

PERSPEKTÍVY ZÍSKAVANIA NI A CO Z POUŽITÝCH BATÉRIÍ NA SLOVENSKU

Miškufová A., Havlík T., Petrániková M., Oráč D.

Technická univerzita v Košiciach Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov

e-mail: andrea.miskufova@tuke.sk, www.censo.sk

PERSPECTIVES OF NICKEL AND COBALT RECOVERY FROM SPENT BATTERIES IN SLOVAKIA

Miškufová A., Havlík T., Petrániková M., Oráč D.

Technical university of Kosice, Faculty of Metallurgy, Department of Non-Ferrous metals and Waste Treatment

e-mail: andrea.miskufova@tuke.sk, www.censo.sk

ABSTRAKT

Cieľom práce je poukázať na význam niklu a kobaltu pri fungovaní a zachovaní rozvoja modernej spoločnosti a zároveň na významné zdroje niklu a kobaltu, akými sú použité batérie a akumulátory. Snahou je priblížiť a sprehládniť možnosti výroby niklu a kobaltu z primárnych surovín a hľadať paralelu medzi výrobnými postupmi zameranými na získavanie niklu a kobaltu z primárnych a sekundárnych surovín a ich aplikovateľnosť pre podmienky Slovenska. Keďže sa v NiCd, NiMH a Li-ion článkoch nachádza približne 22 až 35 % niklu a do 20 % kobaltu, stávajú sa cennou surovinou na spracovanie. Takéto množstvá by mali zákonite byť predmetom záujmu spracovateľov, pretože primárne suroviny obsahujú podstatne menšie množstvá týchto kovov. Vo svete existuje viacero pyro- a hydrometalurgických alebo kombinovaných procesov na spracovanie batérií. Vzhľadom však na súčasnú nízku úroveň zberu použitých batérií a akumulátorov a celkove pomerne nízky výskyt týchto použitých batérií v porovnaní s inými typmi batérií sa v podmienkach Slovenska ukazuje ako optimálne riešenie menšia hydrometalurgická prevádzka s mechanickou predúpravou. Takáto prevádzka je schopná flexibilne reagovať na potreby spracovania rôznych typov elektrických článkov a ponúka možnosť získavania čistých kovov alebo zličenín alebo priamo oxidov a hydroxidov na báze Ni, Co na priame využitie pre výrobu nových batérií.

ABSTRACT

The aim of this work is to point out to nickel and cobalt as the metals without which the prosperity and sustainable development of modern society is not possible and significant sources of Ni and Co in spent portable batteries and accumulators. Moreover, the ambition is to summarize Ni and Co production processes from primary raw materials and analyze their applicability for secondary raw materials like batteries especially for Slovakia conditions. As it is known, NiMH, NiCd and Li-ion batteries may contain up to around 22-35 % Ni and up to 20 % Co. This should be a motivation for processors forasmuch as primary raw materials contain considerably much lower amounts of mentioned metals. Worldwide a several pyro-, hydrometallurgical or combined processes is put into practice. However, due to actual low collection rate of spent batteries and in general low occurrence of such type of batteries (in

comparison to other type batteries) the optimal solution for Slovakia conditions appears the smaller hydrometallurgical plant with mechanical pretreatment division. This type of plant offers a flexible operation able to treat and react on specific requirements of input materials and recovery of either pure metal or compounds (oxides, hydroxides) suitable for direct utilization in new batteries production.

Keywords: nickel, cobalt, spent batteries, recovery processes, primary raw materials, secondary raw materials

ÚVOD

Prosperita moderných spoločností priamo závisí od dostatočného množstva surovín. Prístup k minerálnym surovinám a možnosť ich využívania sú rozhodujúcimi pre riadne fungovanie hospodárstva. Keďže krajiny EÚ vo veľkej miere závisia od dovozu surovín a kovov, recyklácia sa stáva silným nástrojom na udržanie konkurencieschopnosti a rozvoja. Preto by rozumné nakladanie s druhotnými surovinami malo byť jednou z priorít štátneho a európskeho hospodárstva, ale vzhľadom na jestvujúce prekážky tomu stále tak nie je. Významnými prekážkami sú nedostatok informácií o kvalite recyklovaných materiálov a značné náklady na ich vyhľadávanie a spracovanie, keďže pre potenciálnych obchodných partnerov je často veľmi náročné získať informácie o vzájomnej existencii. Ďalšou prekážkou je nezodpovedajúce riadenie odpadu a zberných systémov v členských štátoch [1]. Ani Slovensko nie je v tomto ohľade výnimkou, napríklad úroveň nakladania a zberu prenosných batérií najmä od občanov na Slovensku je nízka a v súčasnosti neexistuje takmer žiadna ich recyklácia.

Cieľom tejto práce je preto prispieť k sprehľadneniu možných spôsobov spracovania primárnych a druhotných surovín s obsahom strategických kovov kobaltu a niklu a poukázať na zložitosť týchto technológií. Na druhej strane sú však použité prenosné batérie a akumulátory vzhľadom na veľmi vysoký obsah niklu a kobaltu v porovnaní s primárnymi surovinami ideálnymi druhotnými surovinami týchto strategických kovov. Snahou tohto príspevku je prispieť k rozvoju poznania v tomto smere a hľadať paralelu a možnosti aplikácie jestvujúcich a známych technológií na spracovanie primárnych surovín aj pre sekundárne zdroje pre podmienky Slovenska.

PRÍRODNÉ ZDROJE A VÝSKYT NIKLU A KOBALTU

Nikel a kobalt patria spolu so železom do triády feromagnetických kovov. Obidva kovy majú vysoký bod tavenia, sú ťažké a značne inertné. Nikel a kobalt sú významnými zliatinovými kovmi, ale ich vlastnosti ich predurčujú na veľmi široké použitie. Nikel sa využíva najmä pri výrobe korozivzdorných chrómniklových oceľových zliatin (cca 60 % spotreby), superzliatin (10 % spotreby) alebo iných špeciálnych zliatin, v katalyzátoroch, farbivách alebo vo forme zlúčenín v chemickom priemysle. Kobalt patrí nepochybne k strategickým kovom, ktorý má využitie v mnohých bežných, priemyselných a vojenských aplikáciách. Hoci existujú potenciálne náhrady kobaltu v istých aplikáciách, je ale zrejme, že náhrada Co v mnohých aplikáciách bude viesť k zníženiu výkonnosti produktov. Najväčšie využitie nachádza kobalt v superzliatinách, v magnetoch, v zliatinách odolných voči korózii a opotrebeniu, v rýchlореzných oceliach, cermetoch, cementovaných karbidoch (tvdokovoch), diamatových

nástrojoch, katalyzátoroch pre rafinérie a chemický priemysel, farbivách, pigmentoch a v neposlednom rade v batériách. Použitie niklu a kobaltu ako zložiek prenosných batérií je v súčasnosti mimoriadne významné, a to či už niklu v NiCd a NiMH akumulátoroch, alebo kobaltu v Li-ion a NiMH akumulátoroch, ktorého spotreba na tento účel predstavuje 25 % z celkovej spotreby kobaltu na svete [2].

V prírode sa obidva kovy nachádzajú vo viacerých mineráloch, z ktorých priemyselne využitie majú najmä sulfidické, oxidické a arzenidové rudy. Kobaltové minerály takmer vždy vyskytujú spolu s niklovými, alebo aj v rudách iných neželezných kovov. Obsah niklu býva v jeho rudách do 5 %, avšak obsah kobaltu je veľmi nízky, 0.06 až 0.7 %. Tab. 1 udáva prehľad bežných priemyselných minerálov niklu a kobaltu v ich rudách [3, 4].

Tab.1 Minerály niklu a kobaltu v ich rudách

Minerály niklu v jeho rudách					
sulfidické		oxidické		arzenidové	
pentlandit	(Ni,Fe) ₉ S ₈	nepouit	(Al,Ni,Mg) ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	chloantit	NiAs ₂
	(Ni,Co) ₉ S ₈	bunzenit	NiO	nikelín	NiAs
	(Ni,Fe) ₉ S ₈			Gersdorffit	NiAsS
millerit	NiS				
Minerály kobaltu v jeho rudách					
binait	(Co,Ni) ₃ S ₄	asbolan	(Co,Mn).O.MnO ₂ .4H ₂ O.Fe ₂ O	skutterudit	(Co,Ni)As ₃
karolit	CuCo ₂ S ₄	heterogenit	Co ₂ O ₃ .H ₂ O	smaltín	CoAs ₂
kobaltín	CoAsS	garnierit	(Al,Ni,Co,Mg) ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	chaloantit	(Ni,Co)As ₂
linneit	Co ₃ S ₄			erytrín	Co ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O

Na ťažbe niklových rúd sa najviac podieľa Ruská federácia, Austrália, Kanada, Nová Kaledónia a Indonézia, pričom ročne sa na svete vyťaží rudy s obsahom niklu okolo 1 500 000 ton. Na druhej strane medzi najväčších producentov čistého niklu sú Čína, Fínsko, Kanada a Austrália. Najväčšia spotreba Ni je však v USA, Japonsku, a Európe a do popredia sa dostáva Čína.

Ťažba kobaltových rúd sa sústreďuje najmä v krajinách ako Kongo, Zambia, Kanada, Kuba, Brazília, Austrália, Ruská federácia, Maroko, Čína. Najväčšiu spotrebu kobaltu zaznamenala v roku 2006 Európa a Japonsko, avšak rýchlo sa v spotrebe kobaltu vyrovnáva rovnako aj Čína. Odhadované svetové zásoby kobaltu sú 15 miliónov ton a sústreďujú sa najmä v Kongu, na Kube a v Austrálii. Majoritný podiel týchto zásob tvoria laterity (oxidické rudy) s obsahom Ni a ďalším zdrojom je Ni-Cu sulfidické rudy. Medzi zaujímavé zdroje kobaltu patria tiež hlbokomorské mangánové konkrécie. V roku 2007 sa vyrobilo na svete približne 53 900 ton kobaltu. Jeho spotreba stále narastá a predpokladá sa, že by mohla stúpnuť za istých predpokladov do roku 2015 na zhruba dvojnásobok (cca 110 000 ton ročne). Samozrejme tento vývoj bude ovplyvňovaný a bude závisieť od mnohých faktorov ako je ekonomická situácia, dostupnosť surovín, cenová politika, a podobne. [2].

Nie je bez zaujímavosti, že hoci je Slovensko krajina chudobná na nerastné suroviny, v Košickej kotline v Hodkoviach sa vyskytuje malé ložisko niklových rúd lateritického typu s obsahom 0.37 % Ni. Dôležitejšie je ložisko sulfidických rúd v oblasti Dobšinej, z ktorého sa v rokoch 1850 - 1918 vyťažilo približne 430 000 t Ni-Co rudy s obsahom 16 % niklu a 4 % kobaltu. V 19. storočí sa Dobšiná stala najväčším európskym producentom týchto rúd. V

súčasnosti sa na Slovensku niklové a kobaltové rudy neťažia, celá spotreba sa kryje dovozom zo zahraničia [5,6]

Ceny niklu a najmä kobaltu sú pomerne vysoké. V roku 2007 dosahovala priemerná cena kobaltu 54.56 US\$/kg a Ni 26.72 [7]. V súčasnosti sa však pohybujú ceny niklu a kobaltu podľa LME okolo 10 US\$ za kg Ni a 50 US\$ za kg Co [8].

VÝROBA Ni Z PRIMÁRNYCH SUROVÍN

V závislosti od zloženia a povahy surovín možno nikel vyrobiť buď pyrometalurgicky alebo hydrometalurgicky. Sulfidické rudy, resp. koncentráty sa spracovávajú tavením na kamienok, čo je zmes sulfidov kovov, často Ni_3S_2 , Cu_2S a FeS . Pokiaľ je prítomný arzén, vzniká ďalšia fáza, a to miešanka, čo je zmes arzenidov $NiAs$. Výhodou je, že tieto fázy sú nemiešateľné a vzhľadom na rozdielne merné hmotnosti ich možno navzájom od seba oddeliť v tekutej fáze. V ďalšom technologickom kroku nasleduje konvertorovanie, čo je odstraňovanie síry z kamienka do spalín a nežiadúcich prímiesí do trosky. Surový nikel sa v ďalšej fáze rafinuje pyrometalurgicky a/alebo elektrolyticky, čím sa získa čistý elektrolytický nikel.

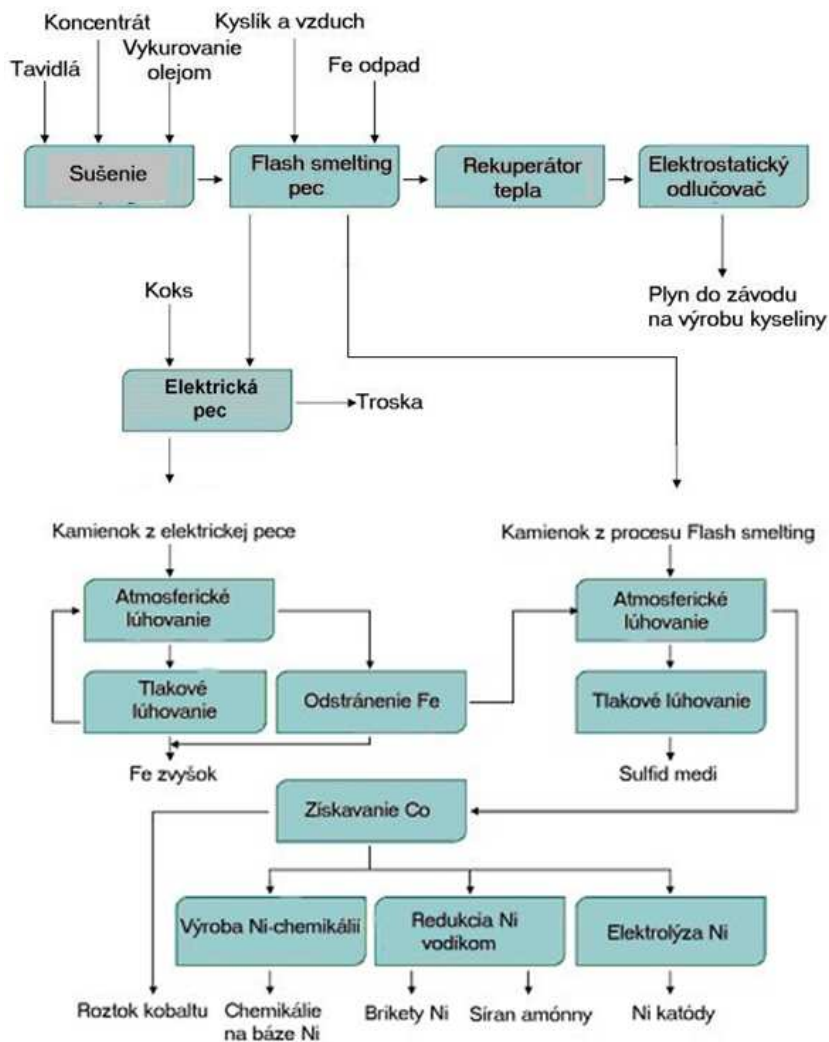
V skutočnosti sa však výlučne pyrometalurgická výroba niklu nepoužíva. Nevýhodou procesov tavenia je okrem toho, že sú absolútne nevhodné pre spracovanie chudobných lateritických rúd, často sa nepraktizuje získavanie kobaltu okrem Ni, ktorý tvorí pridanú hodnotu spracovania tejto suroviny. Vzhľadom na potrebu získania čistého niklu a tiež na potrebu oddeľovania niklu a kobaltu je výroba niklu takmer vždy kombinovanou pyrohydrometalurgickou, alebo čisto hydrometalurgickou cestou.

Spoločnosť Norilsk Nickel vo Fínsku produkuje 60 000 ton niklu ročne. V tomto procese sa tavia koncentráty v elektrickej peci a tavením vo vznose, čím sa získa niklový kamienok. Tento sa viacstupňovo lúhuje za normálnych podmienok teploty a tlaku, ako aj vysokotlakovo v kyslom prostredí. Získané roztoky sa očistia od Fe, Cu, Co a čistý roztok Ni sa podrobí buď tlakovej redukcii vodíkom, kedy sa získa práškový Ni, alebo elektrolyze za vzniku Ni katód alebo sa z neho vyrábajú komerčné chemikálie. Na oddeľovanie Co z roztoku sa používa kvapalinová extrakcia pomocou Cyanex 272.

Obr. 1 znázorňuje blokovú schému kombinovaného procesu výroby niklu v spoločnosti Norilsk Nickel, Harjavalta Fínsko [9].

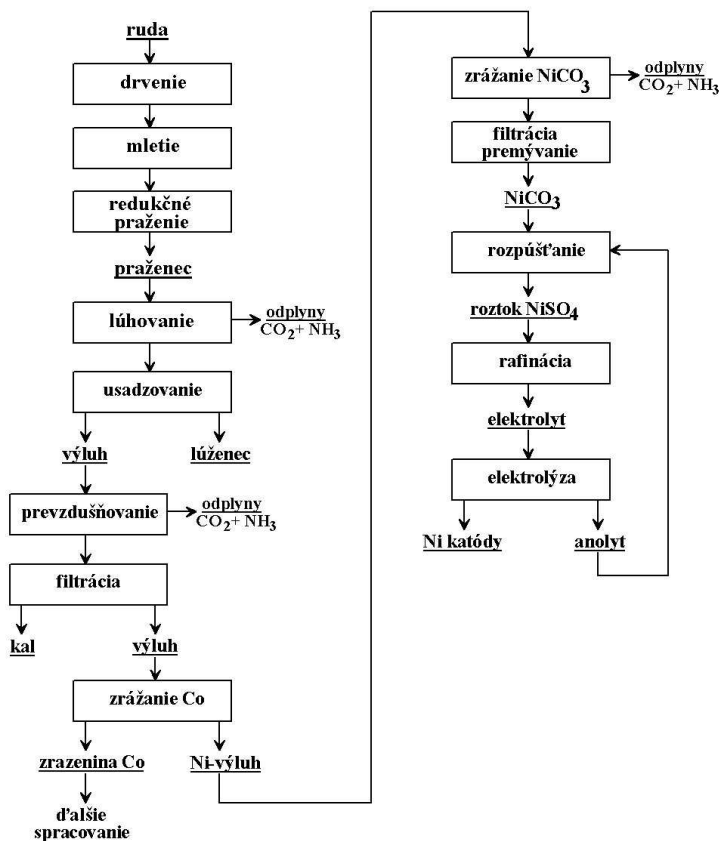
Na výrobu niklu sa v závislosti od typu spracovávanej rudy aplikujú principiálne dva základné hydrometalurgické postupy. Na spracovanie lateritických rúd je vhodný proces amoniakálneho lúhovania za normálnych podmienok, tzv. Caronov proces. Táto technológia bola po prvý raz aplikovaná v roku 1943 na Kube v závode Nicaro. V súčasnosti sa okrem Kuby aplikuje aj v Brazílii, na Filipínach a Austrálii a donedávna tiež na Slovensku [3,10].

Spoločnosť Sherritt Gordon (dnes Dynatec) v Kanade vyvinula a používala technológiu tlakového amoniakálneho lúhovania niklových (sulfidických) rúd v oxidačných podmienkach za prítomnosti NH_3 . Inou používanou technológiou je proces tlakového (PAL) alebo vysokotlakového lúhovania (HPAL) oxidických rúd v kyseline sírovej. Tento proces sa využíva v Austrálii a na Kube [3,10]. Alternatívou k týmto procesom je proces lúhovania v kyseline chlorovodíkovej, ktorý vyvinula spoločnosť Intec, Austrália a výhodou tohto procesu je, že sa môže realizovať pri atmosferických podmienkach. Tento spôsob využíva spoločnosť Jaguar Nickel, Japonsko [10,11].



Obr.1 Bloková schéma procesu výroby niklu v spoločnosti Norilsk Nickel Harjavalta

Caronov proces je významný tým, že jeho modifikácia sa do polovice deväťdesiatych rokov minulého storočia používala v Niklovej huti Sereď na výrobu niklu a kobaltu so železníkovými albánskymi rúdami. Tieto obsahovali okolo 1% Ni a 0,05% Co v limonitovej matici, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Ruda sa podrobila redukčnému praženiu za vzniku magnetitu Fe_3O_4 . Praženec sa bez prístupu vzduchu priamo z etážovej pece podrobil lúhovaniu v uhličitanom amoniaku, za vzniku rozpustných amokomplexov niklu a kobaltu, pričom železo ostávalo v pôvodnom stave v podobe magnetitu a po odfiltrovaní sa haldovalo v podobe lúženca. Z roztoku sa postupne vyžrážal kobalt v podobe CoS a nikel v podobe uhličitanu a po kalcinácii uhličitanu a následnom rozpustení v kyseline sírovej sa získaval elektrolytický nikel. Produkcia NH Sereď bola okolo 2000 ton niklu a kobaltu ročne. Bloková schéma procesu v NH Sereď je zobrazená na obr. 2. [3]

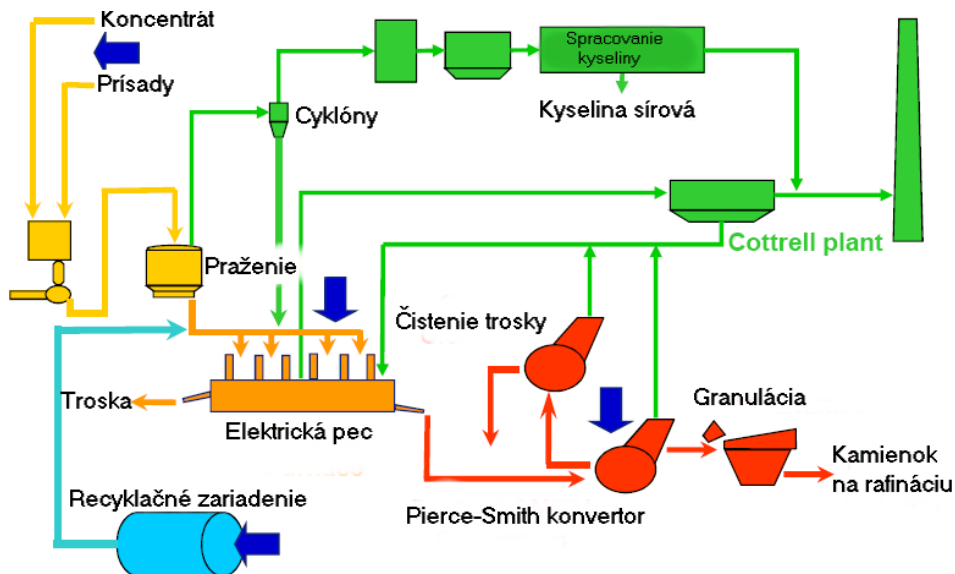


Obr.2 Bloková schéma procesu výroby niklu v bývalej Niklovej hute Sereď

Obecne sú však známe informácie, že Caronovým procesom nie je možné dosiahnuť tak vysoké výťažnosti Ni a dostatočnú čistotu produktov [10].

Technológia tlakového lúhovania koncentrovanou kyselinou sírovou bola vypracovaná pre nikelkobaltové limonitické rudy, obsahujúce aj ďalšie minoritné kovy Cu, Cr, Mn a Zn. Rozomletá surovina sa lúhuje v koncentrovanej H_2SO_4 pri teplote $230\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 4.5 MPa . Do roztoku sa tým prevedie 96% Ni, 95% Co, 100% Cu a Zn, pričom takmer všetko železo zostáva vo forme Fe_2O_3 v lúhovacom zvyšku. Z roztoku sa Ni a Co zrážajú na sulfidy plynným sírovodíkom pri $115\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 0.5 MPa . Tieto sulfidy sa ďalej podrobia tlakovému oxidačnému lúhovaniu za vzniku síranov. Nikel a kobalt sa oddelia tlakovou redukciou vodíkom a zvyšný roztok sa recykluje späť do procesu. Týmto procesom sa dosahujú výťažnosti procesu okolo 90% Ni a do 75% Co [3].

Spoločnosť Xstrata v Kanade implementovala do svojho pyrometalurgického procesu výroby niklu z primárnych surovín aj spracovanie druhotných surovín na báze použitých elektrických článkov. Okrem toho sa v tomto závode recyklujú aj ostatné odpady s obsahom Ni, Co a platinových kovov. Princiálna schéma pyrometalurgickej výroby Ni z primárnych a sekundárnych surovín v Xstrata je zobrazená na obr 3. [12]



Obr.3 Bloková schéma pyrometalurgického procesu Xstrata Nickel

Získaný medziprodukt Ni-Co-Cu kamienok a kamienok s obsahom Pt kovov sa posiela na hydrometalurgické spracovanie v závode Kristiansand v Nórsku, kde sa kamienok podrví a následne lúhuje patentovaným procesom *Xstrata Nickel Chlorine Leach*. Takto sa získa ročne 87500 t Ni, 5200 t Co, Cu a Pt kovy. Zároveň sa v tomto závode hydrometalurgicky spracovávajú aj ďalšie suroviny, ako sírany Ni, zmesné sulfidy NiCo, hydroxidy Ni a Co a ušľachtilé kovy.

Okrem uvedených spôsobov existuje aj metóda získania veľmi jemného Ni a/alebo Co prášku pomocou karbonylovej metódy, keďže tieto kovy tvoria karbonyly. Veľmi vysoká toxicita karbonylov však bráni širšiemu použitiu tejto metódy [3].

VÝROBA Co Z PRIMÁRNYCH SUROVÍN

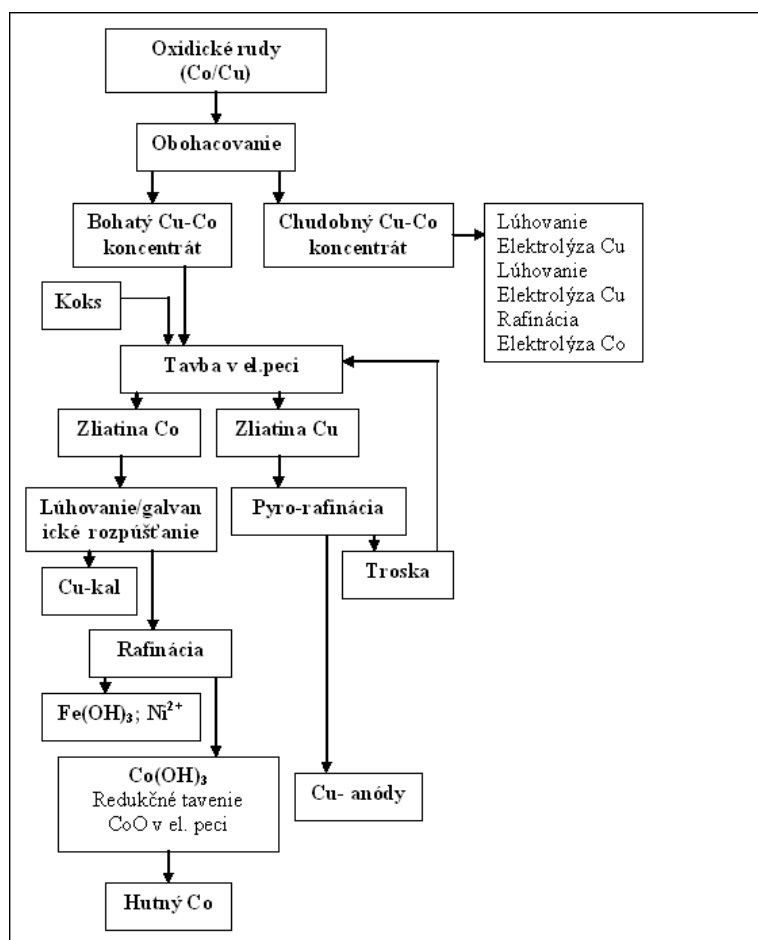
Kovový kobalt sa začal priemyselne vyrábať až v roku 1888, kedy bol objavený hydrometalurgický spôsob jeho výroby. Podľa druhu spracovávanej suroviny rudy je možné technológie výroby Co rozdeliť do troch skupín:

- spracovanie Cu-surovín s obsahom Co;
- spracovanie Ni – surovín s obsahom Co;
- výroba z arzenidových rúd (alebo z pyritových výpražkov).

Hutnícke postupy výroby kobaltu sú veľmi zložité a v žiadnom prípade nie je možné získať čistý kobalt iba pyrometalurgickými postupmi bez použitia hydrometalurgie. Kobalt sa takmer nikde na svete nevyrába ako samostatný kov, jeho výroba je vždy spriahnutá s výrobou iného kovu, najmä niklu alebo medi. Podiel ťažby (výroby) kobaltu ako vedľajšieho produktu z ťažby (výroby) Ni oxidických/sulfidických rúd predstavuje okolo 48 %, z Cu-rúd je to 37 % a len zhruba 15 % Co pochádza od primárnych producentov [2].

Kobaltonosné medené sulfidické rudy sa upravujú do koncentráту s obsahom kobaltu až do 15 %. V ďalšom kroku sa sulfatačne pražia, potom lúhujú v kyseline sírovej a kovy sa získajú elektrolyticky procesom RLE (Roast-Leach-Electrowinning). Iným spôsobom je pretavenie koncentrátu na nikel-kobaltový kamienok, ktorý sa po vychladnutí podrví a pomelie a následne lúhuje v amoniakálnom prostredí. Nikel a kobalt sa vylúhujú do roztoku a získavajú sa bežnými popísanými spôsobmi.

Bohaté oxidické suroviny medi s obsahom železa pod 9 %, obsahujúce kobalt možno priamo pretaviť v elektrickej peci na zliatinu Cu-Co. Po vychladnutí sa táto zliatina spracováva hydrometalurgicky podľa schémy na obr. 4. Tento proces sa využíval v minulosti v Zambii, Zaire alebo v Belgicku v závode Olen. V súčasnosti sa napríklad v závode Olen (spoločnosť Umicore) naďalej obdobne hydrometalurgicky spracováva a rafinuje zliatina Co/Ni/Cu/Fe a získavajú sa oxidy kobaltu pre znovu-použitie v batériách (Umicore závod Cheonan v Južnej Kórei). To zodpovedá množstvu 1200 ton kovového kobaltu ročne. Zliatina sa získava redukčným tavením použitých batérií (Li-ion, Li-polymer, NiMH) procesom *Val'Eas Recycling Solutions* v Umicore závode Hofors vo Švédsku [3,13].



Obr.4 Bloková schéma procesu spracovania Co-Cu oxidických rúd [3]

Kobalt, vyskytujúci sa v arzenidovej surovine, sa ťaží a spracováva v Maroku. Arzenidové rudy sa oxidačne pražia vo fluidnej vrstve a následne lúhujú zmesou HCl a Cl₂. Po rafinácii výluhu nasleduje elektrolýza Co alebo tlaková redukcia vodíkom na práškový Co.

Arzenidy možno hydrometalurgicky spracovať aj priamym lúhovaním v oxidačnom prostredí H₂SO₄ s prídavkom HNO₃ alebo tlakovo v autokláve za prítomnosti kyslíka. Po rafinácii roztoku najčastejšie kvapalinovou extrakciou sa z neho zráža Co(OH)₃ alebo roztok postupuje na elektrolýzu.

Lateritické rudy s obsahom kobaltu sa dajú spracovať buď tavením na kamienok alebo priamo hydrometalurgicky. Lúhovanie prebieha pri atmosferickom tlaku v amoniakálnom prostredí alebo v autokláve použitím kyseliny sírovej. Tieto procesy sú identické s procesmi získavania niklu a prebiehajú súčasne. Kobalt sa získava aj z medziproduktov výroby Ni v podobe Co(OH)₂ pri rafinácii elektrolytu z výroby Ni, alebo ako zrazenina NiS a CoS v procese tlakového lúhovania. Túto technológiu využíva pri spracovaní sulfidických Ni-Co surovín proces Sheritt Gordon [3].

Aj v Niklovej huti Sereď sa získaval Co pri spracovaní albánskej železóniklovej rudy s obsahom približne 0.05% Co. Kobalt sa od niklu oddeľoval zrážaním pomocou Na₂S, čo zabezpečilo úplný prechod Co na CoS, hoci s Co sa previedla aj časť Ni. Nasledovalo opätovné rozpúšťanie v amoniakálnom prostredí za prítomnosti kyslíka a opäť vyzrážanie s Na₂S. Odfiltrovaním a následným oxidačným pražením sa získal CoSO₄, ktorý sa rozpúšťal vo vratnom roztoku z elektrolýzy a následne zrážal pomocou NH₄OH. Tým sa dosiahla rafinácia Co od Cu a Ni, nakoľko tieto vytvárajú, na rozdiel od Co, rozpustné soli. Po konečnom odstránení železa sa roztok bohatý na Co (20 g/l Co) podrobil elektrolýze a získal sa elektrolytický Co (s olovenými anódami a Al katódami).

V poslednom období dochádzalo k výrazným zmenám procesov získavania Co v dôsledku čoraz častejšieho využívania hydrometalurgických procesov. Najvýznamnejšou zmenou bolo priemyselné využívanie kvapalinovej extrakcie a elektrolýzy, tzv. SX/EW procesy. Táto sa začala veľmi intenzívne využívať pri rafinácii roztokov pred elektrolýzou, keďže Co je pri elektrolýze veľmi citlivý na nečistoty ako je Fe, Ni, Cu, Mg, Mn [14, 15].

Ako je zrejmé, proces získavania čistého Co alebo jeho čistých zlúčenín je veľmi náročný a komplikovaný a vyžaduje v závislosti od použitej vstupnej suroviny a požadovaných požiadaviek niekoľkonásobné spracovanie medziproduktov a mnohonásobnú rafináciu.

VÝSKYT NIKLU A KOBALTU V BATÉRIÁCH A AKUMULÁTOROCH

Nikel je súčasťou NiCd a NiMH elektrických článkov a v menšej miere aj niektorých lítiových článkov (v katóde napr. ako LiNiO₂). V NiCd článkoch je nikel prítomný v anóde v podobe Ni mriežky vyplnenej hydroxidom nikelnatým alebo ako spekaný Ni substrát impregnovaný hydroxidom nikelnatým. Súčasťou katódy je kadmium a elektrolyt môže tvoriť zmes KOH a Li(OH)₂. V NiMH článkoch obsahuje katóda pórovitý Ni pliešok s Ni(OH)₂. Anóda je tvorená práškovou zliatinou, absorbujúcou vodík typu (M-Ni-Co), kde M je kov zo skupiny V, Ni, Ti, Zr, Co) na kovovej mriežke. Elektrolyt je najčastejšie tvorený KOH [2, 16]. V elektrických článkoch sa nachádza približne 22 až 35 % niklu. Takéto množstvo by malo zákonite byť predmetom záujmu spracovateľov, pretože primárne suroviny obsahujú podstatne menej niklu. Napríklad vo Fínsku sa získava nikel (aj kobalt ako vedľajší kov) biolúhovaním na halde z rudy o obsahu max. 0.26 % Ni a 0.02 % Co [17].

V období rokov 1995 – 2000 vzrástol dopyt po kobalte zo 700 t na 12 000 t ročne vzhľadom na jeho použitie v lítiových akumulátoroch najmä pre použitie v mobilných telefónoch. To predstavovalo takmer 25 % celkovej svetovej spotreby kobaltu. V roku 2003 sa predalo viac ako 8 000 ton Co pre účely použitia v Li batériách [2, 18]. Okrem Li článkov sa kobalt používa v niektorých Ni-Cd a NiMH akumulátoroch. Jeho množstvo je oproti Li-článkom nižšie, v množstve 1 až 5% z hmotnosti prítomného hydroxidu niklu. Je v podobe jemného oxidického, alebo hydroxidového prášku. V novších typoch NiMH článkov sa používa anóda so zliatiny niklu s prvkami vzácnych zemín s obsahom až do 15 % Co. V Li-článkoch sa kobalt nachádza v katóde v podobe LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ alebo iných a jeho obsah môže v takýchto článkoch dosahovať do 20 %. Anóda môže byť tvorená uhlíkom alebo zlúčeninami na báze uhlíka, resp. iných kovov a elektrolyt môže obsahovať fluoridy s obsahom fosforu, lítia, arzenu a pod. Okrem toho Li-články obsahujú separátory na báze polypropylénu.

MOŽNÉ SCENÁRE ZÍSKAVANIA Ni A Co Z POUŽITÝCH BATÉRIÍ A AKUMULÁTOROV PRE SLOVENSKO

Pre recykláciu nikel obsahujúcich článkov sa poväčšine používajú pyrometalurgické procesy, v ktorých sa buď odparuje a následne získava kadmium v oxidickej forme, alebo sa kadmium destiluje v kontrolovanej atmosfére a získava sa práškové kovové kadmium a zliatina, bohatá na nikel. Typickými predstaviteľmi týchto postupov sú procesy prevádzkované v spoločnostiach SNAM (Francúzsko), Sab Nife (Švédsko), Inmetco (USA), Accurec (Nemecko), Eveready (USA).

V hydrometalurgických procesoch spracovania použitých niklových elektrických článkov sa kadmium oddeľuje po predchádzajúcom prepracovaní a lúhovaní kvapalinovou extrakciou a nikel elektrolyticky. Hydrometalurgické, resp. kombinované postupy sa viac používajú pre získavanie kobaltu. Predstaviteľmi takýchto postupov sú procesy TNO (Nemecko), Sumitomo (Japonsko), Batrec (Švajčiarsko), OMG Americas Apex (USA). Posledný z nich má napríklad kapacitu 450-900 ton kobaltu za rok [19].

Najväčším problémom pri spracovaní použitých elektrických článkov s obsahom Ni a Co, okrem technických problémov, je relatívne malé množstvo spracovávanej suroviny. Preto väčšina uvedených technológií prepracováva aj iný odpad z obsahom niklu a/alebo kobaltu. Kým pyrometalurgický proces recyklácie prebieha vo vysokoteplotnom agregáte bez zvláštnej predprípravy, hydrometalurgické procesy vyžadujú mechanickú úpravu batérií a akumulátorov drvením a separačnými procesmi. Určujúcim parametrom pre prevádzku je ale v prvom rade množstvo vstupnej suroviny. Reálne treba vidieť, že množstvá vyzbieraných použitých elektrických článkov sú absolútne nedostatočné pre úvahu o výstavbe veľkého pyrometalurgického zariadenia, pričom v jestvujúcich by okamžite vznikol problém s nebezpečným kadmium a inými škodlivými látkami.

Plazmové tavenie, hoci je to z environmentálneho hľadiska prijateľné riešenie, (podobne ako funguje pre tavenie ušľachtilých kovov v Safina, ČR) je to investične a prevádzkovo náročná technológia, ktorá by prichádzala do úvahy len za predpokladu väčšieho množstva vstupov a rôznorodých odpadov na báze Co, Ni a prípadne ešte iných odpadov napríklad s obsahom ušľachtilých kovov napr. z elektronického odpadu. Na druhej strane plazmová technológia neponúka vzhľadom na heterogenitu zloženia batérií komplexné riešenie získavania kovov alebo zložiek, ktoré sú zastúpené v malom množstve v batériách a pri snahe

získať väčšinu cenných kovov, by sa opäť muselo riešiť zavedenie hydrometalurgického spracovania vzniknutých vedľajších produktov spracovania.

Zaujímavým postupom je tiež kombinácia pyrolýzy použitých Co-obsahujúcich batérií, ako je to v procese napríklad Sumitomo (Japonsko) alebo Batrec (Švajčiarsko) a následné amoniakálne lúhovanie, rafinácia a precipitácia solí Co. Výhodou pyrolýzy je, že môže využiť jednak energetický podiel batérií a získať využiteľné produkty bez poškodenia atmosféry prípadnými dioxínmi a zároveň by sa mohla dosiahnuť v ďalšom kroku lepšia spracovateľnosť kobaltu a niklu.

Avšak keďže kobalt a nikel sa nachádza v elektrických článkoch zväčša ako oxid alebo hydroxid (alebo kov), zrejme by bolo vhodnejšie uvažovať o modifikovanej hydrometalurgickej metóde, pôvodne vyvinutej pre oxidické primárne suroviny. Okrem toho by bolo možné v procese získavať aj iné zložky ako sú napríklad prvky vzácnych zemín, čím by sa dosiahla pridaná hodnota spracovania.

Porovnaním s primárnymi surovinami je zrejme, že druhotná surovina z elektrických článkov by mohla byť ľahšie spracovateľná ako primárna surovina. Veľkou výhodou sú podstatne vyššie obsahy Ni a Co ako v primárnych rudách. Na druhej strane však treba rátať s rafináciou záujmových kovov pri ich spracovaní. Je zrejme, že primeranou mechanickou predúpravou bude možné oddeliť väčšinu plastov a železa a na samotné spracovanie ostane koncentrát podľa typu spracovávaných batérií (Ni-koncentrát, Co-koncentrát). Na rozdiel od pyrometalurgického procesu, hydrometalurgia je podstatne menej energeticky náročná, nemusí pracovať v kontinuálnom režime a je značne flexibilná. Navyše sa automaticky ponúka možnosť spracovania aj iných druhotných surovín s obsahom Ni a Co, ako napr. katalyzátorov z chemického priemyslu a podobne. Navyše, hydrometalurgický spôsob ponúka účelovú finalizáciu produktov podľa potreby: výrobu kovového niklu a kobaltu, ich oxidov, hydroxidov, prípadne iných chemikálií. Z analýzy získaných informácií vyplýva, že vhodným riešením pri hydrometalurgii je rafinácia pomocou selektívnej postupnej precipitácie, respektíve čoraz viac využívaná kvapalinová extrakcia a v konečnej fáze získanie čistých nikelnatých solí a CoO, ktorý je vhodným prekursorom pre následnú výrobu batérií v uzavretom cykle.

Ako je zrejme z prieskumu nevyhnutných potrieb pre rozvoj Európy, dostupnosť surovín a závislosť EÚ od dovozu minerálov alebo strategických surovín a kovov sa stáva kľúčovou. Krajiny EÚ [1] vo veľkej miere závisia od dovozu surovín, keďže ich domáca výroba predstavuje iba 3 % celosvetovej výroby. Za posledných 8 rokov poklesol dovoz neželezných a ušľachtilých kovov do EÚ o 40 %, zatiaľ čo vývoz sa zvýšilo o viac ako 125 %. Výsledkom je ich nedostatok a zvyšovanie cien, pričom sa jedná o kovy, používané v špičkových technológiách, tzv. *high-tech kovov*, akými sú aj *kobalt*, platina, *kovy vzácnych zemín* a titán. Aj napriek tomu, že často sú potrebné len malé množstvá týchto kovov, majú čoraz väčší význam pre rozvoj technologicky náročných výrobkov. Bez spomínaných high-tech kovov nebude EÚ schopná riadiť prechod na udržateľnú výrobu a ekologické výrobky. Preto je podľa [1] potrebné hľadať možnosti získavania hoci aj malých množstiev strategických kovov ako je *nikel a kobalt v domácich podmienkach*. Možnosti malotónážnej chémie k tomu dávajú všetky predpoklady. Nie zanedbateľným prvkom je aj logistika, zber a transport použitých prenosných batérií a akumulátorov.

ZÁVER

Na základe analýzy uvedeného prehľadu vyplýva, že postavenie niklu a najmä kobaltu sa na svetovom a európskom trhu stáva kľúčovým a od schopnosti zabezpečenia ich výroby v Európe bude závisieť celkové hospodárske postavenie európskeho spoločenstva. Keďže Európa nedisponuje významnými primárnymi surovinovými zdrojmi týchto kovov, recyklácia Ni a Co zo sekundárnych zdrojov - použitých elektrických článkov bude jednou z rozhodujúcich. Slovensko patrí ku krajinám, kde existuje história a skúsenosti a zároveň potenciál spracovania Ni a Co druhotných surovín. V podmienkach Slovenska sa vzhľadom na očakávané množstvá ukazuje ako optimálne riešenie menšia hydrometalurgická prevádzka s mechanickou predúpravou, ktorá dokáže flexibilne reagovať na potreby spracovania rôznych typov elektrických článkov a ponúka možnosť získavania čistých kovov alebo zlúčenín na báze Ni a Co.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu MŠ SR č. 1/0087/08, projektu APVV-20-013405 a projektu ITMS 26220120017 a za ich finančnej podpory.

LITERATÚRA

- [1] Oznámenie komisie európskemu parlamentu a rade Iniciatíva v oblasti surovín – ZABEZPEČOVANIE NAŠICH NEVYHNUTNÝCH POTRIEB PRE RAST A ZAMESTNANOSŤ V EURÓPE, Brusel 2008, KOM(2008) 699, Dostupné na: <http://ec.europa.eu/enterprise/non_energy_extractive_industries/docs/communication/com699sk.pdf >
- [2] Cobalt mining & Cobalt demand, Last update [17/02/2009], Dostupné na: <http://www.geovic.net/cobalt_mining.php>
- [3] Kuffa T.: Hutníctvo ťažkých neželezných kovov, Edičné stredisko VŠT v Košiciach, 1980
- [4] Molnár F., Havlík T.: Rudy neželezných kovov a ich úprava. Edičné stredisko VŠT v Košiciach, 1984
- [5] Michaeli E.: Nerastné bohatstvo Slovenskej republiky, Učebný text 2006, Prešovská univerzita V Prešove, ISBN 80-8068-483 9, Dostupné na: <http://www.unipo.sk/files/docs/fhvpv_katedry/svk/Nerastne%20bohatsvo%20SR.pdf >
- [6] Pauliš: Nejzajímavější mineralogická naleziště Slovenska, Montanya.org, 2007, Dostupné na: <<http://www.montanya.org/AKCE/RUDOHORI/DOBSINA/index.htm>>
- [7] Cobalt rich crust, Dostupné na: <<http://www.isa.org.jm/files/documents/EN/Brochures/ENG9.pdf>>
- [8] LME. Dostupné na: <http://www.metalprices.com/>
- [9] Luoma R.: Hydrometallurgical Production of Nickel. Thermodynamic and Kinetic Phenomena in Hydrometallurgical Processes Graduate School Course, HUT, Dept. Materials Science and Technology, Graduate School on New Materials and Processes, 25-27 October 2006, TKK, Espoo, Finland
- [10] Ashok D. et al.: The Past and the Future of Nickel Laterites, PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange, March 7-10, 2004, Inco Limited, Canada,

- Dostupné na: <<http://www.pdac.ca/pdac/publications/papers/2004/techprgm-dalvi-bacon.pdf>>
- [11] INTEC LATERITE PROCESS. Process description, University of Sydney NSW 2006 Australia, Dostupné na: <http://www.intec.com.au/docs/asx/Nickel%20Process/Intec%20Nickel%20Laterite%20Process%20Description.pdf>>
- [12] Henrion P.: Xstrata Nickel, 13th international congress for Battery Recycling, 17-19 September, 2008
- [13] The Val'Eas Process: *Recycling of Li-ion and NiMH batteries via a unique industrial Closed Loo*, June 2006 Pages, pages 12, Dostupné na: <http://www.batteryrecycling.unicore.com/download/show_valEasProcessDescription.pdf>
- [14] Habashi F.: *A Textbook of Hydrometallurgy*. Métallurgie Extractivr Quebec, Enr., Canada, 1993, ISBN 2-980-3247-0-1
- [15] Wang S: Cobalt—Its Recovery, Recycling, and Application, JOM, Vol. 58, No.10, pp. 47-50, Dostupné na: <http://www.tms.org/pubs/journals/jom/0610/wang-0610.html>
- [16] HANDBOOK OF BATTERIES, editors David Linden, Thomas B. Reddy, 3rd ed., ProfessionalPublishing, McGraw-Hill, New York, 1995, ISBN 0-07-135978-8
- [17] Marja Riekkola-Vanhanen: Talvivaara black schist bioheapleaching demonstration plant, *Advanced Materials Research Vols. 20-21 (2007) pp 30-33*, Dostupné na: <<http://209.85.229.132/search?q=cache:O03Ky3-FpZcJ:new.ttp.net/0-87849-452-9/30/+International+Mining+2008+november+Nickel+Talvivaara&cd=10&hl=cs&ct=clnk&client=firefox-a>>
- [18] Cobalt Facts Electronics, © 2006 CDI
- [19] Flow Studies for Recycling Metal Commodities in the United States, Edited by Scott F. Sibley, Circular 1196–A–M, U.S. Geological Survey, Virginia 2004, ISBN 0-607-97344-7, Dostupné na: <http://pubs.usgs.gov/circ/2004/1196am/c1196a-m_v2.pdf>