

POUŽITÉ LÍTIOVÉ AKUMULÁTORY AKO HODNOTNÝ ZDROJ KRITICKÝCH SUROVÍN

SPENT LITHIUM BATTERIES AS A VALUABLE SOURCE OF CRITICAL RAW MATERIALS

Kristína Talianová¹ – Martina Laubertová² – Zita Takáčová¹
Dušan Oráč¹ – Petra Růžičková¹ – Klaudia Kundráková¹

Abstract

The thesis discusses the recovery of selected metals from used and discarded smartphones. The work also includes an analysis of the current production of waste from electronic and electrical equipment. At the same time, the work also discusses the life cycle of discarded smartphones. Smartphones were manually dismantled in order to obtain black mass from discarded batteries. The aim was to characterize the input sample of black mass as a valuable source of critical raw materials.

Keywords: Smartphones, batteries, black mass, lithium, cobalt

Úvod

Každoročne narastá produkcia odpadov z elektrických a elektronických zariadení. Tieto zariadenia obsahujú vyše 60 rôznych kovov a zlúčenín. Od roku 2031 budú členské štáty Európskej únie povinné vyzbierať až 61 % odpadov z elektrických a elektronických zariadení a až 95 % materiálov z akumulátorov bude musieť byť recyklovaných. Významné množstvo týchto kovov patrí medzi kritické suroviny Európskej únie. Európska únia zaviedla register kritických surovín z dôvodu, že sa jedná o strategické suroviny, ktorými členské štáty Európskej únie nedisponujú alebo sa jedná o nebilančné zásoby daných surovín. Cieľom Európskej únie je udržať si samostatnosť vo výrobe moderných produktov, ako sú smartfóny, elektromobily či solárne panely. Z toho dôvodu sa navyšuje miera recyklácie vybraných odpadov so zámerom získať kritické suroviny, ktoré môžu byť využité v ďalšej výrobe. Akumulátory z vyradených smartfónov obsahujú kritické suroviny, konkrétne kobalt, lítium a grafit. Od roku 2027 bude musieť mať každý smartfón či tablet vymeniteľnú batériu (akumulátor) podľa smernice Európskeho parlamentu (EU) 2019/1020, ktorá ustanovuje nové právne predpisy v oblasti odpadov z akumulátorov a batérií, čo prispeje k efektívnejšej recyklácii, keďže dôjde k ich demontáži pred samotným spracovaním. Cieľom práce je charakterizácia aktívnej hmoty ako vstupného materiálu po ručnej demontáži z vyradených smartfónov.

Súčasný stav problematiky

V tejto kapitole sa rozoberá súčasný stav v oblasti výroby smartfónov a produkcie odpadov. Vzhľadom na masívny nárast spotrebiteľského dopytu po smartfónoch a krátkého životného cyklu týchto produktov vzrastá aj množstvo vyprodukovaného odpadu. Tento nárast sa zvýšil o 2,5 milióna ton ročne oproti roku 2016 a najväčší podiel produkcie elektrického a elektronického odpadu vzrástol v Ázii. Celosvetová produkcia odpadov bola v roku 56 miliónov ton ročne, pričom v Ázii bolo vyprodukovaných 24 miliónov ton odpadu [1]. Dĺžka ich životného cyklu sa pohybuje okolo dvoch rokov, pretože nové aktualizácie softvéru spomaľujú zariadenia [2]. Smartfóny obsahujú približne šesťdesiat surovín, väčšie množstvo z nich tvoria kritické suroviny.

¹ Ing. Kristína Talianová, doc. Ing. Zita Takáčová, PhD., doc. Ing. Dušan Oráč, PhD., Ing. Petra Růžičková, Ing. Klaudia Kundráková, Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Letná 1/9, 042 00 Košice, kristina.talianova@tuke.sk

² doc. Ing. Martina Laubertová, PhD., Technická univerzita v Košiciach, Fakulta baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií, Letná 1/9 Košice, martina.laubertova@tuke.sk

Ťažba týchto materiálov prebieha v krajinách, kde dochádza k detskej práci pri nedostačujúcich bezpečnostných podmienkach, porušovaniu ľudských práv. Je dokázané, že prach vznikajúci pri ťažbe kobaltu je nebezpečný a spôsobuje pľúcne ochorenia, napriek tomu sa v Kongu pri ťažbe kobaltu nevyužívajú ochranné odevy a masky [3].

Prieskumy ukazujú, že len 13 % spotrebiteľov používa smartfóny dlhšie ako dva roky. Dochádza tým k vyššej spotrebe kritických surovín a zároveň k podporovaniu ťažby týchto materiálov aj napriek nevyhovujúcim podmienkam, ktoré sú prítomné pri ťažbe. Celkové zásoby kritických surovín sú obmedzené a recyklácia je jednou z možností šetrenia primárnych zdrojov. Ďalšími možnosťami v oblasti smartfónov je dlhšia doba užívania alebo kúpa repasovaných smartfónov [3].

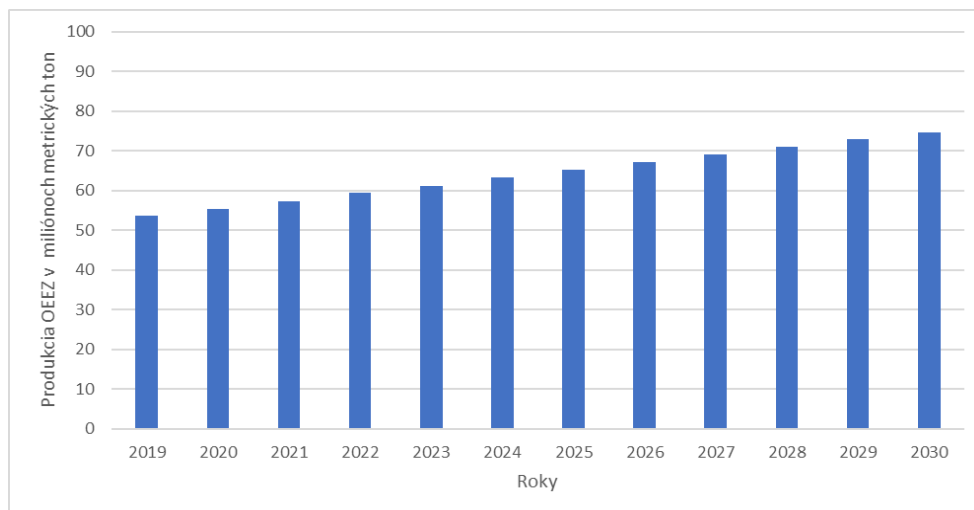
Posudzovanie životného cyklu

V súčasnosti sa kladie veľký dôraz na rozvoj technológií a produktov, ktoré sú šetrné k životnému prostrediu. Jedná sa o energeticky usporenejšie technológie a zároveň ide o celkový prístup, ktorého cieľom je minimalizovať environmentálne vplyvy na životné prostredie. Metóda LCA (life cycle assessment- posudzovanie životného cyklu) je pevne definovaná normami rady ISO 14 040. Je jednou z najdôležitejších informačných tokov v environmentálnom manažerstve. Túto metódu je možné definovať ako zhromažďovanie a vyhodnocovanie vstupov, výstupov a ich možný dopad na životné prostredie [4].

Produkcia odpadov

Smartfóny patria medzi OEEZ (odpady z elektrických a elektronických zariadení). V rámci slovenskej a európskej legislatívy patrí OEEZ k vybranému prúdu odpadov. V súčasnosti dochádza k nárastu produkovania tohto druhu odpadu. V roku 2021 bolo na území Slovenska vyprodukovaných 49 181 ton -OEEZ, čo predstavuje produkciu 9,04 kg na obyvateľa [5].

Batérie v smartfónoch a ďalších zariadeniach budú od roku 2027 musieť byť vymeniteľné podľa novej smernice (EÚ) 2023/1542 z 12. júla 2023 o batériách a odpadových batériách [6]. Vo svete bolo v roku 2023 vyprodukovaných 61,3 milióna ton odpadu z OEEZ [7]. Podľa statista.com je predpoklad, že do roku 2030 dôjde k nárastu produkcie OEEZ o 21 % oproti roku 2023 ako je možné pozorovať na Obr.1 [8].



Obr. 1. Predpoklad produkcie odpadov OEEZ do roku 2030 [8]

Kritické suroviny

Suroviny sú pre hospodárstvo členských krajín Európskej Únie veľmi dôležité. Tvoria totiž priemyselnú základňu pre výrobu tovarov, aplikácií a moderných technológií. Spoľahlivý a neobmedzený prístup k určitým surovinám je v rámci EÚ ale aj celého sveta čoraz väčším problémom. Na riešenie tohto problému vytvorila Európska Únia zoznam kritických surovín (CRM-critical raw materials- kritické suroviny), ktorý je pravidelne aktualizovaný. CRM kombinuje suroviny, ktoré majú veľký význam pre hospodárstvo EÚ a predstavujú vysoké riziko spojené s ich dodávaním.

Tieto suroviny sú dôležité najmä pre svoje prepojenie s priemyslom, kde neenergetické suroviny sú prepojené so všetkými odvetviami v rôznych fázach. Zároveň sú dôležité na zabezpečenie moderných technológií. Smartfón obsahuje viac ako 50 kovov, ktoré prispievajú k jeho menšej hmotnosti a vysokej funkčnosti. V neposlednom rade sú dôležité tieto suroviny pri vývoch zelených technológií, ako sú solárne panely, elektromobily a veterné turbíny, ktoré znižujú vplyv človeka na životné prostredie. V nasledujúcej tabuľke (Tabuľka 1.) sa nachádza prehľad kritických kovov EÚ pre rok 2023. Aj napriek tomu, že nikel a meď nespĺňajú prahové hodnoty CRM, aj napriek tomu boli zaradené do zoznamu CRM ako strategické suroviny v súlade so zákonom o kritických surovinách [9].

Tabuľka 1. Prehľad niektorých kritických surovín [9]

Kritické suroviny EÚ			
Gálium	Germánium	Niób	Grafit
Kobalt	Kovy vzácnych zemín	Nikel	Kovy platinovej skupiny
Hliník (bauxit)	Lítium	Meď	Vanád

V nasledujúcej tabuľke sa nachádza prehľad obsahu vybraných kovov v primárnej surovine a sekundárnej surovine.

Tabuľka 2. Obsah vybraných kovov v primárnych a sekundárnych surovinách [10]

Prvok	Primárna surovina [%]	Sekundárna surovina [%]
Li	2,2	3
Co	< 1	25
Cu	< 1	1,5

Experimentálna časť

V experimentálnej časti boli využité vyradené smartfóny poskytnuté spoločnosťou U.S. Steel Košice, s.r.o. v rámci projektu NextGen Steel, vďaka ktorému pochádza k vzdelávaniu študentov základných a stredných škôl v oblasti recyklácie vyradených smartfónov. Experimentálna časť pozostávala z nasledovných krokov: ručná demontáž, mechanická úprava, charakterizácia vzorky, Experimentálna časť pozostávala z prípravy vzorky s cieľom získať z vyradených akumulátorov aktívnu hmotu. Aktívna hmota je priemyselný termín, ktorým sa označuje zmes grafitu, elektrolytu a kovov, ktoré sa nachádzajú v akumulátoroch. Táto zmes obsahuje cenné kovy ako je lítium, kobalt, mangán, nikel a veľkú časť tvorí grafit. V rámci experimentálnej časti sa smartfóny ručne rozoberali, vytvorila sa materiálová bilancia. Následne sa ručne demontovali akumulátory a získaná aktívna hmota sa charakterizovala.

Materiál a metódy

V prvej fáze experimentov sa získala aktívna hmota z vyradených batérií ručnou demontážou. Chemické zloženie oboch vzoriek bolo stanovené metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) pomocou zariadenia VarianSpectrometer AA 20+ a mineralogické zloženie sa určilo metódou XRD (röntgenova difrakčná fázová analýza) pomocou zariadenia Rtg difraktometer X-PANalyticalX'Pert PRO MRD (Co-K α). Morfológia častíc bola pozorovaná na skenovacom elektrónovom mikroskope (SEM) MIRA3 FE-SEM a lokálna semikvantitatívna prvková analýza bola realizovaná metódou EDX (röntgenovej disperznej spektroskopie) pomocou prídavného zariadenia (TESCAN, USA, presnosť: 1,2 nm pri 30 kV; 2,3 nm pri 3 kV).

Mechanická predúprava

Cieľom ručnej demontáže bolo získanie akumulátorov z vyradených smartfónov. Akumulátory sa následne mechanicky upravili s cieľom získania aktívnej hmoty. Počas experimentu bolo pre materiálovú bilanciu rozobraných päť vyradených smartfónov, zo spoločnosti U.S.Steel Košice, s.r.o. Na nasledujúcich obrázkoch (Obr.2.) sa nachádza prehľad ručnej demontáže vyradených smartfónov.



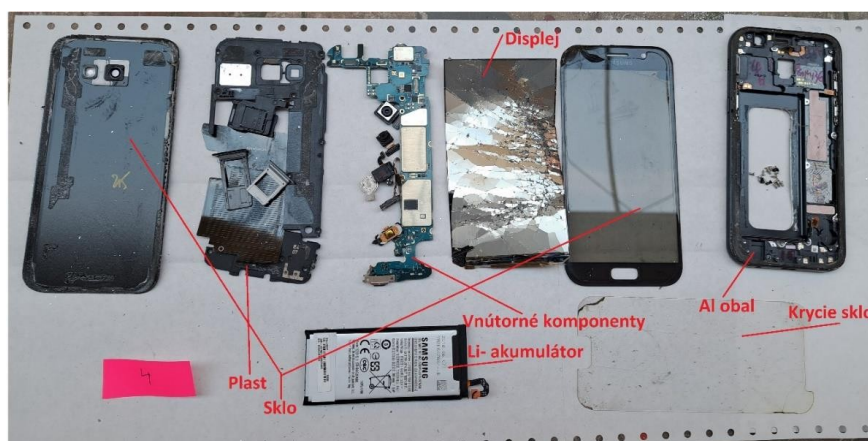
A



B

Obr. 2. Postup ručnej demontáže smartfónu a získané frakcie

Na nasledujúcom obrázku (Obr.3.) sa nachádza vyobrazenie vnútorných komponentov získaných zo smartfónov spolu s popisom.



Obr. 3. Rozobratý smartfón s popisom

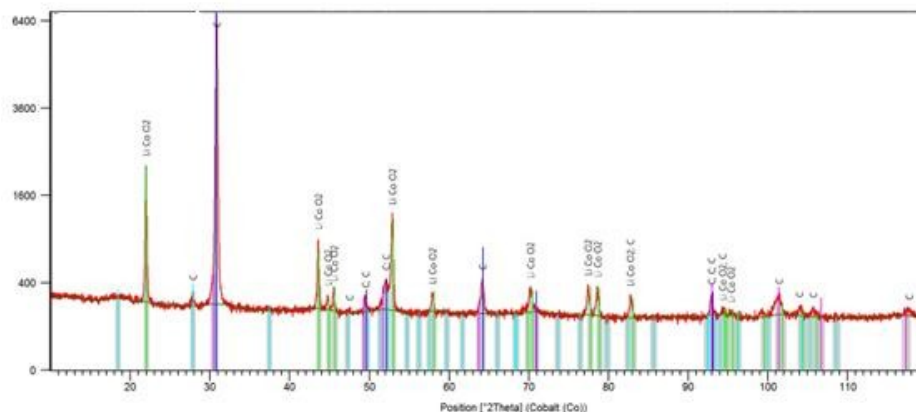
V nasledujúcej tabuľke (Tabuľka 3) sa nachádza prehľad komponentov smartfónu a ich percentuálne zastúpenie. Zároveň je v tabuľke zahrnutý aj prepočet jednotlivých komponentov na 1 tonu materiálu. Ako vyplýva z tabuľky 2., z 1 tony vstupného materiálu možno získať okolo 240 kg akumulátorov a okolo 105 kg vnútorných komponentov, ako sú dosky plošných spojov.

Tabuľka 3. Materiálová bilancia vyradených smartfónov a prepočet na 1 t vstupného materiálu

Komponenty	Priemerná hmotnosť [g]	Percentuálne zastúpenie [%]	Prepočet na 1 t vstupného materiálu [kg]
Sklo	37,93	23,03	230,33
Plast	9,38	5,70	56,96
Displej	8,87	5,39	53,86
Akumulátor	41,03	24,92	249,17
Indukčné nabíjanie	1,98	1,20	12,02
Al obal	39,55	24,01	240,14
Fe materiál	1,10	0,67	6,68
Vnútorne komponenty	17,25	10,47	104,75
Krycie sklo	7,59	4,61	46,09
Spolu	164,68	100,00	1000,00

Charakterizácia vzorky aktívnej hmoty

Vstupným materiálom pre experimenty bola aktívna hmota získaná z akumulátorov vyradených smartfónov, ktorá sa získala ručnou demontážou. Charakterizácia vzorky t.j. popis kvalitatívnych a kvantitatívnych vlastností aktívnej hmoty je nutným krokom pre ďalšie štúdium a navrhovanie experimentálnych podmienok pre spracovanie lítiových akumulátorov. Na základe literárneho prehľadu je možné predpokladať, že aktívna hmota obsahuje lítium, kobalt a grafit. Na potvrdenie týchto predpokladov bolo nutné vykonať viacero analýz na získanie presnejších informácií o chemickom zložení materiálu. Zároveň bolo nutné zistiť v akých fázach (mineráloch) sa jednotlivé prvky nachádzajú v aktívnej hmote. Fázové (mineralogické) zloženie ideálnej aktívnej hmoty bolo stanovené pomocou difrakčnej fázovej analýzy. Na nasledujúcom obrázku (Obr. 4.) sa nachádza záznam fázového zloženia ideálnej vzorky.



Obr.4. Difrakčný záznam z RTG analýzy vstupnej vzorky aktívnej hmoty

V nasledujúcej tabuľke (Tabuľka 4.) sa nachádza prehľad minerálov, ktoré sa nachádzali v aktívnej hmote.

Tabuľka 4. Prehľad minerálov v aktívnej hmote zistených pri difrakčnej fázovej analýze

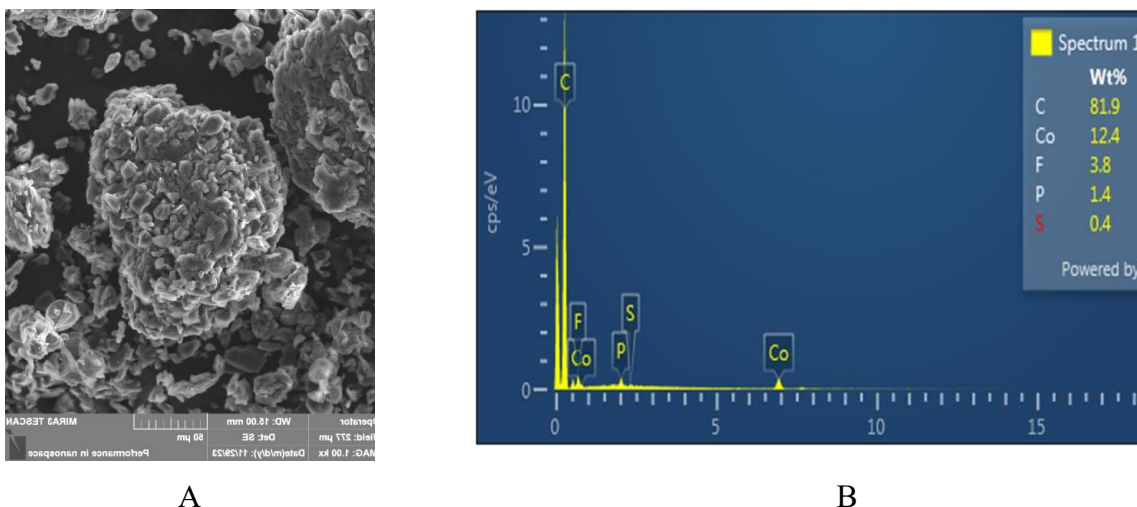
Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula
00-008-0415	Carbon	C
01-075-0532	Lithium Cobalt Oxide	Li Co O ₂

Následne sa vzorka podrobila AAS analýze na získanie prvkového chemického zloženia. Ako je možné vidieť v Tabuľke 5 obsah lítia je do 2 % a obsah kobaltu do 14 %. Priemerné percentuálne zastúpenie lítia v akumulátoroch sú 3 % a kobalt sa pohybuje okolo 25 % [10]. Uvedené obsahy vo vstupnej vzorke sú nižšie z dôvodu spôsobu „mechanickej predúpravy“. Keďže sa vstupná vzorka získavala zaškrabávaním z anód, katód a separátora vyradeného akumulátoru, nebolo možné extrahovať všetku aktívnu hmotu.

Tabuľka 5. Prvková chemická analýza aktívnej hmoty stanovená metódou AAS

Priemerné percentuálne zastúpenie [%]	Aktívna hmota			
	Li	Co	Cu	Al
Rozptyl	1,98	13,64	0	0
Štandardná odchýlka	0,12	0,78	-	-

Zároveň sa sledovala aj morfológia častíc vstupnej vzorky. Morfológia častíc bola pozorovaná na skenovacom elektrónovom mikroskope (SEM) a lokálna semikvantitatívna prvková analýza bola realizovaná metódou EDX (röntgenovej disperznej spektroskopie). Ako je možné vidieť na nasledujúcom obrázku (Obr. 5.), vstupná vzorka má globulitický tvar a vytvára zhluky.



A B
Obr.5. Záznam SEM-EDX analýzy vstupnej vzorky aktívnej hmoty
A) Morfológická analýza; B) Kvantitatívna analýza

Diskusia

Z výsledkov vyplýva, že aktívna hmota z vyradených akumulátorov zo smartfónov je perspektívnym zdrojom kritických surovín. Vzhľadom na zvyšujúci sa dopyt, ktorý vznikol v dôsledku vysokého nárastu produkcie elektromobilov, je nutné tieto kritické suroviny recyklovať. Vyradené akumulátory sú hodnotným zdrojom kritických surovín, pretože percentuálne zastúpenie kritických kovov je vyššie ako v primárnych surovinách. Zároveň dochádza k šetreniu primárnych zdrojov a životného prostredia, keďže je možné využívať už raz vytážené materiály.

Záver

Téma recyklácie vyradených smartfónov sa stáva stále viac aktuálnejšou, keďže mobilné telefóny obsahujú veľké množstvo vzácnych a ušľachtilých kovov, zároveň aj kritické suroviny Európskej únie. Vzhľadom na ich malé množstvo v primárnych surovinách je recyklácia o to dôležitejšia. V smartfónoch sa nachádzajú kritické suroviny, napr. v akumulátoroch sa nachádza aktívna hmota, ktorá obsahuje lítium a kobalt. Na základe charakterizácie aktívnej hmoty sa určilo, že je hodnotnou surovinou pri udržaní obehového hospodárstva keďže obsahuje vyššie percentuálne zastúpenie kritických surovín ako primárna surovina.

Podakovanie

Podakovanie patrí spoločnosti U.S.Steel Košice, s.r.o. za poskytnutie vyradených smartfónov na experimentálne účely. Táto práca vznikla v rámci spolupráce na projekte NextGen Steel s podporou Nadácie U.S.Steel Košice.

Podakovanie patrí aj Ústavu geotechniky SAV, v. v. i. v Košiciach za možnosť realizácie analýz na vzorkách odpadu. Práca bola zároveň riešená prostredníctvom Vedeckej grantovej agentúry VEGA č. 1/0408/23 a projektu APVV-23-0051

Literatúra

1. GOLZAR-AHMADI, M. - MOUSAVI, S.M.: Extraction of valuable metals from discarded AMOLED displays in smartphones using *Bacillus foraminis* as an alkali-tolerant strain. In: Waste Manag., vd 131, 226-236, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2021.06.006.
2. BHATTACHARJEE Y.: Smartphones revolutionize our lives—but at what cost? In: Natl. Geogr. Online Artic., 2019,[Online].
Dostupné na: <https://www.nationalgeographic.com/science/article/smartphones-revolutionize-our-lives-but-at-what-cost>
3. VOL, D.: What materials are used to make smartphones? In: Curiosity Guide [Online]. 2020. Dostupné na: <<https://curiosityguide.org/technology/what-materials-are-used-to-make-smartphones/>>
4. LCA - Životný Cyklus Výrobkov a ich Vplyv na Životné Prostredie [Online]. Dostupné na: <<https://envipak.sk/clanok/Posudzovanie-zivotneho-cyklu-LCA>>
5. Prúdy odpadov, 2022, [Online]. Dostupné na: <https://www.enviroportal.sk/indicator/detail?id=561&print=yes>.
6. EÚ zakáže dnešné mobily kontroverzný zákonom [Online]. Dostupné na: <<https://fontech.startitup.sk/eu-oficialne-zmeni-tvoj-smartfon-na-nepoznanie-schvalila-kontroverzny-zakon-ktory-rozdeluje-ludi/>>
7. Alina Oprea Humanity to generate 61.3 million tons of electrical waste in 2023, 29.9.2023, 2023. Cit: 20. apríl 2024. [Online]. Dostupné na: <https://www.greenforum.eu/environment/20230929/humanity-to-generate-613-million-tons-of-electrical-waste-in-2023-607>
8. United Nations University Global e-waste generation outlook 2030 | Statista [Online]. Statista 2021. Dostupné na: <<https://www.statista.com/statistics/1067081/generation-electronic-waste-globally-forecast/>>
9. KEERSEMAKER, M.: Critical Raw Materials, 2020. doi: 10.1007/978-3-030-40268-6_9.
10. TALIANOVÁ K.: Environmentálne aspekty a vplyvy spojené s výrobou kritických kovov využívaných v elektromobiloch, [Bakalárska práca], FMMR TUKE, 2022.
11. TALIANOVÁ K.: Spätné získavanie vybraných kovov zo smartfónov po skončení ich životného cyklu,[Diplomová práca], FMMR TUKE, 2024.