



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

RECYKLACE BATERIOVÉ DRTĚ

BATTERY WASTE RECYCLING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jiyul Song

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. David Jecha, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav procesního inženýrství
Student: **Jiyul Song**
Studijní program: Základy strojního inženýrství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. David Jecha, Ph.D.**
Akademický rok: 2023/24

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Recyklace bateriové drtě

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Recyklace bateriové drtě je klíčovým prvkem udržitelného řešení pro nakládání s bateriovým odpadem a snižování negativního dopadu na životní prostředí. Staré baterie obsahují nebezpečné látky, jako jsou těžké kovy (např. olovo, kadmium, rtuť), které mohou znečišťovat půdu a vodu, pokud se dostanou na skládku. Recyklací se tyto látky odstraní a nebezpečí pro životní prostředí se minimalizuje. Baterie obsahují cenné suroviny, jako je kobalt, nikl, mangan a lithia. Recyklací lze tyto suroviny znovu získat a použít při výrobě nových baterií, což snižuje potřebu těžby nových surovin. Cílem této práce je popsat možnosti recyklace bateriové drtě a provést experimentální zkoušky sušení bateriové drtě.

Cíle bakalářské práce:

Prostudujte historii a vývoj akumulátorů, princip jejich funkce a materiály. Popište jednotlivé technologie využívané k recyklaci těchto akumulátorů. Seznamte se s legislativou recyklací baterií. Proveďte praktický test sušení bateriové drtě.

Seznam doporučené literatury:

CENEK, Miroslav. Akumulátory od principu k praxi. Praha: FCC PUBLIC, 2003. ISBN 80-86534-03-0.

Li-ion Batteries - Delivering a charge. American Physical Society [online], <http://www.physicscentral.com/explore/action/lithium.cfm>

WHITTINGHAM, M. Lithium Batteries and Cathode Materials. Chemical Reviews [online]. 2004, 104(10), 4271-4302, DOI:

10.1021/cr020731c. ISSN 0009-2665. Dostupné z:

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020731c>

SWAIN, Basudev. Recovery and recycling of lithium: A review. Separation and Purification Technology [online]. 2017, 172, 388-403. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.08.031. ISSN 13835866. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586616305652>

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na metody recyklace baterií a akumulátorů. Cílem práce bylo popsat možnosti recyklace bateriové drtě a provést experimentální zkoušku sušení bateriové drtě. V rámci práce byla provedena rešerše historie, principu fungování a klasifikace baterií a akumulátorů, která byla popsána v teoretické části. Dále byla popsána legislativa EU a ČR na téma recyklace elektroodpadu. Na závěr byl proveden praktický experiment zabývající se sušením bateriové drtě.

Klíčová slova

Bateriová drť, Li-ion, předzpracování, recyklace, legislativa

ABSTRACT

The bachelor's thesis focuses on methods for recycling batteries and rechargeable batteries. The thesis aimed to describe the possibilities for recycling battery waste and to conduct an experimental study on the drying of battery waste. The research included a review of the history, principles, and classification of batteries and accumulators, which are described in the theoretical section. Additionally, the thesis examined EU and Czech Republic legislation regarding electronic waste recycling. Finally, a practical experiment was conducted, focusing on the drying process of battery waste.

Key words

Battery waste, Li-ion, preprocessing, recycling, legislation

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

SONG, Jiyul. Recyklace bateriové drtě. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studeni/zav-prace/detail/157872>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství. Vedoucí práce David Jecha.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Recyklace bateriové drtě** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....
V Brně, dne 22. 5. 2024

Datum

Jiyul Song

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval Ing. Davidu Jechovi, Ph.D., za jeho cenné vedení a inspiraci během psaní této bakalářské práce. Dále bych chtěl vyjádřit upřímnou vděčnost své rodině a přátelům za jejich neustálou podporu a povzbuzení v průběhu mého studia.

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 Akumulátory, baterie a jejich recyklace	12
1.1 Historie a vývoj	12
1.2 Princip funkce.....	14
2 Klasifikace	16
2.1 Lithiové baterie.....	17
2.2 REDOX baterie	18
3 Recyklace bateriových drtí	21
3.1 Metody předzpracování recyklace.....	23
3.2 Metody recyklace	25
3.3 Srovnání recyklačních metod	27
4 Globální přístup k recyklaci bateriové drtě	29
4.1 Nařízení a směrnice České republiky	29
4.2 Nařízení a směrnice Evropské unie	30
4.3 Průzkum recyklace v zahraničí.....	31
5 Praktický test: Sušení bateriové drtě	32
5.1 Realizace experimentu.....	33
5.2 Výsledky experimentální zkoušky při teplotě 250 °C	34
5.3 Výsledky experimentální zkoušky při teplotě 200 °C	35
5.4 Vyhodnocení praktického testu	35
5.4.1 Ostatní sledované parametry	36
ZÁVĚR.....	37
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	39
SEZNAM OBRÁZKŮ	47
SEZNAM TABULEK.....	48

ÚVOD

V současnosti, kdy naše společnost neustále závisí na elektronických zařízeních a mobilních technologiích, představuje problematika recyklace baterií důležitou součást odpovědného a udržitelného nakládání s elektroodpadem. Recyklace baterií není pouze technickým procesem, nýbrž zároveň klíčovým prvkem v boji proti narůstajícímu množství odpadu a negativním dopadům na naši planetu. Baterie obsahují řadu materiálů, včetně těžkých kovů jako je rtuť, zinek, olovo, kadmium a chemikálie, které mohou být škodlivé pro životní prostředí, pokud nejsou řádně zpracovány. Biologicky nerozložitelné jsou především nedegradovatelné součásti baterií, které jsou navrženy tak, aby odolávaly právě těmto chemikáliím. Některé baterie obsahují vzácné kovy a suroviny, jako jsou kobalt, lithiové soli a další. Tyto materiály jsou důležité pro výrobu moderních lithium-iontových baterií, které jsou běžně používány v elektronice a elektrických vozidlech. V roce 2022 převýšila poptávka po lithiu nabídku, i přesto, že se od roku 2017 její výroba zvýšila o 180 %. Recyklací těchto materiálů lze snížit tlak na těžbu a zpracování nových surovin. V závislosti na druhu baterie může nesprávné zneškodnění vyvolat řadu negativních dopadů. Toxické látky se mohou uvolňovat a znečišťovat půdu, vzduch, zásoby vody a pronikat do potravních řetězců zvířat. V některých případech může špatně likvidovaná baterie i explodovat. Vzhledem k těmto potenciálním problémům by měla likvidace probíhat pouze ve specializovaných centrech pro nakládání s elektroodpady a v mnoha případech podléhat normám nebo předpisům týkajících se likvidace nebezpečných látek. Recyklace bateriové drtě se tak stává zásadním nástrojem k minimalizaci ekologických dopadů a ochraně biodiverzity. Většina zemí zavedla regulační mechanismy a recyklační programy, aby minimalizovaly negativní dopady baterií na životní prostředí. Technologie a postupy recyklace baterií se neustále vyvíjejí, a mnoho zemí aktivně pracuje na zlepšení svých recyklačních programů s ohledem na ochranu životního prostředí a snižování odpadů.

Cílem bakalářské práce je popsat možnosti recyklace bateriové drtě a provést experimentální zkoušku sušení bateriové drtě. Mezi dílčí cíle této práce patří vysvětlení problematiky baterií a akumulátorů a poskytnutí komplexního pohledu na možnosti, výzvy a perspektivy spojené s recyklací daného odpadu.

V teoretické části je představena historie a vývoj primárních a sekundárních baterií včetně jejich principu fungování. Dále se bakalářská práce zabývá klasifikací jednotlivých typů baterií podle jejich složení a detailněji se zaměřuje na lithium-iontové baterie a REDOX baterie, jelikož jim je přisuzován čím dál tím větší význam. Následně jsou rozebrány procesy předzpracování a metody recyklace bateriových drtí, které jsou následně srovnány. V závěru teoretické části je prozkoumán aktuální vývoj v této oblasti zaměřující se na řešení globálních přístupů k recyklaci bateriových drtí, příklady recyklačních programů v různých zemích a trendy v globálním měřítku. Detailněji jsou dále rozepsány nařízení a směrnice ČR a EU týkající se recyklace elektrického odpadu.

Praktická část se věnuje experimentální zkoušce jejíž náplní je sušení bateriové drtě. Náležitosti praktického testu, realizace laboratorního měření a zhodnocení praktických výsledků jsou popsány v poslední kapitole.

1 Akumulátory, baterie a jejich recyklace

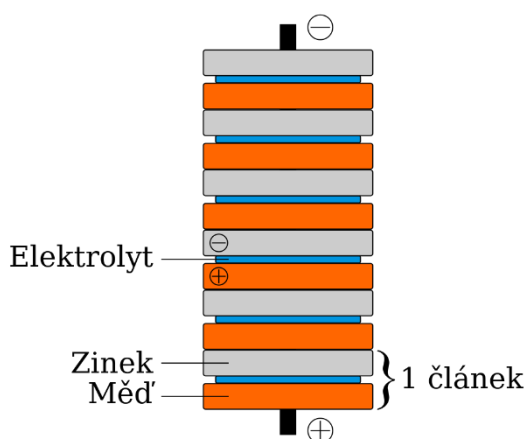
Galvanický článek je chemický zdroj energie umožňující přeměnu uvolněné energie při chemické reakci přímo na elektřinu. Baterie se skládá z jednoho nebo více těchto článků, které jsou spojeny sériově anebo paralelně, v závislosti na požadovaném výstupním napětí a kapacitě. [1] Výhoda baterií spočívá v široké škále velikostí, ve kterých mohou být vyráběny nebo sestavovány do balíčků, schopnosti okamžité dodávky elektrické energie, přenosnosti a možnosti výběru mezi jednorázovým nebo opakovaným použitím. Poslední zmíněná vlastnost poskytuje užitečný způsob klasifikace mnoha různých typů baterií do dvou širokých kategorií: primární baterie a sekundární baterie. [2] Energie uložená v primární baterii je pouze k jednomu použití. Elektrochemická reakce, která v ní probíhá, je nevratná. Chemické reakce, které produkují proud, mění chemické složky tak, že je nelze elektrickými prostředky vrátit zpět do původního stavu. [3]

Sekundární baterie neboli akumulátory jsou zařízení, která mají schopnost uchovávat energii a umožňují její opakované dobíjení elektrickým proudem. Tato schopnost vychází z vratné elektrochemické reakce, což znamená, že proces nabíjení a vybití může být opakován. To je klíčový rozdíl oproti bateriím, které mají omezenou životnost a po vybití se obvykle vyhazují. Akumulátory, tak představují udržitelnější a ekonomičtější možnost pro uchovávání elektrické energie.

1.1 Historie a vývoj

V současnosti je téměř univerzálně přijímáno tvrzení, že elektrochemická baterie nepochází z prvního století před naším letopočtem, jak bylo spekulováno při objevu tzv. „bagdádské baterie“, která byla připisována perské civilizaci [4]. V roce 1938 přezkoumával Wilhelm König, ředitel starožitností v Iráckém muzeu v Bagdádu, nálezy archeologických vykopávek, kde v roce 1936 byly odhaleny starověké pozůstatky při výstavbě bagdádské železniční trati. König objevil starověkou hliněnou nádobu, jejíž hrdlo bylo zapečetěno asfaltem, jež byla datována do doby 248 př. n. l. V roce 1940 byla tato nádoba označena za nejstarší známou baterii v historii. V ní byly nalezeny měděné destičky svíjené v ruličce v asfaltovém uzávěru. Po naplnění slabou kyselinou, jako je ocet nebo grepová šťáva, vykazovala „baterie“ napětí okolo 1 voltu. [5] Později se archeologové začali domnívat, že tyto objekty nebyly skutečně bateriemi, ale byly především využívány při náboženských obřadech [6].

V dnešní době je představení elektrochemického článku lidské společnosti připisováno italskému lékaři a fyzikovi Luigimu Galvanimu a italskému fyzikovi Alessandru Voltovi, jejichž práce pochází z 18. století. Objev vznikl v rámci sporu mezi těmito dvěma vědci. Galvani provedl experiment, kdy při pitvání žab upozoroval, že se noha žáby stáhne při dotyku se dvěma různými kovy. Toto zjištění vedlo Galvaniho k jeho chybnému přesvědčení, že živočichové mohou generovat elektřinu. Volta tvrdil opak a argumentoval svůj názor pomocí demonstrace výroby elektřiny jeho tzv. Voltovým sloupem, který vytvořil střídavým uspořádáním dvou různých kovů. Jak lze upozorovat na Obr. 1.1 Schéma Voltova sloupu, jednalo se o navrstvené zinkové a měděné disky oddělené plátky kůže namočené do roztoku chloridu sodného. Jev, který vypožoroval Galvani tedy správně vysvětlil Volta, že elektrické napětí vzniká mezi dvěma kovovými předměty (elektrodami), které jsou vodivě spojeny elektrolytem. [7] Oba objevy však nejsou zcela protichůdné, protože Galvaniho koncept lze spojovat s bio-energií a Voltův s ukládáním energie. Tato kontroverze a následné objevy položily základy pro porozumění elektrochemickým článkům a otevřely cestu k dalšímu vývoji baterií a energetického skladování. [4]



Obr. 1.1 Schéma Voltova sloupu [8]

Po Voltově zprávě začali výzkumníci konstruovat elektrochemické články s cílem výroby a ukládání elektrické energie. To umožnilo poprvé generování relativně velkých proudů při vysokých napětích, dostupných po značné časové období. Různé varianty Voltova sloupu byly široce využívány, i když tehdejší chybějící porozumění fungování těchto článků tlumilo pokrok. V současné době je obecně známo, že tyto články fungovaly na principu elektrochemické oxidace zinku a redukce přirozené oxidové vrstvy na stříbru. Pro dobíjení byly články demontovány a stříbrné elektrody vystaveny vzduchu, což je reoxidovalo. Tato fáze v historii baterií představuje klíčový okamžik, kdy se začaly formovat základy elektrochemických článků a baterií.

V roce 1836 vytvořil britský chemik John F. Daniell dvoukapalný článek, který používal amalgámový zinek jako zápornou elektrodu a měď jako kladnou elektrodu. Tato inovace ukázala, že rozvoj baterií pokračuje, přičemž Daniellův článek představoval další krok směrem k efektivnějšímu skladování elektrické energie. [9] V roce 1881 byl Daniellův článek využit na mezinárodní konferenci k formulaci tehdejší definice jednotky voltu.

Postupné vyčerpávání fosilních paliv motivovalo lidstvo ke zkoumání výkonných a neustále dostupných obnovitelných energetických zdrojů, s důrazem zejména na dobíjecí baterie. V roce 1859 vynalezl francouzský fyzik Gaston Planté olověný akumulátor. Jednalo se o první dobíjecí elektrickou baterii vhodnou pro komerční použití. [10]

V roce 1866 představil francouzský elektroinženýr Georges-Lionel Leclanché svou baterii, založenou na konceptu zinkové anody a směsi manganového oxidu a uhlíku jako kladné elektrody, ponořené v roztoku amonného chloridu. Leclancheův článek, často nazýván jako suchý článek, nachází aktuální využití v oblasti spotřebitelských primárních baterií, známých jako zinko-uhlíkové a alkalické články. [4][11]

Zinko-bromová redoxní baterie je nejstarším typem redoxních baterií. V roce 1879 podal na tuto technologii patent John Doyle, který byl méně známým současníkem Thomase A. Edisona. V 50. letech 19. století estonský chemik Walter Kangro jako první demonstroval flow baterie, které plně využívaly rozpuštěné ionty přechodných kovů. Následně v 80. letech vědci Rychcik a Skyllas-Kazacos provedli demonstraci výhod vanadových redoxních baterií. [12]

Od roku 1991 byly do provozu uvedeny lithium-iontové baterie, nacházející uplatnění zejména v elektrických vozidlech (EV) jako přenosná energetická zařízení. Mezi jejich výhody patří možnost přizpůsobení se různým tvarům a velikostem, vysoká energetická účinnost a hustota, bezemisní provoz, dlouhá životnost cyklů a cenová dostupnost jako úložiště energie. V roce 2019 byla udělena Johnovi B. Goodenoughovi Nobelova cena za chemii za práci na lithium-iontových bateriích. Technologie dobíjecích baterií představují milník pro moderní

společnost bez fosilních paliv. Tyto technologie zahrnují průlomové změny v oblasti ukládání energie, dopravy a elektroniky. [10]

V současné době je nejen automobilový průmysl, ale i různá odvětví elektroniky a domácích spotřebičů stále více závislá na dobíjecích bateriích jako životaschopném zdroji energie. Paralelně s tím probíhá neustálý vývoj nových materiálů a technologií pro vylepšení vlastností těchto baterií a zajištění jejich udržitelného a efektivního využívání v moderním životě. V roce 2021 se očekávalo, že celosvětová poptávka po bateriích vzroste do roku 2030 ze 185 GWh na 2000 GWh [13]. Nárůst by byl způsoben především elektrifikací dopravy. Avšak v současnosti se očekává, že do roku 2030 dojde k výraznějšímu nárůstu poptávky, a to na přibližně 4700 GWh. [14] Evropská unie by mohla tvořit okolo 17 % této poptávky [15].

1.2 Princip funkce

Baterie mají zásadní význam v každodenním životě, pohání elektronická zařízení a elektrická vozidla. Jsou nejlepší pro situace s přerušovaným nebo nízkým využitím energie. Od historie prvních baterií po současné technologické inovace bylo zkoumáno, jak baterie využívají elektrochemické procesy k ukládání a uvolňování energie. Porozumění těmto principům je klíčové pro trvalý pokrok v oblasti energetiky a rozvoje nových, efektivnějších energetických úložišť.

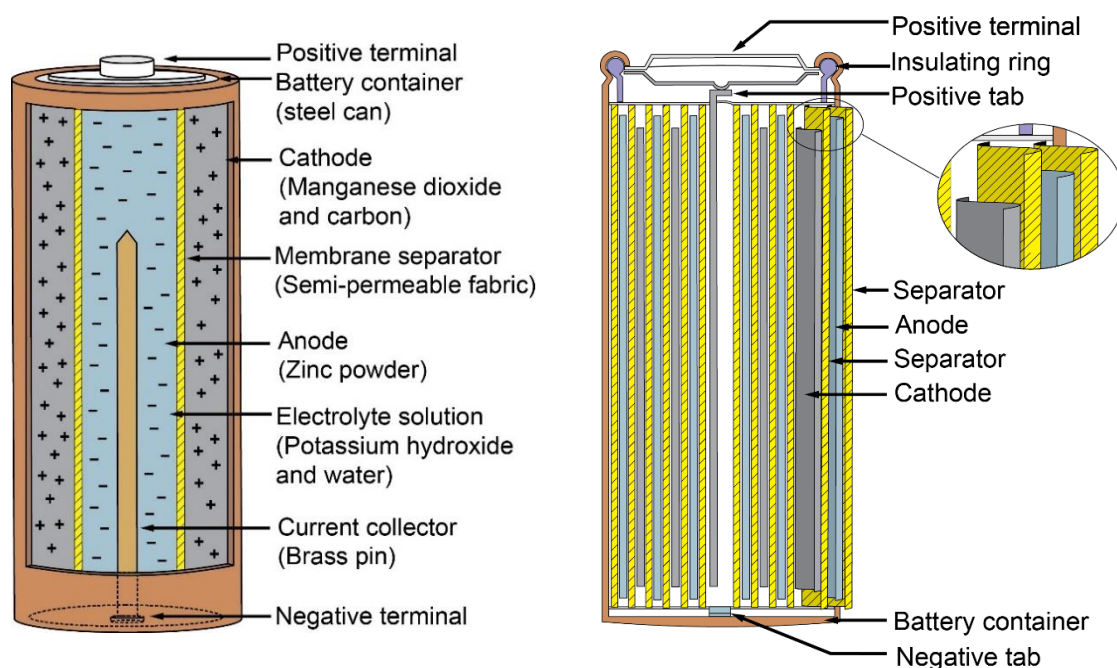
Na obr. 1.2 (vlevo) je znázorněna základní struktura primární baterie, která zahrnuje elektrody (anodu a katodu), elektrolyt, separátory a vnější obal. Hlavním rozdílem mezi různými typy baterií jsou materiály používané jako elektrody a elektrolyt, které určují specifické vlastnosti systémů a představují tak tři hlavní komponenty článku.

Baterie je naplněna chemikáliemi, které produkují elektrony. Chemické reakce, které produkují elektrony, se nazývají elektrochemické reakce. Všechny baterie mají negativní a pozitivní elektrodu, jež jsou odděleny prostředím nazývaným elektrolyt, který povoluje průchod iontů. [10] Vnitřní chemické procesy baterie zahrnují pohyb elektronů z jedné elektrody do druhé skrze vnější obvod. Tento tok elektronů vytváří elektrický proud, který lze využít k provádění práce. Pro udržení rovnováhy toku elektronů procházejí nabití ionty elektrolytem, který slouží jako iontový vodič a umožňuje přenos náboje ve formě iontů mezi anodou a katodou uvnitř článku. Běžně se jedná o kapalinu, jako je například voda nebo jiné rozpouštědlo, obsahující rozpuštěné soli, kyseliny nebo alkalické látky pro podporu iontové vodivosti. [1] Různé kombinace elektrod a elektrolytů generují rozdílné chemické reakce, což ovlivňuje fungování baterie, její schopnost uchovávat energii a stanovuje její výsledné napětí [6].

Negativní elektroda (anoda) je redukující nebo palivová elektroda, která uvolňuje elektrony do vnějšího obvodu a je oxidována během elektrochemické reakce. Naopak kladná elektroda (katoda) je oxidační elektroda, která přijímá elektrony z vnějšího obvodu a je redukována během elektrochemické reakce.

Separátor představuje klíčový prvek baterie. Jeho úkolem je oddělovat kladnou a zápornou elektrodu v baterii a zabránit tak jejich přímému kontaktu, který by mohl způsobit krátké spojení neboli elektrický zkrat. Tento separátor je navlhčen elektrolytem a funguje jako katalyzátor, umožňující rychlý transport iontových nosičů náboje, které jsou potřebné k uzavření obvodu během průchodu elektrického proudu v elektrochemickém článku. [16][17] Samotný separátor se přímo neúčastní chemických procesů baterie, avšak hraje klíčovou roli v zajištění její správné funkce a ovlivňuje tak kapacitu baterie, její výkon, cyklickou stabilitu a bezpečnost. V současné době jsou běžně používané komerční polyolefionové separátory (PP, PE) a separátory z netkaných materiálů. [10][17] Vnější obal může být vyroben z oceli, polymerů nebo také lepenky. Potenciálně nebezpečné složky baterií zahrnují rtuť, olovo, měď, zinek, kadmium, mangan, nikl a lithiové sloučeniny [18].

Na baterii se nachází dva terminály – kladný (+) a záporný (-). U rozsáhlých automobilových baterií jsou tyto terminály reprezentovány dvěma robustními olověnými sloupci. Tyto sloupce slouží jako terminály, zajišťující propojení baterie s elektrickým okruhem. Schéma dobíjecí baterie je znázorněno na obr. 1.2 (vpravo) pomocí lithium-iontové baterie. Elektrony se hromadí na záporném terminálu baterie. V případě, že se propojí záporný a kladný terminál drátem, elektrony začnou rychle proudit záporným terminálem směrem k terminálu kladnému. Tento elektronový tok vytváří elektrický obvod, avšak takový postup může způsobit rychlé vybití baterie. Tento jev bývá potenciálně nebezpečný, zejména u větších baterií. Standardní postup spočívá v připojení baterie k nějaké zátěži pomocí vodičů. Tato zátěž může mít podobu žárovky, motoru nebo elektronického obvodu (například rádia). Rychlost produkce elektronů chemickou reakcí, označovaná jako vnitřní odpor baterie, ovlivňuje množství elektronů, které mohou mezi terminály proudit. Elektrony se pohybují z baterie do drátu a musí putovat záporným směrem k pozitivnímu terminálu, aby mohla proběhnout chemická reakce. Tato skutečnost vysvětluje, proč může baterie i v případě jejího delšího nepoužívání stále mít dostatek energie. Pokud neexistují elektrony, které by tekly záporným směrem k pozitivnímu terminálu, chemická reakce se neuskuteční. Po připojení drátu se spustí reakce. Celkově lze konstatovat, že vnitřní odpor baterie řídí rychlost produkce elektronů, a tím i tok elektrické energie, která je následně využívána při připojení baterie k externímu obvodu. [19]



Obr. 1.2 Schéma primární (vlevo) a sekundární baterie (vpravo) [3]

2 Klasifikace

Existuje celá řada různých druhů baterií a akumulátorů, které se liší v základních technologiích, které je pohání. Baterie se často klasifikují podle jejich použití, jako je například baterie do mobilního telefonu či dálkového ovladače. Nicméně užitečnější je na baterie pohlížet z hlediska jejich složení, zejména pokud se jedná o téma recyklace. Mezi nejběžnější typy jednorázových baterií patří:

- zinko-uhlíkové,
- alkalické,
- zinko-chloridové,
- stříbro-oxidové,
- zinko-vzdušné články.

Cenově dostupné zinko-uhlíkové a alkalické baterie nacházejí časté využití ve spotřebičích s nižším až středním výkonem. Používají se jako zdroj do dálkových ovladačů, hraček, hodin, rádií a podobně. Mezi významné vlastnosti alkalických baterií patří jejich dlouhá životnost a stabilní výkon, což je dáno obsahem alkalického elektrolytu, jenž přispívá k jejich zvýšené energetické hustotě. Naopak zinko-uhlíkové baterie mají nižší energetickou hustotu a kratší životnost. Problémem u zinko-uhlíkových baterií je jejich prosakování. Ačkoli toto riziko bylo sníženo moderními výrobními metodami, zinkový obal baterie i elektrolyt způsobují ztenčení stěn, což umožňuje únik kyseliny. [3] Proces se může ještě zhoršit, pokud se baterie delší dobu nepoužívají. Výrobci proto doporučují, aby zinko-uhlíkové baterie byly z elektronických zařízení vyjmuty, když se zařízení nevyužívají. Tím lze minimalizovat riziko úniku a nežádoucích následků při provozu zařízení. Je také důležité zdůraznit, že obsahují rtuť, zinek, mangan a další těžké kovy, což těmto bateriím přisuzuje status speciálního odpadu vyžadující pečlivou likvidaci. [20] Tyto baterie obvykle rychle vyčerpávají svou energii a jsou následně vyhazovány. Moderní snahy o vývoj ekologicky šetrnějších baterií se snaží minimalizovat tyto problémy a zvýšit udržitelnost elektrochemických zdrojů energie.

Zinko-chloridová baterie je speciální modifikací zinko-uhlíkové baterie. Obsahuje vylepšený elektrolyt na bázi chloridu zinku. Významně se také osvědčuje při nízkých teplotách [21]. Nicméně alkalické baterie mají oproti zinko-chloridovým delší výdrž. Pro zařízení vyžadující vyšší nároky na spolehlivost jsou doporučovány stříbro-oxidové baterie, jež poskytují stabilní výkon a delší životnost. Využití nalézají především v lékařských přístrojích a ve specializovaných zařízeních jako jsou fotoaparáty anebo hodinky, kde jsou vyžadovány minimální rozměry a hmotnost. Avšak kvůli vysokým nákladům na stříbro je jejich použití obvykle omezeno na knoflíkové neboli mincové baterie, které jsou používány v drobných zařízeních, kde cena stříbra není zásadním nákladem při výrobě. [3] Po přibližně dvou letech svého životního cyklu se tyto baterie stávají odpadem, což vede k ekologickým problémům. Jako mincové baterie se také používají zinko-vzdušné baterie, které jsou díky svému vysokému poměru výkonu k hmotnosti a poměrně nízkým výrobním nákladům široce využívány v lékařských a telekomunikačních zařízeních. [22]

Nejnámější sekundární baterie se podle složení dělí na:

- lithium-iontové,
- redoxní,
- olověné,
- nikel-kadmiové (NiCd),
- nikel-metal hydridové baterie (NiMH).

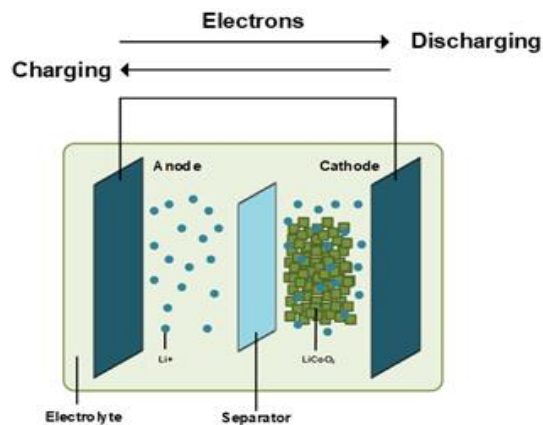
První dva zmíněné druhy budou rozebrány v následujících podkapitolách, jelikož se jedná o nejpoužívanější druhy baterií, přičemž využití redoxních baterií nabývá v současnosti na významu.

Některé baterie obsahují nebezpečné látky, které je třeba uchovávat mimo okolí. Například olovo v olověných akumulátorech a kadmium v nikl-kadmiových bateriích. Vzhledem k tomu, že používání baterií neustále roste, musí vývojáři a výrobci věnovat pozornost ekologickým otázkám souvisejícím s použitými materiály. V dnešní době je více než 80 % olova v nové olověné baterii recyklováno, a jedná se tak o jeden z neúspěšnějších recyklačních programů na světě. V roce 2023 bylo vyrobeno asi 1 000 000 tun sekundárního olova, kde téměř všechno sekundární olovo pocházelo z olověných baterií. [23] Použitím čisté technologie při recyklaci lze tuto nebezpečnou látku znovu bezpečně použít [9]. Olověný akumulátor se řadí mezi nejstarší druhy dobíjecích baterií. Často je využíván v dopravním průmyslu jako startovací baterie (SLI). NiCd baterie jež obsahují toxické kadmium byly už z velké většiny nahrazeny nikl-metal hydridovými bateriemi. Nicméně NiCd baterie se stále používají v elektrickém nářadí a rádiích. [3]

V současnosti jsou nejpoužívanější tužkové baterie velikosti AA a mikrotužkové články AAA, jež mohou být jednorázové anebo dobíjecí. Jejich poptávku na trhu ovlivňuje rostoucí popularita po přenosných elektronických zařízeních a používání bezdrátových aparátů. Mnoho společností se snaží motivovat k upřednostňování používání dobíjecích baterií. Například švédská nábytkářská firma IKEA oznámila v roce 2020 odstranění jednorázových alkalických baterií ze své nabídky produktů, kterých ročně prodala okolo 300 milionů kusů [24]. Ročně se celosvětově vyrobí více než 10 miliard jednotlivých baterií, z nichž většina končí na skládkách. Odhaduje se, že 80 % zaujímají alkalické baterie, z nichž polovinu tvoří právě baterie velikosti AA [25]. Často se používají také devíti voltové baterie (9V), které nachází uplatnění u přístrojů vyžadující k provozu vyšší napětí. Mezi výjimečně využívané patří baterie označované jako malý monočlánek (C) a velký monočlánek (D). Vyrábí se v různých chemických složeních jednorázového i dobíjecího typu. Obvykle se používají v rozměrnějších zařízeních, kde je potřeba vyšších nároků na odběr proudu. Ojedinele se také používají ploché baterie, které dosahují napětí 4,5 V. Vyrábí se ale pouze v jednorázové nedobíjecí variantě. S ohledem na zmenšování elektrotechnických zařízení byly vyvinuty tzv. knoflíkové baterie. Tyto napájecí články jsou většinou lithiové a dosahují napětí 3 V anebo vyšší.

2.1 Lithiové baterie

Lithiové baterie a především lithium-iontové baterie (Li-ion, LIB) dominují současnému trhu přenosných elektronických zařízení a elektrických vozidel, kvůli své vysoké hustotě energie a nízké hmotnosti. Principem je, že když se LIB nabíjí, kladné ionty lithia proudí z katody do anody a současně elektrony proudí externě od katody k anodě, jako je to zobrazeno na obr. 2.1. V průběhu vybíjení baterie proudí elektrony opačným směrem. [26] Tato technologie nabízí výhody, jako je rychlé nabíjení, dlouhá životnost a široké použití v mobilních zařízeních a elektromobilech. Přichází však také s výzvami souvisejícími s bezpečností, recyklací a omezenou životností, které jsou zásadní pro budoucí vývoj této technologie. Li-ion baterie se dělí na různé typy např. LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 a další. Rozdíl je především v použitých materiálech, jež ovlivňují technické parametry a vliv na využití baterií.



Obr. 2.1 Princip fungování Li-ion baterie [26]

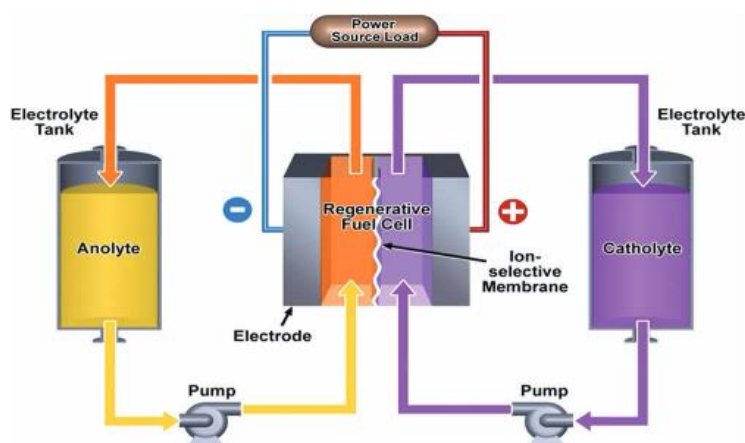
Lithium polymerová baterie (Li-pol) využívá oproti lithium-iontové baterii polymerový elektrolyt. Mezi výhody patří flexibilita designu, jelikož baterie obsahuje vrstvu polymerového elektrolytu. Li-pol také nabízí lepší výkon, než je u Li-ion baterií. [27] Tab. 2.1 shrnuje materiály obsažené v lithium-iontových bateriích, které byly odděleny při demontáži prototypových baterií a hybridních vozidel:

Tab. 2.1 Materiálová bilance Li-ion baterií [28]

Materiály	Hmotnost (kg)	Relativní četnost (%)
Elektrolyt	80,0	32,0
Plast	26,0	10,4
Ocel	75,0	30,0
Měď	7,0	2,8
Hliník	21,0	8,4
Elastomer	3,6	1,4
Elektronické komponenty	2,3	0,9
Kompozitní materiály	35,1	14,0
Celkem	250	100

2.2 REDOX baterie

REDOX baterie, známé také jako redoxní průtokové baterie (RFB) jsou palivové články s rekuperací energie. Jejich technologie totiž zahrnuje externí palivo a okysličovadlo ve formě dvou rozpustných redoxních párů. Tyto redoxní páry poté reagují na inertních elektrodách oddělených iontovou výměnnou membránou v elektrochemickém článku, což vytváří elektrickou energii pomocí oxidačních a redukčních reakcí. RFB se odlišují od palivových článků tím, že elektrochemické reakce jsou reverzibilní. [29] Elektrolyty proudící skrz katodu a anodu jsou často různé a jsou označovány jako anolyt a katolyt. Tyto elektrolyty jsou umístěny v oddělených nádržích a jsou čerpány do stejného zásobníku, kde se mezi nimi nachází výměnná membrána (viz obr. 2.2). Jediný provozní mechanismus RFB vyžaduje několik funkcí. První funkcí je schopnost ukládat velké množství energie. Kvůli flexibilnímu designu lze redoxní baterie dimenzovat pro široké spektrum výkonu a skladování energie. Redoxní baterie mají výhodu v akumulaci energie a externích elektrických vlastnostech. Na rozdíl od jiných bateriových systémů se výkon a skladovaná energie neslučují. Velikost nádrží s elektrolytem ovlivňuje kapacitu elektrického systému, zatímco velikost zásobníku určuje kapacitu výroby energie systému. [30]



Obr. 2.2 Princip fungování redoxní baterie [30]

Existuje několik typů Redox baterií, z nichž každý má své vlastní charakteristiky a vhodnost pro různé aplikace. Jejich odlišnost spočívá v různých druzích elektrolytu, podle kterého mohou být klasifikovány. Mezi nejznámější patří:

- vanadiové (VRFB),
- zinko-bromové (ZBFB).

VRFB představují alternativní možnost pro úložiště energie vyrobené z obnovitelných zdrojů. Energie je ukládána jako elektrochemická energie založená na elektrochemické redoxní reakci. Iontově výměnná membrána je klíčovou součástí baterie, která je permeabilní pro vodíkové kationty v membránách s kationtovou výměnou a pro bisulfátové anionty v membránách s aniontovou výměnou. Tyto ionty přenášejí náboj z elektrody na opačnou elektrodu. VRFB se skládá ze dvou vanadiových elektrolytů, kde katolyt obsahuje V^{3+}/V^{2+} a anolyt V^{5+}/V^{4+} . [31] Vanad je vhodnou volbou jako chemický prvek pro tyto baterie, protože ve vodném roztoku může existovat v mnoha různých oxidačních stavech. Použitím vanadu v obou nádržích se VRFB vyhýbají problémům s rekontaminací, které ovlivňují jiné redoxní průtokové baterie (RFB). Na rozdíl od LIB nejsou VRFB běžnou volbou pro dobíjecí baterie, které se často používají ve spotřebitelských a menších aplikacích. Pro velké aplikace jsou však baterie VRFB výhodnější než baterie Li-ion díky snadnější škálovatelnosti, delší životnosti, schopnosti nepřetržitého provozu po dobu nejméně 20 let a lepší bezpečnosti z důvodu minimální hořlavosti. [32] V porovnání s olověnými nebo lithiovými bateriemi mají v současné době VRFB vyšší náklady [33]. Materiálové složení VRFB je znázorněno v tab. 2.2, přičemž nejvíce je zastoupen elektrolyt.

Tab. 2.2 Materiálová bilance VRFB [34]

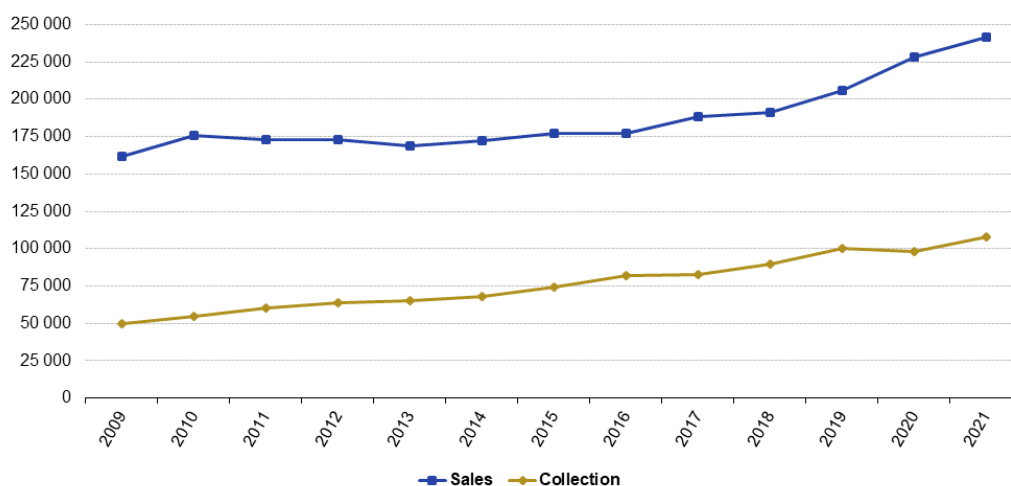
Materiály	Relativní četnost (%)
Elektrolyt	88,3
Plast	1,4
Ocel	0,7
Měď	0,6
PVC	3,2
Hliník	3,8
Elastomer	0,7
Ostatní	1,3
Celkem	100

Zinko-bromová Redox flow baterie (ZBFB) je považována za jednoho z nejlepších kandidátů na skladování energie ve velkém měřítku, vzhledem ke své vysoké energetické účinnosti a nízkým nákladům. Avšak kvůli vysokému vnitřnímu odporu grafitových nebo uhlíkových plátěných elektrod a špatnému elektrokatalytickému výkonu mohou konvenční ZBFB pracovat pouze při nízké úrovni proudu, což omezuje jejich použití. Během nabíjecího období jsou ionty zinku v kladném elektrolytu oxidovány a ztrácejí elektrony. Současně jsou ionty zinku v záporném elektrolytu redukovány a získávají elektrony. [35] Elektrony putují z kladného na záporný pól článku pomocí vnějšího elektrického obvodu. Při nabíjení je nutné přiložit napětí, které pohání elektrony přes obvod. Elektrická energie, kterou do článku vložíme, se přemění na chemickou potenciální energii uloženou v nádržích, čímž dojde k oxidačním a redukčním reakcím. ZBFB má vysokou energetickou účinnost, takže dokáže ukládat a uvolňovat velké množství energie. Další výhodou této baterie jsou nízké náklady na získání bromu a zinku. [36] Flexibilita velikosti umožňuje přizpůsobit se různým energetickým požadavkům a aplikacím, čímž se stává ideálním řešením pro širokou škálu zařízení od malých spotřebičů až po velká úložiště energie [37]. Brom sám o sobě není nebezpečný, ale v kombinaci s jinými látkami může způsobit poškození některých součástí baterie.

3 Recyklace bateriových drtí

Extrakce a rafinace surovin, spolu s výrobou elektrochemických článků, mohou mít závažné dopady na životní prostředí, jako je degradace půdy, ztráta biodiverzity, vznik nebezpečného odpadu a znečištění vody, půdy a vzduchu. Průmysl zabývající se recyklací baterií na konci životnosti (end-of-life, EoL) řeší výzvy spojené s bezpečností pomocí různých opatření. Patří zde omezení rizika tepelného přehřátí baterií, prevence požáru při zpracování bateriové drtě nebo monitorování emisí toxických plynů z poškozených baterií. [38] Nesprávná nebo nelegální likvidace baterií může způsobit vážné toxické znečištění, což představuje problém v současném dodavatelském řetězci olovených akumulátorů.

Z obr. 3.1 je patrné, že v roce 2021 byla v Evropské unii (EU) shromážděna k recyklaci téměř polovina (45 %) z prodaných baterií a akumulátorů. Mezi lety 2009 a 2021 se množství shromážděných baterií zdvojnásobilo. V roce 2021 bylo na trhu EU prodáno 242 000 tun baterií, zatímco pro recyklaci bylo shromážděno 108 000 tun použitých baterií [39]. V České republice se ročně prodá až 150 miliónů baterií, přičemž jen třetina z nich skončí ekologickou likvidací [40].



Obr. 3.1 Vývoj prodeje a sběru baterií a akumulátorů v EU mezi lety 2009–2021 (v tunách)[39]

Recyklací baterií lze získat užitečné suroviny, jež se dají nekonečně recyklovat. Ze 100 kg baterií lze recyklací získat zpět 74 kg kovových materiálů [41]. Materiály využívané při výrobě baterií jsou zpravidla neobnovitelného charakteru, a proto je vhodné upřednostňovat jejich opakované využití před odkládáním na skládku. Procesy recyklace těchto materiálů jsou sice energeticky náročné, nicméně mají nižší environmentální dopad v porovnání s těžbou těchto surovin. Vzhledem k tomu, že materiály z baterií nemohou být zcela získány zpět, musí být malá část materiálu stále získána z trhu. Podle evropského aktu o kritických surovinách spadá do seznamu konkrétních strategických surovin¹ například hliník, kobalt, lithium, nikl, měď, mangan, přírodní grafit a další. [42]

¹ Jedná se o materiály s komplexními výrobními požadavky, u nichž se očekává exponenciální růst poptávky v nadcházejících letech, a u kterých existuje velké riziko narušení dodávek. Tyto suroviny mají mimořádný hospodářský význam pro EU. Celkem bylo označeno 17 ze 34 kritických surovin jako strategické suroviny [42].

V současnosti se za nejdražší materiál při výrobě LIB považuje kobalt, jehož hodnota se v roce 2024 pohybovala v průměru okolo 30 000 \$ za tunu. S ohledem na vysokou cenu kobaltu je recyklace materiálu z baterií ekonomicky výhodná a žádoucí. Kobalt je převážně obsažen v katodě Li-ion baterií. Kobaltu se na výrobu baterií spotřebovává až 25 % z celosvětové produkce. [43] Až 59 % kobaltu využívaného v LIB pochází z těžby v Kongu, kde roste riziko v dodavatelském řetězci v důsledku regionálních konfliktů [38].

Z tab. 3.1 dále vyplývá, že mezi další nákladné kovy patří nikl, lithium a měď. V listopadu roku 2022 patřilo lithium k nejdražší složce, kdy se jeho cena vyšplhala na rekordních 81 360 \$ za tunu z důvodu snižující se nabídky lithia na trhu. Od té doby došlo k výraznému poklesu ceny lithia, jehož příčinou je především zpomalení růstu prodeje elektrických vozidel v Číně. To je spojeno s celkovým zpomalením čínské ekonomiky. [44] Je uvedeno, že až 80 % lithia z celkové produkce je použito při výrobě Li-ion baterií. Tento fakt potvrzuje rostoucí význam Li-ion baterií v současném průmyslu a zároveň zdůrazňuje potřebu efektivního řízení a udržitelného využívání těchto vzácných surovin. [43][45] Hlavním centrem těžby lithia je oblast Salar de Atacama v Chile. V tomto regionu je až 65 % vody spotřebováno na těžební aktivity, což nutí místní farmáře dovážet vodu z jiných oblastí. Na získání tuny lithia je zapotřebí 1 900 tun vody, která je spotřebována vypařováním. Sekundární výroba by v kontrastu vyžadovala pouhých 28 tun Li-ion baterií (přibližně 256 použitých Li-ion baterií z elektrických vozidel). [46] Pokud bude možné z vyřazených LIB získat více materiálů ve formě co nejbližší použitelné, může být celkový dopad produkce Li-ion baterií významně snížen.

Nicméně získávání cenných materiálů z těchto baterií je obtížné, a tudíž je recyklace méně atraktivní. Společnosti zaměřující se na tento typ recyklace jsou závislé na dotačních programech, aby byl tento průmysl profitabilní. Recyklační průmysl je ve srovnání s rozsáhlým průmyslem baterií malý, a dodnes je možné recyklovat pouze olověné akumulátory ziskově. [47]

Tab. 3.1 Seznam materiálových nákladů v USD za tunu k roku 2024 [48]

Kov	Cena ²
Kobalt	30 000 \$
Nikl	17 500 \$
Lithium	11 000 \$
Měď	8 500 \$
Zinek	2 500 \$
Hliník	2 200 \$
Olovo	2 100 \$
Grafit	850 \$
Mangan	520 \$
Železo	130 \$

Jedním z výzev recyklace je samotný sběr a třídění baterií. Bateriový odpad se třídí obvykle manuálně podle různých kategorií na základě typů elektrod, velikostí baterií a výrobních společností. Recyklace Li-ion baterií produkuje cenné kovy jako je lithium, kobalt, nikl a mangan, pomocí různých metalurgických postupů, jako je pyrometalurgie, hydrometalurgie, pyrohydrometalurgie a bio-hydrometalurgie. Nejprve ale dochází k předzpracování, jejímž hlavním

² Jedná se o roční průměrnou cenu materiálu za tunu.

cílem je efektivní oddělení kovových a nekovových částí. [43] Před recyklačními metodami dochází k vybití baterie, demontáži, drcení, následné klasifikaci, separaci, rozpuštění a tepelnému zpracování [49].

VRFB patří mezi nejvíce recyklovatelné typy baterií. Nabízejí silné zlepšení životního cyklu a životního prostředí ve srovnání s ostatními bateriemi. VRFB umožňuje kontinuální recyklaci a opětovné využívání elektrolytu. Elektrolyt ve VRFB nezaniká ani se nedegraduje během provozu. Po vyřazení baterie lze elektrolyt přímo odstranit a znovu zpracovat k použití v jiných VRFB. Recyklace vanadiového elektrolytu spočívá v jeho odvodnění z baterie. Z tohoto důvodu je environmentální dopad u VRFB výrazně nižší než u jiných baterií. [50][51]

Recyklace niklkadmiových akumulátorů je technologicky a finančně náročná kvůli obsahu těžkého kovu kadmia. Proces zpracování NiCd článků se zakládá na destilaci kadmia, což je metoda, která se s různými úpravami používá ve všech recyklačních závodech. [52]

3.1 Metody předzpracování recyklace

Předzpracování baterií může zvýšit účinnost získávání cenných materiálů z baterií a snížit energetickou spotřebu v následujících procesech. Rovněž poskytuje příležitost pro prodloužení životnosti baterie a podporuje vznik udržitelné cirkulární ekonomiky [38]. Tyto procesy slouží k oddělení katodových materiálů od obalu baterie, separátoru, sběrače proudu, elektrolytu, dalších přísad a spojení [49]. Na obr. 3.2 je znázorněno pořadí procesů předúpravy a následné druhy metod recyklace³. Recyklační závody obvykle obdrží směs vyřazených baterií s různými chemickými složeními, které vyžadují likvidaci. Některé recyklační procesy jsou citlivé na složení baterie, což může negativně ovlivnit účinnost recyklace. Z tohoto důvodu se doporučuje provádět předběžnou klasifikaci. [53]

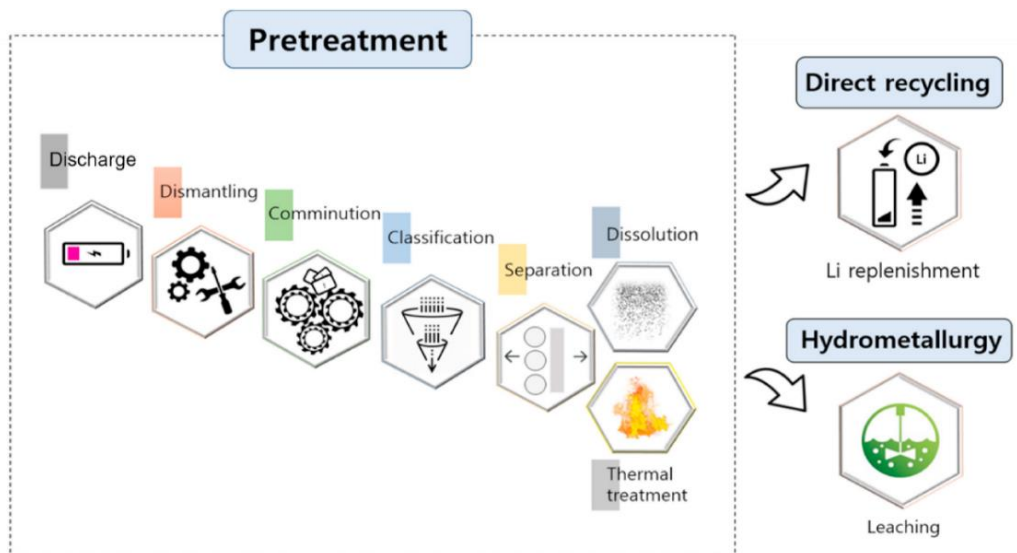
Nejprve dochází ke stabilizování baterie prostřednictvím jejího vybití v roztoku soli (chemické vybití). Vybitím baterie dochází k odstranění zbývající energie, čímž se tak předchází možnému nebezpečí samovznícení nebo zkratu v následujících procesech. Tato rizika se výrazně zvyšují s rostoucí energetickou hustotou a kapacitou baterie [54]. Nejběžnějším a nejefektivnějším elektrolytem pro vybití baterií se potvrdilo NaCl, kdy se dokonce při zvýšení soli snížila doba potřebná k vybití. Ekologičtější vybitím roztokem je FeSO₄ [49]. Byla studována i metoda fyzického vybití, kdy jsou baterie vloženy do grafitového či kovového prášku. Při vybití baterie v kovovém prášku byl zaznamenán prudký nárůst teploty, zatímco vybití v grafitovém prášku má pomalejší tempo vybití. [55]

Následuje demontáž, kdy dojde k oddělení sběračů proudu a aktivních materiálů, jelikož jsou vyrobeny s požadavkem na dlouhodobou adhezi. Obvykle dochází k manuální demontáži specializovanými technikami za pomoci nožů a pil, jelikož kvůli vysoké rozmanitosti LIB není v současné době možné provést úplně automatizovanou demontáž. [38] Avšak s přibývajícím množstvím baterií je zapotřebí tuto metodu vysoce automatizovat pro zlepšení účinnosti [54].

Největší důraz je během recyklace EoL Li-ion baterií kladen na získání cenných kovů. Nedostatek pozornosti je věnován sběru a bezpečnému zpracování elektrolytu. Když se baterie při demontáži otevře, hrozí uvolnění organických látek do ovzduší, což ohrožuje životní prostředí i lidské zdraví. Z tohoto důvodu je recyklace elektrolytu nejen prospěšná pro životní prostředí, ale také zvyšuje účinnost dalšího zpracování. Způsoby získávání elektrolytu se primárně zakládají na extrakci, včetně extrakce rozpouštědlem a extrakci superkritickým CO₂. Oproti

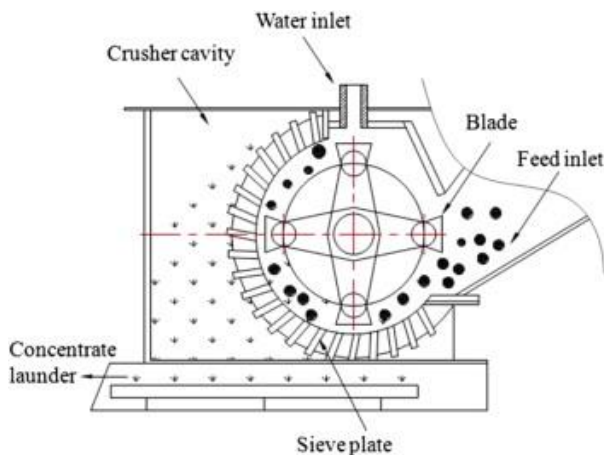
³ Na obr. 3.2 se nenachází pyrometalurgický proces vzhledem k tomu, že u této metody není nutné předzpracování baterie.

extrakci rozpouštědlem se jeví extrakce superkritickým CO₂ jako efektivnější k oddělení elektrolytu od elektrod. Tato metoda efektivně eliminuje emisi toxických plynů. [56]



Obr. 3.2 Pořadí předúpravy před recyklačními procesy [49]

Po třídění a demontáži jsou baterie podrobeny procesu mechanického drcení, při kterém mohou snadno nastat zmíněná potenciální rizika. Během drcení by kontakt mezi fragmenty anody a katody mohl způsobit zkrat. Mimo jiné může teplota v důsledku prudkého tření a vysokorychlostního nárazu stoupnout až na 300 °C, což může způsobit rozklad elektrolytu a uvolnění toxických plynů. [54][57] Kusy elektrod jsou rozdraceny, aby se získaly elektrodové materiály. Drcení je důležité především pro hydrometalurgický proces [49]. Vysokorychlostní drcení baterií snižuje pravděpodobnost zkratu a zároveň zajišťuje kompletní demontáž baterií. Existují dvě metody drcení – mokré a suché. U mokrého drcení jsou baterie nejprve rozřezány na malé části a poté rozdraceny odrazovým drtičem, jehož náčrt je na obr. 3.3. Následně vstupuje do drtiče voda a z rozdracených částí baterií se vytvoří kaše, která je dále přesívána skrze síto. U suché metody je drcení provedeno v hermeticky uzavřené jednotce v inertní atmosféře, obvykle za pomoci dvoufázové metody. Dvoufázová metoda se skládá z nízkorychlostního rotačního mlýnu a vysokorychlostního nárazového zařízení. [58] Nevýhody tohoto procesu zahrnují vytváření drceniny s širokým rozsahem velikostí a heterogenity vstupního materiálu. Proto musí být výstupní směs prosívána před dalším zpracováním [59][60].



Obr. 3.3 Náčrt odrazového drtiče mokrého drcení [59]

K oddělení kovové složky vyřazených baterií se jako předběžný proces používá síťování neboli prosívání. Síťování poskytuje základní přehled o distribuci cenných kovů mezi různými velikostmi částic v drceném vzorku. Hrubá frakce obvykle obsahuje plast, separátor, hliníkovou fólii a měděnou fólii, zatímco jemná frakce (850 μm), nazývaná jako „černá hmota“ (black mass), obsahuje všechny cenné kovy tvořící katody a anody baterie (nejdražší části baterie). [54] Velikost částic ovlivňuje celkovou účinnost recyklačního procesu [58]. Černá hmota je lesklá kovová směs, jejíž charakteristická tmavá barva je způsobena vysokou koncentrací grafitu obsaženého v anodách baterií. Cenné materiály jsou z černé hmoty extrahovány pomocí recyklačních procesů.

Dále dochází k separaci jednotlivých komponentů. Na základě velikosti částic se k oddělení používají různé separační techniky – magnetická, elektrostatická, gravitační, ultrasonická, vzdušná a další. Magnetická separace odstraňuje složky obsahující železo a odděluje katodu obsahující aktivní materiály, sběrač proudu, anodu a ocelové obaly. [58] Elektrostatická separace je účinným způsobem oddělování kovů od nekovové části [59]. Gravitační separace, založená na rozdílu v hustotě, je další možností pro oddělení různých složek. Tato metoda je účinná pro zpracování minerálů. Mezi různými složkami vyřazených LIB existuje zřetelný rozdíl v hustotě, a proto by gravitační separace mohla sehrát významnou roli v procesu jejich recyklace [59]. Aby byla gravitační separace účinná, je nezbytný dostatečný rozdíl v hustotě mezi různými složkami s totožnou velikostí částic během procesu prosívání [54]. V této fázi mohou být stále připojeny některé materiály ke sběračům proudu. Chemické rozpouštění a vysokoteplotní ošetření jsou hlavními způsoby odstranění aktivních materiálů [58][59].

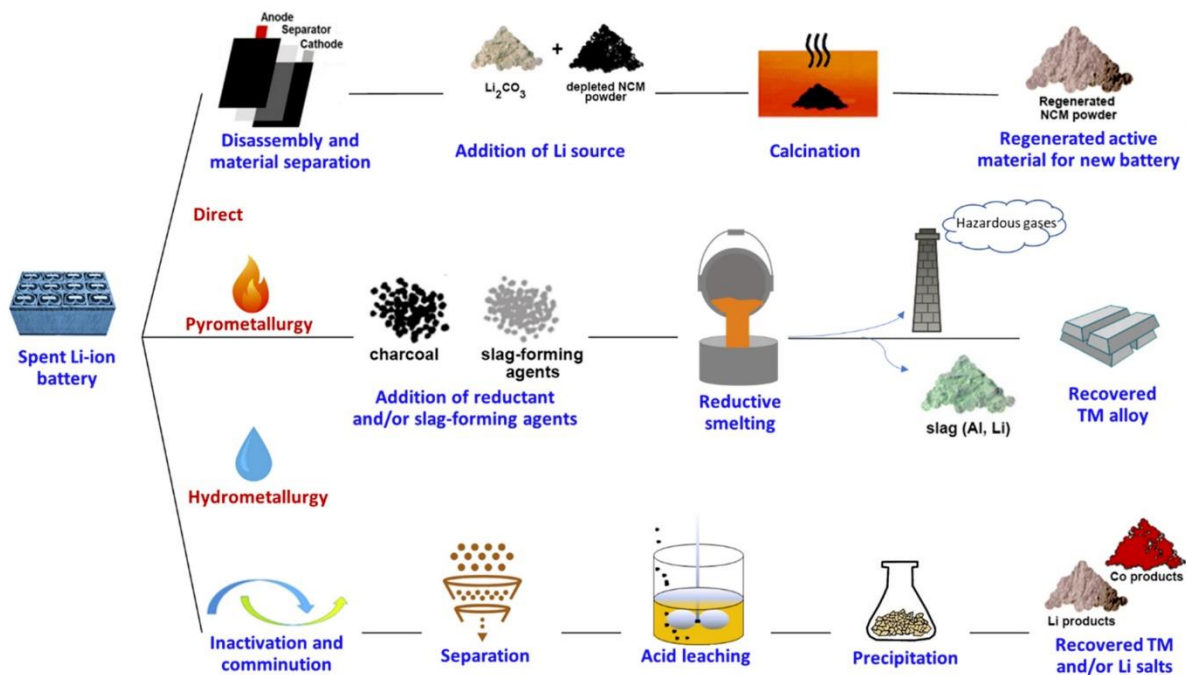
U olověných baterií jsou všechny základní komponenty (olovo, plast, elektrolyt) plně recyklovatelné. Po drcení dochází k hydro-separaci, kdy se po přidání vody do nádrže oddělí plastové části od olova. Olověné části zůstanou na dně nádrže, zatímco plastové části vyplavou na hladinu. Kusy polypropylenu jsou poslány k recyklaci plastů, kde jsou výsledným produktem malé plastové granule, jež jsou prodávány výrobcům obalů baterií a proces se opakuje. [61] U olova probíhá po separaci proces očištění, který zahrnuje tavení olova a přidání různých chemikálií k odstranění nečistot jako je měď, cín a antimon. K použití nových baterií se poté používá očištěné olovo, které bylo slito do ingotů různých velikostí. Recyklací je zpět získáno až 99 % olova [62]. Použité bateriové kyseliny (elektrolyt) lze zpracovat pomocí neutralizace průmyslovou sloučeninou, čímž se přemění na vodu, která je následně čištěna, testována a na závěr vypuštěna do kanalizačního systému. Popřípadě je kyselina díky moderním recyklačním postupům zpracována na síran sodný, který se používá při výrobě nových baterií. [61] Při recyklaci olověných akumulátorů jsou zavedeny přísné směrnice a je kladen důraz na bezpečnostní opatření. Pracovníkům hrozí nebezpečí inhalace olova nebo jeho požití při doteku kontaminovaných rukou s ústy. [47]

3.2 Metody recyklace

Recyklace Li-ion baterií je v současné době na nízké úrovni, a to nejen kvůli nedostatečné ekonomické motivaci, ale také kvůli tomu, že jen málo Li-ion baterií dosáhlo konce své životnosti [28]. Odhaduje se, že do roku 2029 dosáhne v USA konečné životnosti přibližně 28,5 milionů jednotek Li-ion baterií, což vyvolává obavy ohledně ekologických dopadů jejich likvidace [63].

Po předzpracovacích procesech se bateriová drť podrobí recyklaci pomocí chemických procesů. K hlavním metodám určených k získávání cenných kovů se řadí: pyrometalurgie, hydrometalurgie, pyro-hydrometalurgie a přímá recyklace (direct recycling), jejichž postupy jsou znázorněny na obr. 3.4. Mezi moderní přístupy patří bio-hydrometalurgie. Při současných metodách recyklace je důležité zvážit, jaké materiály lze získat během procesu recyklace, a to z ekonomického i technického hlediska. Některé firmy v současnosti tvrdí, že jsou schopny

recyklovat až 80 % baterií pomocí kombinace mechanických a chemických procesů a získat z nich 95 % cenných kovů prostřednictvím chemického recyklačního procesu. [65] Většina recyklačních zařízení LIB spoléhá na pyro- a hydrometalurgické procesy. Ty jsou ale nákladné a energeticky náročné s omezenou kapacitou a účinností při recyklaci určitých složek [66]. Tyto procesy se zaměřují především na získání cenných kovů jako je kobalt, nikl a měď. Kovy jako jsou lithium, mangan a hliník, které jsou také součástí baterií, se ztrácejí v procesu vzniku strusky. Lithium lze dodatečně získat pomocí hydrometalurgických procesů, avšak náklady spojené s touto recyklací jsou výrazně vyšší než u primárních zdrojů lithia. [67]



Obr. 3.4 Procesy metod recyklace LIB na konci životnosti [68]

Jakýkoliv pyrometalurgický proces zahrnuje přeměnu materiálu pomocí vysokých teplot (>1400 °C). Pyrometalurgie využívá vysokoteplotní pece k redukcí drahých kovů a jejich čištění fyzikálními a chemickými změnami. Proces se běžně používá za účelem komerčního získání kobaltu. [69] Při zvyšování teploty dochází nejprve ke strukturálním změnám, jako jsou fázové přechody. Poté již při vysokých teplotách převládají chemické reakce vedoucí k roztažení baterií. Potřebné teplo se obvykle získává exotermickými reakcemi, spalováním nebo elektřinou v závislosti na řadě specifických faktorů, jako je teplota a doba zpracování. Mezi hlavní používané pyrometalurgické procesy patří pražení, kalcinace a tavení. [58] Pražení je exotermický mechanismus zahrnující reakce mezi plynem a pevnými částicemi při vysokých teplotách (až 1000 °C). Při pražení dochází k fyzikálním a chemickým změnám, které umožňují odstranění organických složek a přeměnu sloučenin do stavu vhodných pro další zpracování [70][71]. Nejběžnějším příkladem pražení je oxidace kovových sulfidových rud. Sulfid kovu se zahřívá v přítomnosti vzduchu na teplotu, která umožňuje kyslíku ve vzduchu reagovat se sulfidem za vzniku oxidu síry a pevného oxidu kovu. Po dokončení pražení jsou pevné produkty a plyny odstraněny z pece a dále zpracovány. Kalcinace je proces, při kterém se materiál zahřívá na vysoké teploty bez tání, aby se odstranily organické látky. Pokud se dostaneme za teplotu tání, nastane proces tavení. [72]

Dominantní metodou v Číně a Jižní Koreji je hydrometalurgická recyklace, která na rozdíl od pyrometalurgie probíhá při nižších teplotách [63]. Hydrometalurgické postupy zahrnují

použití vodných roztoků k vyluhování požadovaných kovů z katodového materiálu [46]. Prvním krokem je loužení (leaching) chemicky stabilního materiálu. Leaching se často používá k přenosu kovů z aktivních materiálů do roztoků pro další zpracování [71][73]. Pro různé chemické složení baterií se používají různé techniky vyluhování k dosažení nejefektivnějšího získávání materiálů [58]. Hydrometalurgické procesy typicky používají silné kyseliny k vyluhování materiálů, jako je H_2SO_4 , HCl nebo HNO_3 . Tyto kyseliny jsou používány v různých koncentracích a při různých teplotách (40 až 100 °C). Kromě toho se zkoumají provozní proměnné, jako je poměr pevných látek ke kapalině a doba extrakce, aby se určil rozsah obnovy. [71][74] Dále následuje proces čištění, který využívá speciální chemické metody k rozdělení důležitých kovů [69]. Další krok se zabývá selektivním získáváním kovu z kyselého roztoku, přičemž existuje několik hlavních technik pro tento proces. Příkladem je extrakce rozpouštědlem, iontová výměna pryskyřicí, elektrochemické techniky anebo selektivní srážení. Srážení je selektivní odstranění sloučeniny cílového kovu nebo nečistot. V posledním kroku hydrometalurgického procesu dochází k obnově kovů. [75] Kovové materiály vhodné k prodeji jako suroviny jsou často vyprodukovány přímo v této fázi recyklace. Někdy však může být nutná další rafinace, pokud se vyžaduje produkce velmi čistých kovů.

Pyrometalurgický proces lze použít pouze k recyklaci kobaltu, niklu, mědi, železa a dalších doprovodných prvků. K získání dodatečného lithia, manganu a hliníku je třeba dále strusku zpracovat pomocí hydrometalurgického procesu. Tato kombinovaná metoda se nazývá hybridní metoda (pyro-hydrometalurgie). [28][75]

V posledních letech se ukázala bio-hydrometalurgie jako ekologická varianta k pyrometalurgii a hydrometalurgii [76]. Bio-hydrometalurgie využívá k získávání materiálu vyluhovací techniku bio-leaching. Obecně se bio-leaching provádí pomocí mikroorganismů, jako jsou bakterie nebo houby. Tyto mikroorganismy produkují enzymy, které pomáhají rozpouštět kovy a umožňují jejich extrakci z materiálu. [73][77] Tradiční metody jsou v současnosti nahrazovány biometalurgickými metodami. Využívá se přirozeně vyskytujících mikroorganismů. Pro dosažení ekologické a kovové udržitelnosti je nutné vyvinout ekologické procesy pro recyklaci lithium-iontových baterií. [78]

Přímá recyklace je slibnou udržitelnou metodou, při které se zachovává struktura katody baterií. Celé články nebo komponenty zůstávají prakticky v neporušeném stavu a poté jsou upraveny chemicky nebo fyzicky s minimálním zahříváním, aby se zabránilo chemické degradaci aktivních složek, které jsou hlavním cílem pro zpětné obnovení. [38][63] V procesu nedochází k rozpuštění materiálu [79][80]. Stejně jako u hydrometalurgického procesu se musí nejdříve baterie vybit a poté rozebrat na malé části. Získané materiály jsou separovány pomocí různých metod separace např. magnetická separace, tepelné zpracování, pěnová flotace. Katodové materiály vyžadují další zpracování, aby se obnovily jejich původní elektrochemické vlastnosti. Použité materiály obvykle neobsahují lithium a musí být znovu lithiovány. [81] Přímá recyklace je vhodnou volbou pro recyklaci velkých baterií, neboť vyžadují optimalizované procesy. Přímá recyklace je stále ve vývoji a zatím není komerčně dostupná [58][81]. Doposud byla přímá recyklace prováděna pouze v laboratoři, protože dosud nebyla provedena důkladná optimalizace procesního inženýrství, která by umožnila tento přístup v průmyslovém odvětví [63].

3.3 Srovnání recyklačních metod

Recyklace LIB je klíčovou součástí udržitelného nakládání s odpady a snahy o obnovitelnost zdrojů. Každá z uvedených recyklačních metod má svá pozitiva a negativa.

U různých způsobů recyklace je odlišný požadavek na množství surového materiálu. V pyrometalurgických hutích je ke správnému fungování zapotřebí několik tisíc tun suroviny.

Nicméně kvůli vysokým teplotám se spotřebuje velké množství energie. Výhodou je, že masivní množství materiálu není zapotřebí předzpracovat. [49] Předzpracování rovněž nevyžaduje přímá recyklace [63].

Při recyklaci LIB dochází ke znečištění. U energeticky náročné pyrometalurgie se vytváří skleníkové plyny, jedovaté výpary a nebezpečná škvára, která může vyžadovat následné uložení [38]. Za udržitelnější metodu se považuje hydrometalurgie kvůli svým vlastnostem omezené emise odpadů, vysoké selektivity kovů, účinnosti recyklace a obsahu hodnotných produktů s přidanou hodnotou [49]. Avšak při použití chemického ošetření k získání materiálů z baterií se zvyšují náklady na recyklační proces a vyžadují se dodatečné procedury na čištění odpadních vod k zabránění kontaminace vodních toků [63]. Chemické reakce rovněž trvají déle a mají nižší produktivitu než pyrometalurgické procesy [28].

Pokud se zvolí pyrometalurgická recyklační metoda, získání hliníku a lithia je neekonomické a neefektivní. Oproti tomu pomocí hydrometalurgie je vysoce pravděpodobné získat zpět velmi čistou formu kovu při nižších kapitálových nákladech a energetických požadavcích. Při nižší spotřebě energie lze dosáhnout vyššího získání kovu za použití bio-hydrometalurgie. Nicméně tato metoda je časově náročná kvůli obtížnosti pěstování bakterií a pomalému vyluhování hub. [43] Mimo jiné, na bio-leaching mohou být použity pouze roztoky s nízkou koncentrací kovových iontů, jelikož vyšší koncentrace kovů mohou poškodit aktivitu mikroorganismů, což komplikuje rychlé získávání cenných kovů z odpadních baterií ve velkém množství [56].

Přímá recyklace má navíc tu vlastnost, že lze teoreticky zpracovat a znovu využít všechny komponenty baterie (s výjimkou separátorů) po dalším zpracování [46]. Zahrnuje relativně jednoduchý proces s možností okamžitého opětovného využití aktivních materiálů po jejich obnovení a významné snížení emisí a sekundárních znečišťujících látek ve srovnání s pyrometalurgickými a hydrometalurgickými procesy. Metoda si však vyžaduje přísné třídění v závislosti na přesné chemii aktivního materiálu a kvalitní vstupní materiál (LIB v dobrém stavu). [38]

4 Globální přístup k recyklaci bateriové drtě

Recyklace baterií se stává prioritou pro státy po celém světě z důvodu rostoucího objemu elektronických zařízení a elektrických vozidel, které využívají především lithium-iontové baterie. Rychlý pokrok v technologii zvyšuje potřebu efektivního zpracování bateriových odpadů a minimalizace jejich negativního dopadu na životní prostředí a lidské zdraví.

V reakci na tuto naléhavou situaci zavedly státy po celém světě různá legislativní opatření, směrnice a nařízení, které se zabývají nakládáním s bateriovými odpady a podporují recyklaci. Tyto politiky mají za cíl minimalizovat ekologická a zdravotní rizika spojená s nevhodným nakládáním s bateriovými odpady a zároveň podporovat udržitelný přístup k využívání cenných surovin obsažených v bateriích. Vlády a autority mohou významně přispět k rozvoji efektivní oběhové ekonomiky stanovením cílů pro míru sběru a efektivitu recyklace, a to i prostřednictvím regulace povinností týkajících se likvidace a bezpečnostních standardů.

Jedním z největších problémů tříděného sběru odpadních elektrozařízení je získávání vyřazených elektrospotřebičů od obyvatel. Tento proces komplikuje rozmanitost elektroodpadu, který nelze jednotně sbírat jako papír, plast nebo sklo. Různé typy elektrozařízení např. drobná zařízení (fén), křehká zařízení (úsporné žárovky), či objemná zařízení (televize) vyžadují specifické způsoby zpětného odběru. K tomuto účelu se využívají sběrné dvory, pouliční kontejnery, prodejci a různé motivační nástroje, včetně finančních odměn nebo soutěží. [82]

Tato kapitola se soustředí na průzkum legislativních opatření souvisejících s recyklací baterií a poskytuje přehled různých směrnic a nařízení zavedených ve světě, přičemž je detailněji zkoumána situace v České republice. Zvláštní pozornost je věnována evropskému legislativnímu rámci a jeho dopadu na recyklaci baterií.

4.1 Nařízení a směrnice České republiky

V České republice je nakládání s elektroodpadem, včetně baterií a akumulátorů, regulováno řadou legislativních předpisů. Tyto předpisy jsou zaměřeny na ochranu životního prostředí a zdraví lidí před škodlivými látkami obsaženými v elektroodpadu.

Základním právním předpisem, který reguluje nakládání s odpady včetně elektroodpadu, je zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech. Tento zákon stanovuje povinnosti pro výrobce, distributora a spotřebitele, zavádí hierarchii odpadového hospodářství (předcházení vzniku odpadu, příprava k opětovnému použití, recyklace, jiné využití, odstranění) a definuje specifické požadavky pro sběr, třídění a recyklaci elektroodpadu [83].

O výrobcích s ukončenou životností pojednává zákon č. 542/2020 Sb. Zákon pokrývá celý životní cyklus vybraných výrobků, které jsou uváděny na trh samostatně nebo jako součást či příslušenství jiných výrobků. Tento zákon stanovuje pravidla pro uvádění elektrozařízení na trh, jejich zpětný odběr, zpracování a opětovné používání, financování nakládání s elektrozařízeními a povinnosti výrobců, prodejců a distributorů. Dále v rámci nabytí účinnosti tohoto zákona vznikly nové povinnosti zpracovatelům odpadních elektrozařízení, mezi které patří například ověření plnění povinnosti. [84]

Vyhláška č. 16/2022 Sb., o podrobnostech nakládání s některými výrobky s ukončenou životností, specifikuje detaily zpětného odběru elektrozařízení. Do českého právního řádu byly postupně v reakci na přijímání příslušných směrnic EU zaváděny kolektivní systémy zpětného odběru elektrozařízení. Jedním z těchto kolektivních systémů je nezisková organizace ASEKOL a.s., která jménem výrobců a dovozců elektrozařízení spravuje celostátní systém zpětného odběru těchto zařízení. Zajišťuje sběr, dopravu a recyklaci vysloužilých elektrospotřebičů, včetně financování celého procesu, a je založen na principu rovného přístupu pro všechny účastníky. Smlouvy s výrobcí jsou jednotné pro všechny, bez ohledu na jejich postavení. ASEKOL

vytvořil nejhustší síť pro sběr elektrozařízení v České republice, s více než 17 000 sběrnými místy a zatím jako jediný plní kvóty EU pro sběr elektroodpadu. Dle směrnice EU je tato kvóta stanovena na 65 %, přičemž míra zpětného odběru organizace ASEKOL dosahuje 65,3 %. [85]

Mezi další známe kolektivní systémy patří česká nezisková organizace ECOBAT, která jako první v ČR získala v roce 2022 oprávnění od Ministerstva životního prostředí k provozování kolektivního systému pro odpadní baterie [86].

4.2 Nařízení a směrnice Evropské unie

První směrnice, která položila základy pro regulaci nakládání s bateriemi, byla směrnice 91/157/EHS přijatá v roce 1991. Směrnice stanovila požadavky na baterie obsahující rtuť a kadmium a omezila jejich použití, kvůli jejich škodlivým účinkům na životní prostředí a zdraví lidí. Nicméně, pozdější evropská legislativa, konkrétně Směrnice 2000/53/ES Evropského parlamentu a Rady ze září 2000, posílila tyto normy. Tato směrnice vyžaduje, aby vozidla na konci životnosti byla navržena s ohledem na jejich snadnou obnovu, opětovnou použitelnost a recyklovatelnost. Dále stanovuje povinnost volné dodávky těchto vozidel do autorizovaných zařízení pro jejich zpracování a zakazuje skládkování a spalování jejich baterií. [87] Od té doby se však v oblasti regulace baterií v EU mnohé změnilo a byly přijaty další směrnice, jako například Směrnice o bateriích a akumulátorech a odpadních bateriích a akumulátorech (2006/66/ES), která nastavila cíle týkající se shromažďování a recyklace baterií. Taktéž tento zákon ukládá výrobci odpovědnost za likvidaci baterií na konci jejich životnosti.

V EU od 18. 2. 2024 nabyla účinnosti některá ustanovení nařízení Evropského parlamentu a rady (EU) 2023/1542, o bateriích a odpadních bateriích. Nařízení zavádí nová pravidla, která pokrývají celý životní cyklus baterií, zahrnující jejich konstrukci, výrobu až po zpětný odběr a následné využití či recyklaci. Týká se to všech typů baterií, od těch používaných v mobilních telefonech, automobilech, elektrokolech a elektrických vozidlech až po průmyslové baterie [88]. Evropští poslanci vyzvali k zavedení nové kategorie baterií pro „lehké dopravní prostředky“, jako jsou elektrokola nebo elektro skútry, vzhledem k jejich rostoucí popularitě a technologickému pokroku. Tato nová kategorie by byla přidána, k již existujícím třídám přenosných, automobilových a průmyslových baterií. V nových předpisech jsou stanoveny vyšší cíle pro sběr přenosných baterií (45 % do roku 2023, 63 % do roku 2027 a 73 % do roku 2030) a baterií pro lehkou dopravu (51 % do roku 2028, 61 % do roku 2031). Všechny odpady z lehkých dopravních prostředků, automobilových, průmyslových a elektrických baterií by měl být bezplatně sbírán pro konečné uživatele, a to bez ohledu na jejich charakteristiku, chemické složení, stav, značku nebo původ. Dále nové baterie musí obsahovat minimálně 16 % kobaltu, 85 % olova, 6 % lithia a 6 % niklu, které byly získány z výrobního a spotřebitelského odpadu. [89] Kromě recyklace a zpětného získávání důležitých surovin se nové nařízení zaměřuje také na redukci množství elektronického odpadu. Od roku 2027 budou mít spotřebitelé právo nahradit baterie ve svých elektronických zařízeních kdykoliv po dobu životnosti těchto zařízení [90].

EU navrhla v roce 2020 výzkumný projekt Battery 2030+, zaměřený na vývoj udržitelných baterií budoucnosti, které mají přispět k dosažení cílů klimaticky neutrální společnosti v Evropě. Aktuální výzvy v oblasti recyklace baterií zahrnují potřebu nových recyklačních přístupů pro materiály s nízkou hodnotou a minimálním dopadem na životní prostředí, zejména s nástupem nových systémů, jako jsou baterie Na-Ion. Demontáž baterií navržených specificky pro elektrická vozidla představuje výzvu pro efektivní recyklační procesy, stejně jako složitá struktura baterií obsahující mikrokomponenty a vestavěnou elektroniku, která komplikuje jejich oddělení a zvyšuje náklady na recyklaci. V krátkodobém a střednědobém horizontu je očekáván příchod nových typů baterií, jako jsou pevnolátkové, lithio-sírové, redoxní tokové a kovové vzduchové baterie, což bude vyžadovat nové recyklační procesy a technologie. Přechod

na vodní zpracování elektrod a vytvoření legislativní struktury podporující udržitelný design představují další výzvy. V dlouhodobém horizontu budou recyklační technologie muset zvládnout získávání budoucích inteligentních komponent baterií a transformaci recyklačních závodů na vysoce automatizované procesy. [91]

4.3 Průzkum recyklace v zahraničí

Čína, jako významný producent a uživatel elektrických vozidel, představila širokou škálu doporučení pro různé druhy baterií, určila postupy recyklace a likvidace a nařídila výrobcům a dovozcům, aby vypracovali reálný plán recyklace. V roce 2015 byla vyhotovena „Technická politika pro sběr a využití elektrických vozidel“ s cílem organizovaně vést recyklaci a využití baterií EV a zaměřit se na ochranu osobní bezpečnosti, prevenci znečištění a obnovu zdrojů. [92] V současnosti je Čína lídrem v recyklaci baterií. Oproti EU, je čínský recyklační trh 10krát větší [93].

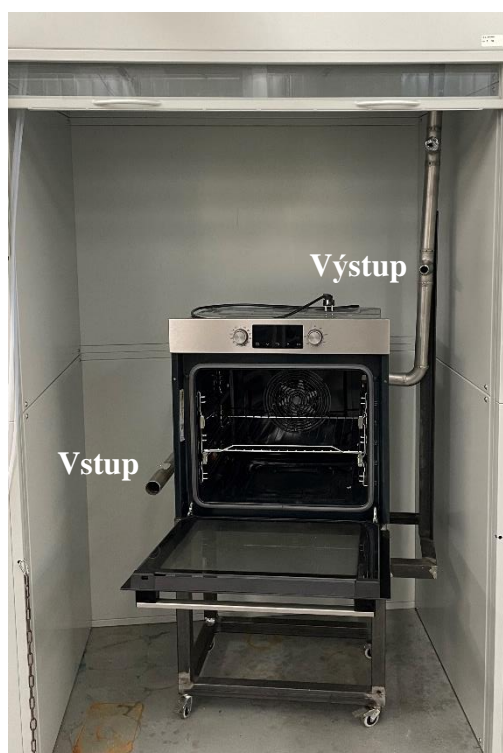
V čele recyklace LIB je i Jižní Korea, jejíž vláda se usilovně snaží tuto přední pozici udržet. V roce 2022 vláda oznámila čtyřletý projekt vývoje technologií LIB, do kterého investuje přibližně 29 miliard USD. Tento projekt má za cíl zajistit, že použité baterie budou buď recyklovány, nebo využity ve „druhém životě“, což by mělo vést k rozšíření infrastruktury, zvýšení počtu zařízení a rozvoje podniků, které dokážou z odpadního materiálu extrahovat cenné suroviny. [94] Jednu třetinu globálního trhu s bateriemi ovládají 3 jihokorejské společnosti, u nichž s rostoucí produkcí LIB roste i zájem o recyklaci [95]. Společnost SK Innovation oznámila stavbu prvního závodu na recyklaci kovů z baterií s plánem jeho uvedení do komerčního provozu do roku 2025. Další korejská společnost LG Energy Solution vyjádřila svůj dlouhodobý zájem vytvořit hodnotový řetězec v oblasti baterií EV od těžby surovin až po výrobu a likvidaci baterií. [96]

V USA se na recyklaci a nakládání s bateriemi zaměřuje zákon „The Battery Act“, který byl přijat v roce 1996. Jeho hlavním cílem bylo postupně vyřadit používání rtuti v bateriích a zajistit efektivní a nákladově účinný sběr a recyklaci regulovaných baterií. V zahraničí hrají některé neziskové organizace a průmyslová sdružení důležitou roli v recyklaci baterií. Jedním z příkladů je Rechargeable Battery Recycling Corporation (RBRC), nezisková organizace, která aktivně podporuje recyklaci dobíjecích baterií prostřednictvím firem, veřejného sektoru, maloobchodních zákazníků a komunit. [97] Prostřednictvím recyklační sítě RBRC se získávají a recyklují kovy z Ni-Cd, LIB, NI-MH a malých olověných baterií. Od roku 1994 se podařilo RBRC nasbírat přes 12 mil. kg dobíjecích baterií [98]. Dalším významným hráčem v oblasti opětovného využití a recyklace baterií je nezisková obchodní skupina Portable Rechargeable Battery Association (PRBA), která podporuje jak recyklační podnikání, tak související předpisy. Tyto organizace představují další aspekt snahy o udržitelnost a odpovědné nakládání s odpady [97]. Call2Recycle je nejkompaktnějším celostátním program, zabývající se recyklací mobilních telefonů a dobíjecích baterií. Program poskytuje firmám způsob, jak shromažďovat a recyklovat použité dobíjecí baterie [98].

5 Praktický test: Sušení bateriové drtě

V praktické části bakalářské práce byl proveden test zaměřený na sušení bateriové drtě, které je jednou z možných fází předzpracování. Praktický test byl proveden na základě technické zprávy vypracované panem Ing. Davidem Jechou, Ph.D. a panem Ing. Vladimírem Brummem, PhD. Pro realizaci experimentu byla využita technologická zařízení v laboratoři BRO na VUT v Brně. Tato laboratoř poskytla potřebné vybavení a odborné zázemí, což zajistilo přesnost a spolehlivost získaných výsledků. Tato zkouška představuje jeden ze způsobů, jak zlepšit efektivitu zpracování bateriových materiálů. Cílem laboratorního měření bylo zjistit hmotnostní toky, především organických látek a uhlovodíků, obsažených v plynu vypařujícím se během sušení bateriové drtě, které mohou být škodlivé. Mezi další cíle patřilo získání černé hmoty z procesu sušení, která se dá využít k znovuzískání kovů další recyklací, nebo k okamžitému znovupoužití v nových bateriích. Měření se dále zaměřovalo na identifikaci teplotních podmínek, při kterých nedochází k degradaci jednotlivých složek materiálu. Zkouška sušení bateriové drtě byla provedena při teplotách 200 °C a 250 °C.

Pro sušení byla jako zkušební zařízení vybrána elektrická trouba (obr. 5.1 a 5.2), která byla speciálně upravena pro účely sušení vzorku. Elektrická trouba byla z bezpečnostních důvodů umístěna do digestoře. Zařízení bylo u vstupu vybaveno nuceným přívodem vzduchu prostřednictvím horkovzdušné pistole. Aby vzduch dosahoval stejné teploty jako je nastavená teplota ohřevu v troubě, musela být horkovzdušná pistole nastavena na vyšší teplotu, neboť vstupní potrubí nebylo izolováno. Ve výstupním potrubí byly měřeny koncentrace uhlovodíku v odcházejícím plynu pomocí analyzátoru Testa FID 2010 T.



Obr. 5.1 Upravené zkušební zařízení



Obr. 5.2 Zkušební zařízení v provozu

Při zkoušce bylo měřeno pět teplot v různých bodech zařízení včetně potrubí. K měření teploty bylo použito pět termočlánků typu Greisinger GTF 400, typu K (-65 až 550 °C) s třídou přesnosti 1. První termočlánek byl umístěn na vstupním potrubí těsně před vstupem plynu do

trouby. Uvnitř trouby byly umístěny termočlánky 2 a 3. Teplotu vzduchu měřil termočlánek 2, který byl umístěn nad vzorkem. Termočlánek 3 byl umístěn v samotném vzorku, a tudíž byla s jeho pomocí naměřena teplota ohřívání vzorku. Čtvrtý termočlánek měřil teplotu na výstupním potrubí v těsné blízkosti výstupu z trouby a poslední termočlánek byl umístěn na konci výstupního potrubí (komínu), kde byl měřen průtok odpadního plynu.

5.1 Realizace experimentu

Pro oba testy bylo použito 250 g nadrcené bateriové směsi. Směs byla následně pomocí vody promyta skrze síta o rozměru 1 mm a 0,025 mm (obr. 5.3) za účelem získání černé hmoty (obr. 5.4).



Obr. 5.3 Proces promývání hrubé směsi vodou



Obr. 5.4 Přesytá černá hmota

Podsítné bylo přemístěno do Petriho misky a vloženo do sušárny. Nadsítné bylo přesunuto do přepravní vaničky s jemným sítem (obr. 5.5) a umístěno do předehřátého zkušebního zařízení.



Obr. 5.5 Přepravní vanička se jemným sítem

Během sušícího procesu byla sledována teplota vzduchu v ohřívací peci. V případě výskytu mírné odchylky v nastavené teplotě byla provedena úprava teploty prostřednictvím horkovzdušné pistole. V průběhu celého procesu sušení byla průběžně monitorována koncentrace organických látek. Vzorek byl v troubě ponechán přibližně po dobu 1 hodiny a 30 minut, kdy

došlo k ustálení teploty sušeného materiálu, a poté byla sušina vyjmuta a zvážena. Podsítné bylo sušeno v sušárně přibližně 2 hodiny a následně zváženo a uloženo do vzorkovnic.

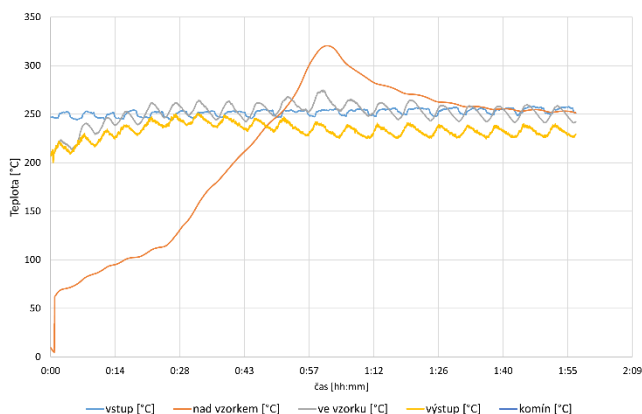


Obr. 5.6 Vysušené podsítné (černá hmota)

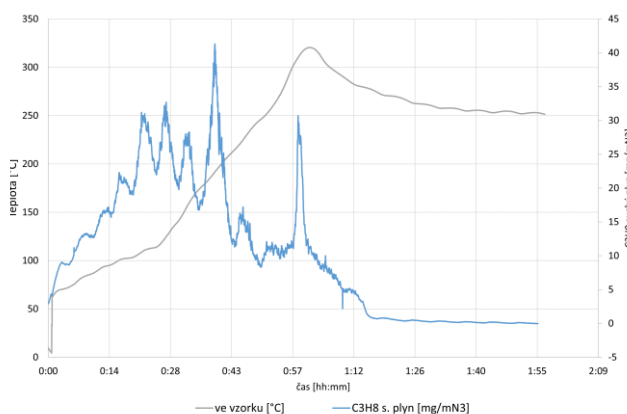
Černá hmota (obr. 5.6) se následně může poslat k další recyklaci za účelem znovuzískání kovů ze směsi.

5.2 Výsledky experimentální zkoušky při teplotě 250 °C

Výsledky měření při teplotě 250 °C jsou zaneseny do grafu. Na obr. 5.7 jsou v grafu vyobrazeny jednotlivé termočlánky a jejich průběh během experimentu. Na vertikální ose je teplota (ve °C) a na horizontální ose je čas, který uběhl od začátku experimentu. Na obr. 5.8 je znázorněn graf závislosti teploty vzorku a koncentrace propanu (C_3H_8) na průběhu testu.



Obr. 5.7 Závislost teploty na průběhu testu

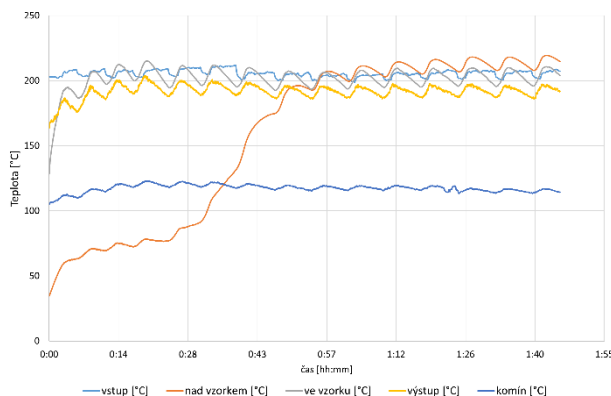


Obr. 5.8 Závislost teploty vzorku a koncentrace C_3H_8 na průběhu testu

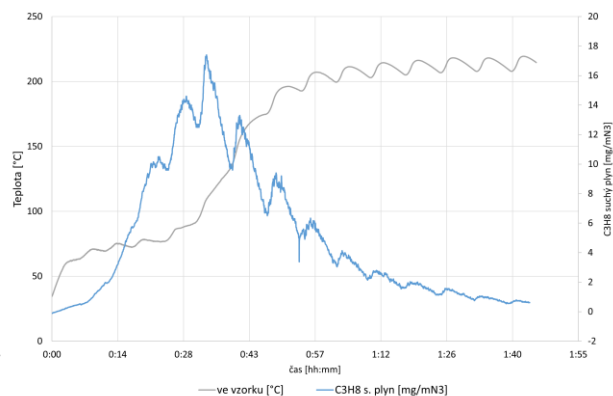
Z grafu lze vyčíst, že maximální teplota dosáhla 320 °C. Teplota překročila o 70 °C určenou teplotu zkoušky. Došlo tedy k exotermické reakci. Z obr. 5.8 vyplývá, že maximální koncentrace propanu byla 41 mg/mN^3 , který se uvolnil během změny teploty na sušící teplotu. Významné množství organických látek se uvolnilo během samotného ohřevu a druhé významné zvýšení koncentrace uhlovodíku bylo zaznamenáno při exotermické reakci.

5.3 Výsledky experimentální zkoušky při teplotě 200 °C

Na následujících obrázcích jsou znázorněny grafy závislosti teploty a koncentrace uhlovodíku na průběhu času při teplotě 200 °C.



Obr. 5.9 Závislost teploty na průběhu testu při 200 °C



Obr. 5.10 Závislost teploty vzorku a koncentrace C₃H₈ na průběhu testu

Z obr. 5.9 je patrné, že nedošlo k exotermické reakci, neboť se po určité době teplota ustálila na teplotu experimentu. Z grafu na obr. 5.10 lze vidět maximální koncentraci 17,2 mg/mN³ a většina uhlovodíků se uvolnila z bateriové drtě během samotného ohřevu na sušící teplotu.

5.4 Vyhodnocení praktického testu

Sušina byla porovnána při jednotlivých teplotách na obr. 5.11. Na obrázku a) je zobrazen vzorek před sušením v elektrické troubě. Na obrázku b) je sušina po sušení při teplotě 250 °C. Během tohoto sušení vznikla exotermická reakce a materiál se při vysoké teplotě spálil. Sušina se ztmavila do černé barvy. Jelikož u zkoušky provedené při 200 °C nedošlo k exotermické reakci, směs nezahořela. Proto lze u vzorku c) pozorovat světlejší zbarvení.



Obr. 5.11 Vzorek před sušením (a), vzorek po sušení při teplotě 250 °C (b) a při teplotě 200 °C (c)

Na základě provedených experimentů je usouzeno, že sušení při teplotě 200 °C je výhodnější volbou, jelikož nedochází k nežádoucím účinkům (vyhoření bateriové drtě).

5.4.1 Ostatní sledované parametry

Pro jednotlivé teploty experimentu byly provedeny hmotnostní bilance procesu (viz tab. 5.1). Mimo jiné bylo zjištěno množství odpařené vody ze vzorku. Do hmotnostní bilance byla zahrnuta hmotnost vzorku, která činila 250 g pro všechny vzorky. Dále byla stanovena hmotnost vzorku po promytí, tedy nadsítného se zbytkovou vodou. Bylo také nutné určit hmotnost podsítného promytého vzorku, který byl následně vysušen. Průměrná vlhkost původního materiálu byla stanovena v minulých experimentech na 13 %. Na základě těchto údajů bylo určeno množství vody, které bylo potřeba odpařit ze vzorku.

Tab. 5.1 Hmotnostní bilance experimentů

Experiment		1	2
Teplota		250 °C	200 °C
Navážka vzorku	g	250	250
Vzorek po vyprání	g	326,1	291
Po sušení	g	134	142,9
Vzorek bez podsítného	g	190	172,4
Vzorek bez podsítného - sušina	g	165,3	150
Podsítné (suchý vzorek)	g	60	77,6
Voda ve vzorku	g	136,1	118,6
Voda ve vzorku	%	41,7	40,8
Sušina	%	81,1	95,3

Z tabulky lze vidět, že při jednotlivých teplotách se množství odpařené vody značně neliší a v obou případech se odpaří kolem 41 % vody. Podsítného (sušina) – černé hmoty bylo v každém vzorku přibližně 69 g, což představovalo 27,6 % z původního vzorku. Jestliže předpokládáme, že energetická náročnost je nejvíce závislá na množství odpařené vody, které je 136,1 g ve 326,1 g původního vzorku. Tak pro odpaření této vody bylo potřeba 264 kJ.

ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo popsat možnosti recyklace bateriové drtě a provést experimentální zkoušku sušení bateriové drtě. Mezi dílčí cíle práce patřilo vysvětlení problematiky baterií a akumulátorů a poskytnutí komplexního pohledu na možnosti, výzvy a perspektivy spojené s recyklací daného odpadu.

Od roku 2009 do roku 2021 se množství baterií a akumulátorů odevzdaných k recyklaci v EU zdvojnásobilo, nicméně stále se jedná jen o 45 % z celkového množství prodaných baterií. V České republice je ekologicky recyklována pouze třetina ze 150 milionů prodaných baterií. Jelikož jsou suroviny použité na výrobu baterií neobnovitelného charakteru, je vhodné upřednostňovat jejich recyklaci a opakované použití. Recyklací 100 kg baterií lze zpětně získat až 74 kg kovových materiálů. Mezi nejdražší materiály potřebné k výrobě baterií se řadí kobalt, nikl a lithium, jejichž průměrná cena za tunu se v roce 2024 pohybovala v desítkách tisíc amerických dolarů.

Recyklaci předcházejí procesy předzpracování, díky nimž dochází ke zvýšení účinnosti získání cenných materiálů z baterií. Mezi výzvy patří i samotný sběr a třídění baterií, které stále závisí na manuální práci a je zapotřebí je vysoce automatizovat.

Mezi v současnosti nejpoužívanější baterie se řadí lithium-iontové baterie, které se nejčastěji recyklují pomocí pyrometalurgie anebo hydrometalurgie. Nicméně na základě rešerše se nejedná o neekologičtější metody recyklace z důvodu výrazné produkce emisí, energetické náročnosti a vzniku vedlejších produktů, které je třeba řádně zpracovat a zlikvidovat. Mezi udržitelnější metody patří přímá recyklace a biohydrometalurgie, u kterých nedochází k značnému znečištění okolí. Avšak tyto metody jsou převážně prováděny pouze na laboratorní bázi, a tudíž je nutné tyto metody zpřístupnit v průmyslovém odvětví. K největším výzvám ekologických metod patří vysoké náklady, časová náročnost a obtížnost recyklace ve velkém měřítku. Nejefektivnější metodou i přes své ekologické nevýhody je pyrometalurgie, jelikož je možné recyklovat velký objem.

Lze konstatovat, že recyklace baterií se stává stále naléhavější prioritou pro mnoho států po celém světě. S růstem objemu elektronických zařízení a elektrických vozidel se zvyšuje potřeba efektivního zpracování bateriových odpadů a minimalizace jejich negativního dopadu na životní prostředí a lidské zdraví. V reakci na tuto naléhavou situaci přijaly státy po celém světě různá legislativní opatření, směrnice a nařízení, které se zabývají nakládáním s bateriovými odpady a podporují recyklaci. V České republice se za základní právní předpis zabývající se nakládáním s elektroodpady považuje zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech.

V praktické části byla provedena zkouška sušení bateriové drtě, jakožto jeden z procesů předzpracování. Cílem zkoušky sušení bateriové drtě bylo zjistit hmotnostní toky, především organických látek a uhlovodíků, obsažených v plynu vypařujícím se během sušení bateriové drtě. V rámci experimentu byla získána černá hmota vhodná pro další zpracování a získávání kovů. Byly provedeny dva experimenty při různých teplotách, přičemž bylo zjištěno, že optimální teplota sušení je 200 °C. Při této teplotě nedošlo k exotermické reakci (zahoření směsi), ale pouze k vysušení bateriové drtě a odpaření těkavých látek. Navíc bylo vyzkoumáno, že při obou experimentech došlo k odpaření 41 % vody ze vzorku, které představuje největší energetickou náročnost procesu sušení.

Bakalářská práce přináší cenné poznatky o recyklaci bateriové drtě a přispívá k lepšímu porozumění efektivních metod předzpracování bateriového odpadu. Poznatky z experimentální zkoušky mohou přispět k vývoji efektivnějších a ekologičtějších metod recyklace baterií, což je klíčové pro udržitelné nakládání s tímto typem odpadu.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] LINDEN, David a REDDY, Thomas B, 2001. Handbook of Batteries. 3rd edition. McGraw Hill Professional. ISBN 0-07-135978-8.
- [2] DELL, Ronald M. a David A. J. RAND, 2001. Understanding batteries. Cambridge: Royal Society of Chemistry. ISBN 08-540-4605-4.
- [3] HALDEMAN, Barbara a Wolfgang SIGMUND, 2010. Batteries for Home Electronics. My Florida Home Energy [online]. Květen 2015 [cit. 2024-03-01]. Dostupné z: <https://www.myfloridahomeenergy.com/help/library/appliances-electronics/batteries-electronics/#sthash.jbScIDsf.d8JfBrjy.dpbs>
- [4] SCROSATI, Bruno, 2011. History of lithium batteries. Journal of Solid State Electrochemistry [online]. 15(7-8), 1623-1630 [cit. 2024-02-14]. ISSN 1432-8488. Dostupné z: doi:10.1007/s10008-011-1386-8
- [5] MILLS, Allan A., 2001. The "Baghdad Battery." In: Bulletin of the Scientific Instrument Society [online]. 68. s. 35-36 [cit. 2024-02-14]. Dostupné z: <http://www.ampere.cnrs.fr/histoire/files/original/b44242819898378f3f40ea294e923e5c.pdf>
- [6] BHATT, Anand, Maria FORSYTH, Ray WITHERS a Guoxiu WANG, 2016. How a battery works. Australian Academy of Science [online] [cit. 2024-02-14]. Dostupné z: <https://www.science.org.au/curious/technology-future/batteries>
- [7] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA, 2006. Voltův článek. REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Encyklopedie fyziky [online]. [cit. 2024-02-14]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1704-voltuv-clanek#>
- [8] Příspěvatelé Wikipedie, Voltův sloup [online], Wikipedie: Otevřená encyklopedie, c2024, Datum poslední revize 21. 03. 2024, 08:46 UTC, [citováno 22. 03. 2024] <https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Volt%C5%AFv_sloup&oldid=23757079>
- [9] CAIRNS, Elton J., 2004. Batteries, Overview [online]. Encyclopedia of Energy, 1, 117-126 [cit. 2024-02-14].
- [10] BODDULA, Rajender, Inamuddin, Ramyakrishna POTHU a Abdullah M. ASIRI, ed., 2020. Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications. USA: John Wiley. ISBN 978-1-119-71472-9.
- [11] ROGULSKI, Zbigniew a Andrzej CZERWIŃSKI, 2003. Cathode modification in the Leclanché cell. Journal of Solid State Electrochemistry [online]. 7(2), 118-121 [cit. 2024-02-16]. ISSN 1432-8488. Dostupné z: doi:10.1007/s10008-002-0322-3.
- [12] TOLMACHEV, Yuriy V., 2022. Flow Batteries From 1879 To 2022 And Beyond [online]. [cit. 2024-03-22]. Dostupné z: doi:10.32388/G6G4EA
- [13] STATISTA RESEARCH DEPARTMENT, 2021. Projected global battery demand from 2020 to 2030, by application. In: STATISTA. Statista [online]. [cit. 2024-03-22]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/1103218/global-battery-demand-forecast/#statisticContainer>
- [14] FLEISCHMANN, Jakob, Mikael HANICKE, Evan HORETSKY, et al., 2023. Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular. McKinsey & Company [online]. [cit. 2024-03-22]. Dostupné z: <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular#/>
- [15] EUROPEAN COMMISSION, 2023. Batteries. European Commission [online]. [cit. 2024-03-23]. Dostupné z: https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/batteries_en

- [16] WHITTINGHAM, M. Stanley, 2004. Lithium Batteries and Cathode Materials. Chemical Reviews [online]. 2004-10-01, 104(10), 4271-4302 [cit. 2024-04-19]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr020731c
- [17] ARORA, Pankaj a Zhengming (John) ZHANG, 2004. Battery Separators. Chemical Reviews [online]. 2004-10-01, 104(10), 4419-4462 [cit. 2024-03-03]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr020738u
- [18] BERNARDES, A.M, D.C.R ESPINOSA a J.A.S TENÓRIO, 2004. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. Journal of Power Sources [online]. 130(1-2), 291-298 [cit. 2024-02-16]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.026
- [19] BRAIN, Marshall, Charles W. BRYANT a Clint PUMPHREY, 2015. How batteries work. Battery Arrangement and Power—HowStuffWorks [online]. [cit. 2024-02-14]. Dostupné z: <http://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/battery6.htm/printable>
- [20] SAYILGAN, E., T. KUKRER, G. CIVELEKOGLU, F. FERELLA, A. AKCIL, F. VEGLIO a M. KITIS, 2009. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. Hydrometallurgy [online]. 97(3-4), 158-166 [cit. 2024-03-09]. ISSN 0304386X. Dostupné z: doi:10.1016/j.hydromet.2009.02.008
- [21] CROMPTON, T.R., 2000. Battery Reference Book. Third edition. Elsevier Science & Technology. ISBN 07506 4625 X.
- [22] ZHANG, Jie, Qixing ZHOU, Yawen TANG, Liang ZHANG a Yanguang LI, 2019. Zinc-air batteries: are they ready for prime time? Chemical Science [online]. 2019-10-9, 10(39), 8924-8929 [cit. 2024-03-09]. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/C9SC04221K
- [23] KLOCHKO, Kateryna, 2024. Mineral Commodity Summaries. Dostupné také z: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024-lead.pdf>
- [24] IKEA, 2020. IKEA to remove non-rechargeable alkaline batteries by 2021. IKEA. IKEA [online]. 2021 [cit. 2024-03-22]. Dostupné z: [https://www.ikea.com/us/en/news-room/corporate-news/ikea-to-remove-non-rechargeable-alkaline-batteries-by-2021-pubb6aee8b0#:~:text=%C3%84lmhult%2C%20Sweden%20\(September%2030%2C,furnishing%20range%20by%20October%202021.](https://www.ikea.com/us/en/news-room/corporate-news/ikea-to-remove-non-rechargeable-alkaline-batteries-by-2021-pubb6aee8b0#:~:text=%C3%84lmhult%2C%20Sweden%20(September%2030%2C,furnishing%20range%20by%20October%202021.)
- [25] HAMADE, Ramsey, Raghid Al AYACHE, Makram Bou GHANEM, Sleiman El MASRI a Ali AMMOURI, 2020. Life Cycle Analysis of AA Alkaline Batteries. Procedia Manufacturing [online]. 43, 415-422 [cit. 2024-03-23]. ISSN 23519789. Dostupné z: doi:10.1016/j.promfg.2020.02.193
- [26] MPS, 2023. An Introduction to Batteries: Components, Parameters, Types, and Chargers. MonolithicPower [online]. [cit. 2024-04-27]. Dostupné z: <https://www.monolithicpower.com/an-introduction-to-batteries-components-parameters-types-and-chargers>
- [27] WAAREE ESS, 2022. Lithium-ion Battery vs Lithium Polymer Battery. WAAREE ESS [online]. [cit. 2024-03-10]. Dostupné z: <https://waareeess.com/lithium-ion-battery-vs-lithium-polymer-battery/>
- [28] VYTLAČIL, Petr, 2018. Recyklace li-ion baterií – úvod. O ENERGETICE [online]. [cit. 2024-03-22]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/akumulace-energie/recyklace-lithium-ion-baterii-uvod>
- [29] SKYLLAS-KAZACOS, Maria, Barun K. CHAKRABARTI, Yashar S. HAJIMOLANA, Farouq S. MJALLI a Muhammad SALEEM, 2011. Progress in Flow

- Battery Research and Development. Journal of The Electrochemical Society [online]. 158(8) [cit. 2024-03-01]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.3599565
- [30] WANG, Wei, Qingtao LUO, Bin LI, Xiaoliang WEI, Liyu LI a Zhenguo YANG, 2013. Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development. Advanced Functional Materials [online]. 2013-02-25, 23(8), 970-986 [cit. 2024-03-10]. ISSN 1616-301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201200694
- [31] BUREŠ, Martin, 2018. Simulation of long-term cycling of vanadium redox flow battery. Praha. Dostupné také z: <http://uchi-old.vscht.cz/uploads/svk/C5.pdf>. Akademická práce. VŠCHT Praha, Ústav chemického inženýrství. Vedoucí práce Prof. Dr. Ing. Juraj Kosek.
- [32] FAIRCLOUGH, Caty, 2017. Advancing Vanadium Redox Flow Batteries with Modeling. COMSOL [online]. [cit. 2024-03-03]. Dostupné z: <https://www.comsol.com/blogs/advancing-vanadium-redox-flow-batteries-with-modeling/>
- [33] DOETSCH, Christian a Jens BURFEIND, 2022. Vanadium redox flow batteries. In: Storing Energy [online]. Elsevier, s. 363-381 [cit. 2024-04-19]. ISBN 9780128245101. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-824510-1.00030-1
- [34] GOUVEIA, Joana, Adélio MENDES, Ricardo MONTEIRO, Teresa M. MATA, Nídia S. CAETANO a Antonio A. MARTINS, 2020. Life cycle assessment of a vanadium flow battery. Energy Reports [online]. 6, 95-101 [cit. 2024-03-22]. ISSN 23524847. Dostupné z: doi: 10.1016/j.egyr.2019.08.025
- [35] WU, Maochun, Tianshou ZHAO, Ruihan ZHANG, Haoran JIANG a Lei WEI, 2018. A Zinc–Bromine Flow Battery with Improved Design of Cell Structure and Electrodes. Energy Technology [online]. 6(2), 333-339 [cit. 2024-03-09]. ISSN 2194-4288. Dostupné z: doi:10.1002/ente.201700481
- [36] RAJARATHNAM, Gobinath Pillai a Anthony Michael VASSALLO, 2016. The Zinc/Bromine Flow Battery [online]. Singapore: Springer Singapore. [cit. 2024-03-09]. SpringerBriefs in Energy. ISBN 978-981-287-645-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-287-646-1
- [37] WU, M.C., T.S. ZHAO, H.R. JIANG, Y.K. ZENG a Y.X. REN, 2017. High-performance zinc bromine flow battery via improved design of electrolyte and electrode. Journal of Power Sources [online]. 355, 62-68 [cit. 2024-03-09]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2017.04.058
- [38] ALI, Hayder, Hassan Abbas KHAN a Michael PECHT, 2022. Preprocessing of spent lithium-ion batteries for recycling: Need, methods, and trends. Renewable and Sustainable Energy Reviews [online]. 168 [cit. 2024-04-24]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2022.112809
- [39] EUROSTAT, 2023. Sales and collection of portable batteries and accumulators (tonnes, EU, 2009-2021). ISSN 2443-8219.
- [40] Ekolist, 2016. Kam s použitými bateriemi? Koukněte na mapu [online]. [cit. 2024-03-09]. Dostupné z: <https://ekolist.cz/cz/zelena-domacnost/rady-a-navody/kam-spouzitymi-bateriemi-kouknete-na-mapu>.
- [41] ECOBAT S.R.O. Proč třídíme baterie. Ecobat [online]. [cit. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://www.ecobat.cz/proc-tridime-baterie-baterie-do-kose-nepatri-kam-patrihttps-www-ecobat-cz-proc-tridime-baterie-www-ecobat-cz/>
- [42] EVROPSKÁ RADA, RADA EVROPSKÉ UNIE, 2024. Evropský akt o kritických surovinách pro budoucnost dodavatelských řetězců EU. Evropská Rada, Rada

- Evropské unie [online]. 2024-04-18 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: <https://www.consilium.europa.eu/cs/infographics/critical-raw-materials/#0>
- [43] MISHRA, Gautam, Rohit JHA, Arunabh MESHARAM a Kamalesh K. SINGH, 2022. A review on recycling of lithium-ion batteries to recover critical metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 10(6) [cit. 2024-03-31]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2022.108534
- [44] L, Jennifer, 2024. Why Lithium Prices are Plunging and What to Expect. *CarbonCredits.Com* [online]. [cit. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://carboncredits.com/why-lithium-prices-are-plunging-and-what-to-expect/>
- [45] STATISTA RESEARCH DEPARTMENT, 2024. Average lithium carbonate price from 2010 to 2023. *Statista.com* [online]. [cit. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/606350/battery-grade-lithium-carbonate-price/>
- [46] HARPER, Gavin, Roberto SOMMERVILLE, Emma KENDRICK, et al., 2019. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature* [online]. 2019-11-07, 575(7781), 75-86 [cit. 2024-04-07]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/s41586-019-1682-5
- [47] BUCHMANN, Isidor, 2021. BU-705a: Battery Recycling as a Business. *Battery University* [online]. 29-Oct-2021 [cit. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-705a-battery-recycling-as-a-business>
- [48] Commodities, 2024. *Trading Economics* [online]. Sunday, March 31, 2024 [cit. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://tradingeconomics.com/commodities>
- [49] KIM, Seoa, Jaeyeon BANG, Junsang YOO, et al., 2021. A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling. *Journal of Cleaner Production* [online]. 294 [cit. 2024-03-31]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2021.126329
- [50] How VRFBs and Vanadium Electrolyte Support a Circular Economy. *C-Tech Innovation* [online]. 2021 [cit. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://www.ctechinnovation.com/how-vrfs-and-vanadium-electrolyte-support-a-circular-economy/>
- [51] The Benefits of a High Purity Vanadium Electrolyte in VRFBs. *C-Tech Innovation* [online]. 2021 [cit. 2024-04-19]. Dostupné z: <https://www.ctechinnovation.com/benefits-of-a-high-purity-vanadium-electrolyte-in-vrfs/>
- [52] CENEK, Miroslav, 2003. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public. ISBN 80-86534-03-0.
- [53] WANG, Xue, Gabrielle GAUSTAD a Callie W. BABBITT, 2016. Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation. *Waste Management* [online]. 51, 204-213 [cit. 2024-04-07]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2015.10.026
- [54] ZHANG, Xiaoxiao, Li LI, Ersha FAN, Qing XUE, Yifan BIAN, Feng WU a Renjie CHEN, 2018. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries. *Chemical Society Reviews* [online]. 47(19), 7239-7302 [cit. 2024-04-07]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C8CS00297E
- [55] YAO, Lin Peng, Qi ZENG, Ting QI a Jia LI, 2020. An environmentally friendly discharge technology to pretreat spent lithium-ion batteries. *Journal of Cleaner Production* [online]. 245 [cit. 2024-04-25]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2019.118820

- [56] JIN, Shan, Deying MU, Ziang LU, Ruhong LI, Zhu LIU, Yue WANG, Shuang TIAN a Changsong DAI, 2022. A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: Urgent status and technology advances. *Journal of Cleaner Production* [online]. 340 [cit. 2024-04-25]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2022.130535
- [57] ZHANG, Tao, Yaqun HE, Fangfang WANG, Hong LI, Chenlong DUAN a Caibin WU, 2014. Surface analysis of cobalt-enriched crushed products of spent lithium-ion batteries by X-ray photoelectron spectroscopy. *Separation and Purification Technology* [online]. 138, 21-27 [cit. 2024-04-07]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2014.09.033
- [58] PRAŽANOVÁ, Anna, Vaclav KNAP a Daniel-Ioan STROE, 2022. Literature Review, Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles, Part I: Recycling Technology. *Energies* [online]. 15(3) [cit. 2024-04-07]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en15031086
- [59] ZHANG, Tao, Yaqun HE, Linhan GE, Rusan FU, Xia ZHANG a Yajun HUANG, 2013. Characteristics of wet and dry crushing methods in the recycling process of spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 240, 766-771 [cit. 2024-04-07]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.009
- [60] HANISCH, Christian, Thomas LOELLHOEFFEL, Jan DIEKMANN, Kely Jo MARKLEY, Wolfgang HASELRIEDER a Arno KWADDE, 2015. Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes. *Journal of Cleaner Production* [online]. 108, 301-311 [cit. 2024-04-07]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2015.08.026
- [61] BATTERY COUNCIL INTERNATIONAL, 2024. How a Lead Battery Is Recycled. Battery Council International [online]. [cit. 2024-04-19]. Dostupné z: <https://battery-council.org/recycling-sustainability/how-a-lead-battery-is-recycled/>
- [62] GME RECYCLING, 2023. LEARN HOW TO RECYCLE LEAD ACID BATTERIES EFFECTIVELY. Gianni Mori Engineering [online]. [cit. 2024-04-19]. Dostupné z: <https://www.gme-recycling.com/can-lead-acid-batteries-be-recycled/>
- [63] FINK, Kae, Shriram SANTHANAGOPALAN, Julia HARTIG a Lei CAO, 2019. Characterization of Aged Li-Ion Battery Components for Direct Recycling Process Design. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2019-11-14, 166(15), A3775-A3783 [cit. 2024-04-14]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/2.0781915jes
- [64] ZHANG, Guangwen, Xue YUAN, Yaqun HE, Haifeng WANG, Tao ZHANG a Weinong XIE, 2021. Recent advances in pretreating technology for recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 406 [cit. 2024-04-07]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124332
- [65] EV EXPERT S.R.O., 2022. Recyklace lithiových baterií. EVEXPERT [online][cit. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://www.evexpert.cz/n/recyklace-lithiovych-baterii>
- [66] WUSCHKE, Lutz, Hans-Georg JÄCKEL, Thomas LEISSNER a Urs A. PEUKER, 2019. Crushing of large Li-ion battery cells. *Waste Management* [online]. 85, 317-326 [cit. 2024-04-14]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2018.12.042
- [67] GROSJEAN, Camille, Pamela Herrera MIRANDA, Marion PERRIN a Philippe POGGI, 2012. Assessment of world lithium resources and consequences of their geo-

- graphic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 16(3), 1735-1744 [cit. 2024-04-14]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2011.11.023
- [68] MESKANEN, Pauliina, 2023. Battery recycling. *Survivaltech.club* [online]. [cit. 2024-04-25]. Dostupné z: <https://www.survivaltech.club/newsletter/battery-recycling>
- [69] ABDALLA, Abdalla M., Mas F. ABDULLAH, Mohamed K. DAWOOD, et al., 2023. Innovative lithium-ion battery recycling: Sustainable process for recovery of critical materials from lithium-ion batteries. *Journal of Energy Storage* [online], 67 [cit. 2024-04-24]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2023.107551
- [70] BARKER, J., M. Y. SAIDI a J. L. SWOYER, 2003. Lithium Iron(II) Phospho-olivines Prepared by a Novel Carbothermal Reduction Method. *Electrochemical and Solid-State Letters* [online]. 6(3) [cit. 2024-04-07]. ISSN 10990062. Dostupné z: doi:10.1149/1.1544211
- [71] Chemeurope, 2020. Hydrometalurgie [online]. [cit. 2024-04-07]. Dostupné z: <https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Hydrometallurgy.html>
- [72] SOHN, Hong Yong a Milton E. WADSWORTH, 1979. *Rate Processes of Extractive Metallurgy* [online]. Boston, MA: Springer US [cit. 2024-04-07]. ISBN 978-1-4684-9119-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4684-9117-3
- [73] LI, Li, Xiaoxiao ZHANG, Matthew LI, Renjie CHEN, Feng WU, Khalil AMINE a Jun LU, 2018. The Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries: a Review of Current Processes and Technologies. *Electrochemical Energy Reviews* [online]. 1(4), 461-482 [cit. 2024-04-07]. ISSN 2520-8489. Dostupné z: doi:10.1007/s41918-018-0012-1
- [74] JOULIÉ, M., R. LAUCOURNET a E. BILLY, 2014. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 247, 551-555 [cit. 2024-03-31]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.128
- [75] GANESH, Aravind, Pushpavanam SUBRAMANIAM, Arshinder KAUR a Lakshmi VAIDYANATHAN, 2021. Comparison of Hydrometallurgical and Hybrid Recycling Processes for Lithium-ion Battery: An Environmental and Cost Analysis [online] [cit. 2024-04-07]. Dostupné z: doi:10.21203/rs.3.rs-528783/v1
- [76] SWAIN, Basudev, 2017. Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology* [online]. 172, 388-403 [cit. 2024-04-19]. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2016.08.031
- [77] ZHUANG, Wei-Qin, Jeffrey P FITTS, Caroline M AJO-FRANKLIN, Synthia MAES, Lisa ALVAREZ-COHEN a Tom HENNEBEL, 2015. Recovery of critical metals using biometallurgy. *Current Opinion in Biotechnology* [online]. 33, 327-335 [cit. 2024-04-07]. ISSN 09581669. Dostupné z: doi:10.1016/j.copbio.2015.03.019
- [78] AN, Liang, 2019. *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019 [cit. 2024-04-07]. ISBN 978-3-030-31833-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-31834-54
- [79] MONTOYA, Anthony T., Zhenzhen YANG, Erik U. DAHL, Krzysztof Z. PUPEK, Bryant POLZIN, Alison DUNLOP a J. T. VAUGHEY, 2022. Direct Recycling of Lithium-Ion Battery Cathodes: A Multi-Stage Annealing Process to Recover the Pristine Structure and Performance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2022-10-10, 10(40), 13319-13324 [cit. 2024-04-07]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.2c02643

- [80] SLOOP, Steve, Lauren CRANDON, Marshall ALLEN, Kara KOETJE, Lori REED, Linda GAINES, Weekit SIRISAKSOONTORN a Michael LERNER, 2020. A direct recycling case study from a lithium-ion battery recall. *Sustainable Materials and Technologies* [online]. 25 [cit. 2024-04-08]. ISSN 22149937. Dostupné z: doi: 10.1016/j.susmat.2020.e00152
- [81] GAINES, Linda a Yan WANG, 2021. How to Maximize the Value Recovered from Li-Ion Batteries: Hydrometallurgical or Direct Recycling? *The Electrochemical Society Interface* [online]. 2021-09-01, 30(3), 51-54 [cit. 2024-04-07]. ISSN 1064-8208. Dostupné z: doi:10.1149/2.F07213F
- [82] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Elektrozařízení. Ministerstvo životního prostředí [online]. 2023-12-28 [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://www.mzp.cz/cz/elektrozarizeni>
- [83] ČESKO. Zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech - znění od 1. 1. 2024. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010–2024 [cit. 21. 5. 2024]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-541#p1>
- [84] ČESKO. Zákon č. 542/2020 Sb., o výrobcích s ukončenou životností - znění od 1. 1. 2024. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010–2024 [cit. 21. 5. 2024]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-542#p2-1>
- [85] ČESKÁ LEGISLATIVA. ASEKOL [online]. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://www.asekol.cz/ceska-legislativa/>
- [86] ECOBAT. O ECOBATU. ECOBAT [online]. [cit. 2024-05-21]. Dostupné z: <https://www.ecobat.cz/o-ecobatu-sluzby-a-prinos/>
- [87] Directive 2000/53/EC on End of Life Vehicles [online], 2000. Brussels, Belgium: The European Parliament and the Council of the European Union [cit. 2024-04-28].
- [88] VRÁNKOVÁ, Kateřina, 2023. Zorientujte se v nových pravidlech EU o bateriích. *Ecobat* [online]. [cit. 2024-04-27]. Dostupné z: <https://www.ecobat.cz/2023/10/06/harmonogram-novych-pravidel-a-povinnosti-eu-o-bateriich/>
- [89] EVROPSKÝ PARLAMENT, 2023. Nová pravidla EU pro udržitelnější a etické baterie. *Evropský parlament* [online]. [cit. 2024-04-27]. Dostupné z: <https://www.europarl.europa.eu/topics/cs/article/20220228STO24218/nova-pravidla-eu-pro-udrzitelnejsi-a-eticke-baterie>
- [90] BUDÍN, Jan, 2023. Nová legislativa EU pro baterie vstoupila v platnost. Cílí na udržitelnost a bezpečnost. *O ENERGETICE.cz* [online]. [cit. 2024-04-27]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/energeticka-legislativa-eu/nova-legislativa-eu-pro-baterie-vstoupila-v-platnost-cili-na-udrzitelnost-a-bezpecnost>
- [91] EDSTRÖM, Kristina, 2023. INVENTING THE SUSTAINABLE BATTERIES OF THE FUTURE. *Battery 2030+* [online]. [cit. 2024-04-28]. Dostupné z: <https://battery2030.eu/wp-content/uploads/2023/09/B-2030-Science-Innovation-Roadmap-updated-August-2023.pdf>
- [92] NDRC, 2015. Technical Policy for Recycling and Utilization of Electric Vehicle Power Batteries. National Development and Reform Commission [online]. [cit. 2024-04-25]. Dostupné z: https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/gg/201601/t20160128_961147.html
- [93] MICHOLLEK, Nadine, 2024. EV battery recycling: EU's chance to cut China reliance. *Deutsche Welle* [online]. [cit. 2024-04-28]. Dostupné z: <https://www.dw.com/en/ev-battery-recycling-eus-chance-to-cut-china-reliance/a-68188191>

- [94] KNIGHT, Alfred H, 2023. BATTERY RECYCLING IN SOUTH KOREA – CIRCULAR ECONOMY. AHKGroup [online]. [cit. 2024-04-27]. Dostupné z: <https://www.ahkgroup.com/battery-recycling-south-korea/>
- [95] CHENG, Kevin, 2022. EV battery report: South Korean companies plan aggressive expansion. DigiTimes Asia [online]. [cit. 2024-04-27]. Dostupné z: <https://www.digitimes.com/news/a20220323VL202/ev-battery-south-korea.html>
- [96] KALINA, Pavel, 2021. Jižní Korea – svět, závod o strategické suroviny pro elektromobily začal. Velvyslanectví České republiky v Soulu [online]. 2022-03-25 [cit. 2024-04-27]. Dostupné z: https://mzv.gov.cz/seoul/cz/obchod_a_ekonomika/ta_cr_program_delta_2_3_verejna_soutez.html
- [97] ZHAO, Yanyan, Oliver POHL, Anand I. BHATT, Gavin E. COLLIS, Peter J. MAHON, Thomas RÜTHER a Anthony F. HOLLENKAMP, 2021. A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling. Sustainable Chemistry [online]. 2(1), 167-205 [cit. 2024-04-28]. ISSN 2673-4079. Dostupné z: [doi:10.3390/suschem2010011](https://doi.org/10.3390/suschem2010011)
- [98] CALL2RECYCLE, 2023. The Rechargeable Battery Recycling Corporation (RBRC) provides free and easy enrollment for businesses. Call2Recycle [online]. [cit. 2024-04-28]. Dostupné z: <https://www.call2recycle.org/the-rechargeable-battery-recycling-corporation-rbrc-provides-free-and-easy-enrollment-for-businesses/>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1 Schéma Voltova sloupu [8].....	13
Obr. 1.2 Schéma primární (vlevo) a sekundární baterie (vpravo) [3].....	15
Obr. 2.1 Princip fungování Li-ion baterie [26]	18
Obr. 2.2 Princip fungování redoxní baterie [30].....	19
Obr. 3.1 Vývoj prodeje a sběru baterií a akumulátorů v EU mezi lety 2009–2021 (v tunách)[39]	21
Obr. 3.2 Pořadí předúpravy před recyklačními procesy [49].....	24
Obr. 3.3 Nákres odrazového drtiče mokrého drcení [59].....	24
Obr. 3.4 Procesy metod recyklace LIB na konci životnosti [81]	26
Obr. 5.1 Upravené zkušební zařízení	32
Obr. 5.2 Zkušební zařízení v provozu.....	32
Obr. 5.3 Proces promývání hrubé směsi vodou	33
Obr. 5.4 Přesytá černá hmota	33
Obr. 5.5 Převravní vanička se jemným sítem	33
Obr. 5.6 Vysušené podsítné (černá hmota)	34
Obr. 5.7 Závislost teploty na průběhu testu	34
Obr. 5.8 Závislost teploty vzorku a koncentrace C ₃ H ₈ na průběhu testu.....	34
Obr. 5.9 Závislost teploty na průběhu testu při 200 °C.....	35
Obr. 5.10 Závislost teploty vzorku a koncentrace C ₃ H ₈ na průběhu testu.....	35
Obr. 5.11 Vzorek před sušením (a), vzorek po sušení při teplotě 250 °C (b) a při teplotě 200 °C (c)	35

SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1 Materiálová bilance Li-ion baterií [28].	18
Tab. 2.2 Materiálová bilance VRFB [34]	19
Tab. 3.1 Seznam materiálových nákladů v USD za tunu k roku 2024 [48]	22
Tab. 5.1 Hmotnostní bilance experimentů.....	36