.о.о." из Београда бави се продајом и сервисирањем акумулатора и батерија свих познатих светских и домаћих произвођача.

У склопу понуде налазе се акумулатори и батерије за:

- путничка возила,
- теретна возила,
- пољопривредне машине,
- виљушкаре,
- моторцикле,
- четвороточкаше,
- чамце, глисере, јахте...,
- возила на електрични погон,
- соларне системе,
- доставна возила,
- радне машине,
- инвалидска колица.

Поред поменутог програма акумулатора и батерија, у понуди овог предузећа је широк избор пуњача акумулатора за кућну и професионалну употребу, коректори напона, као и инвертори.

Предузеће Vamal grupa је овлашћени сервисер Varta и Proatomic акумулатора као и Tesla акумулатора. Амбиције предузећа су да обезбеди сву потребну помоћ и подршку како пре тако и после куповине акумулатора.

Предузеће "Vamal grupa" се труди да својим професионалним и одговорним пословањем постигне висок степен позитивног признања од свих својих добављача, дистрибутера и купаца.

У свом сервисном центру нуди услуге:

- дијагностику акумулатора,
- допуне акумулатора,
- дијагностику инсталације возила,
- монтажу и демонтажу акумулатора,
- замене киселине и поновно формирање акумулатора,
- формирање акумулатора за мотоцикле.

Рециклажа акумулатора у оквиру Vamal групе

Рециклажа акумулатора је активност која има за циљ да смањи број акумулатора које се одлажу као чврст комунални отпад. Акумулатори и батерије садрже низ тешких метала и отровних хемикалија, па њихово слободно одлагање може да изазове загађење земљишта, воде, животне околине.

Већина акумулатора може да се рециклира. Неке батерије се рециклирају лакше, неке теже али већина акумулатора може да се рециклира. Материјали који се добијају рециклажом се могу поново користити, па чак и у новим акумулаторима. У свету се охрабрује рециклажа акумулатора а не њихово одлагање као кућног отпада. У неким земљама се чак, око 97% олова из рециклираних акумулатора се поново искористи. Олово је изузетно отровно и на овај начин се спречавају будуће еколошке катастрофе. Уколико је реч о сребро-оксид акумулаторима они у себи садрже и малу количину живе које је такође штетна по природу. Жива из рециклаже се такође може поново користити.

Како би проширили свест о потреби заштите животне средине, данас, али и за будућност фирма "Vamal група д.о.о". врши прикупљање старих акумулатора и њихово одпремање на рециклажу. Акумулатори се прикупљају у прописане контејнере за одлагање старих акумулатора, који се затим упућују у постројења специјално опремљена за рециклажу акумулатора.

7. Прикупљање отпадних батерија у Крагујевцу и њихов даљи третман

У појединим продавницама широке потрошње се организују акције прикупљања или то спорадично раде неке локалне самоуправе. Најширу мрежу сакупљања истрошених батерија организује компанија “Delhaize” – у више од 70 малопродајних објеката “Maxi” и “Тетро” широм Србије се могу предати батерије. Само прошле године су прикупили 1,4 тоне истрошених батерија, које су предали оператеру опасног отпада “Е-рециклажи”, а нишка компанија је потом тај отпад извезла. Систем одвојеног сакупљања и рециклаже отпадних батерија није развијен у Србији. Пример позитивне праксе у одвојеном сакупљању у Крагујевцу су маркети „Рода центар“ и „Lidl“.

Пример могућег организованог прикупљања може бити прикупљање отпадних батерија на Факултету Инжењерских наука у Крагујевцу.

У ову сврху, а по угледу на многа предузећа било би формирано предузеће „recikLiraj“ са седиштем на Факултету инжењерских наука. Његова основна улога би била прикупљање истрошених батерија, селекција и даља дистрибуција ка рециклерима.

На следећој слици приказан је могућ лого предузећа:



Слика 23. Предлог лого-а фирме за рециклажу

У холовима Основних и Средњих школа и Универзитета у Крагујевцу било би извршено постављање специјалних контејнера за одлагање батерија чији је приказ дат на следећим сликама:



Слика 24. Канте за примарне и секундарне батерије

Производ је намењен као посуда за прикупљање истрошених батерија типа: AA, AAA, D, C, 4,5V, 9V, SR41/AG3, SR44/AG13 итд.

Идеална је за супермаркете, продавнице, тржне центре, факултете, школе итд.

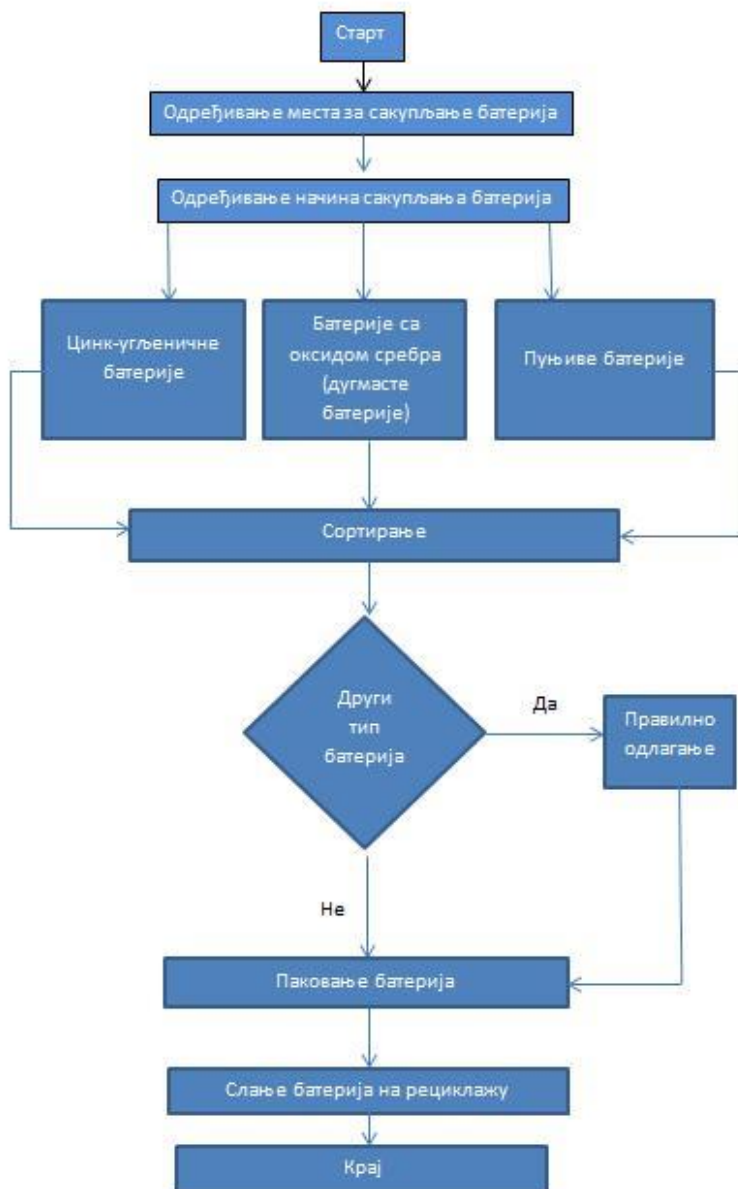
Тело и основа посуде израђени су од полимера који обезбеђују спречавање одливања садржаја из посуде. Поклопац је израђен од челика и заштићен од корозије. Систем за закључавање спречава контакт неовлашћених лица са садржајем посуде.

Тело посуде је цилиндричног облика и може послужити као простор за рекламирање.

Спецификације посуде:

- Укупна висина: 900 mm
- Радијус постоља: 360 mm
- Капацитет посуде: 20l
- Тежина посуде: 3,2 kg

На следећем алгоритму приказан је даљи третман прикупљених батерија:



8. Закључак

У оквиру овог рада истакнута је проблематика рециклаже различитих врста батерија, укључујући опис технологија за рециклажу са освртом на животну околину и здравље људи. Дати су европски примери рециклаже. Као пример рециклаже у Србији дата су и поједина предузећа која се баве рециклажом акумулатора јер за акумулаторе и индустријске батерије у Србији рециклажа постоји, међутим, нема постројења за рециклажу кућних батерија, али би оне могле да се сакупљају и извозе у рециклажне центре у ЕУ. Сакупљачка мрежа није развијена јер држава не даје подстицајна средства оператерима за сакупљање батерија.

Батерије и акумулатори, од индустријских до обичних, представљају посебне токове отпада, морају се посебно одлагати и не смеју се бацати на депоније нити спаљивати. Произвођачи и увозници ових производа, који после употребе постају опасан отпад, у обавези су да воде рачуна и о њиховом крајњем безбедном збрињавању. Батерије садрже опасне материје – олово, кадмијум и живу. Тешки метали имају далекосежне негативне ефекте по животну средину и здравље људи. Процесом распадања и разградње тешки метали одлазе у земљу али и у подземне воде, и потом у ланац исхране. Са друге стране, уколико се спале, тешки метали доспевају у ваздух у виду ситних честица а даље опет у земљиште и воде.

Читав процес усвајања и објављивања законске регулативе је подстакнут тежњом Републике Србије да се прикључи Европској унији. Међутим, често се заборавља један битан услов, а то је применљивост стране регулативе која се преузима (само преводи обично), без разматрања домаћих услова примене, тренутне ситуације и инфраструктурних услова, па све то доводи до проблема у примени законске регулативе.

Потребно је или омогућити оператерима опасног отпада услове за организовано сакупљање и извоз батерија или да у Србији буде отворено постројење за рециклажу батерија, јер батерије завршавају на депонијама и у природи, упркос томе што су претња животној средини и здрављу људи.

Најширу мрежу сакупљања истрошених батерија организује компанија “Делхаизе” – у више од 70 малопродајних објеката “Махи” и “Темпо” где се широм Србије могу предати батерије. Само прошле године су прикупили 1,4 тоне истрошених батерија, које су предали оператеру опасног отпада “Е-рециклажи”, а нишка компанија је потом тај отпад извезла.

На крају рада дат је предлог могућег решавања проблема рециклаже батерија у Крагујевцу, где би у холовима Основних и Средњих школа и Универзитета у Крагујевцу било планирано постављање канти за одлагање батерија, али обзиром да не постоји адекватно постројење за рециклажу, следећи корак би био извоз у земље ЕУ.

9. Литература

- [1] <http://www.baterijezaups.com/reciklazaprva.htm>, *приступљено 30.1.2019.*
- [2] <https://www.mpoweruk.com/recycling.htm>, *приступљено 30.1.2019.*
- [3] <http://www.svetbaterija.rs/o-baterijama-112>, *приступљено 30.01.2019.*
- [4] https://www.e-kanagawa.co.jp/en/m_p_p/index.html, *приступљено 30.1.2019.*
- [5] <https://www.imagenesmi.com/im%C3%A1genes/zinc-air-battery-45.html>, *приступљено 2.2.2019.*
- [6] https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_alkaline_mno.php?fbclid=IwAR0hpycrTfKlRm4gXOJH-f6yLLsMYNJHuUmEy8tpgHYpV5gKN0bYwcjVfY, *приступљено 5.2.2019.*
- [7] <https://www.rechargebatteries.org/knowledge-base/batteries/nickel-cadmium-cell-d/?fbclid=IwAR2EXbT8BaUAa7MgdaSRc7V1dTMGGhTZH1OwkKRmDZ00QzUcwD8wwsYUEQ>, *приступљено 5.2.2019*
- [8] https://www.researchgate.net/publication/245107576_Process_for_the_recycling_of_alkaline_and_zinc-carbon_spent_batteries, *приступљено 13.2.2019.*
- [9]] ZVEI – Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e. V, German Electrical and Electronic Manufacturers' Association: Press Release 75/2000, *приступљено 13.2.2019.*
- [10] R. Weyhe, ACCUREC Recycling GmbH: Final Report of the Research Project Recovery of Raw Materials from Li-ion Accumulators, Supported by the German Federal Ministry of Education and Research, Support Code 01RW0405, Mülheim a. d. R., 2008, *приступљено 13.2.2019.*
- [11] C. Pillot, Batteries 2009 – The International Power Supply Conference and Exhibition, Cannes, 30.09–02.10, 2009, *приступљено 13.2.2019.*
- [12] I. K. PARGETER, R. H. HANEWALD and D. E. DOMBROWSKI International Metals Reclamation Company, Inc. (INMETCO), P. O. BOX 720, Ellwood City, PA 16117, U.S.A, *приступљено 13.2.2019.*
- [13] F. Tedjar, J. C. Foudraz : Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium – ion secondary batteries, Париз, јул, 2015.

[14]] H. Heegn, M. Rutz, Aufbereitungstechnik 50 (9) (2009) 48–59, AT International (English Edition), 4 (2009) 66–72, *приступљено 3.6.2019.*

[15] <http://www.gravitaindia.com/lead-recycling-process/>, *приступљено 20.3.2019*

[16] <https://www.boliden.com/>, *приступљено 20.3.2019.*

[17] <http://www.engitec.com/>, *приступљено 20.3.2019.*

[18] <https://www.umicore.com/>, *приступљено 20.3.2019.*

[19] "Службени гласник РС", бр. 36/2009 и 88/2010- Закон о управљању отпадом, *приступљено 9.4.2019.*