Archives of Waste Management and Environmental Protection

Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska

ISSN 1733-4381, vol. 15, issue 2 (2013), p. 77-82

http://awmep.org

Research on hazardous waste management - part II

Jerzy KOZŁOWSKI[1], Wojciech MIKŁASZ[2], Dariusz LEWANDOWSKI[3], Henryk CZYŻYK[4]

[1,2,3,4] *Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice, tel.(032)2380707, e-mail: jerzyk@imn.gliwice.pl*

Abstract

This paper results of mechanical processing of the scrapped Li-Ion and Ni-MH batteries from mobile phones, from which the anode-cathode mass was obtained for hydrometallurgical processing, have been presented. Besides, results from smelting the anode-cathode mass enabling production of the Co-Ni and Ni-Co alloys are given.

Keywords: wastes, Li-Ion batteries, Ni-MH batteries, smelting

Streszczenie

Badania nad zagospodarowaniem odpadów niebezpiecznych – część II

W pracy przedstawiono wyniki badań mechanicznego przerobu odpadów akumulatorów Li-Ion i Ni-MH z telefonów komórkowych z otrzymaniem frakcji masy anodowo-katodowej do przerobu hydrometalurgicznego. Przedstawiono również wyniki przetopu masy anodowo-katodowej z otrzymaniem stopu Co-Ni i Ni-Co. Prace badawcze prowadzono w IMN Gliwice w ramach projektu kluczowego nr POIG.01.01.02-00-015/09-00 oraz pracy statutowej.

Słowa kluczowe: odpady, akumulatory Li-Ion, akumulatory Ni-MH, topienie

1. Wstęp

Po okresie użytkowania telefonów komórkowych oraz urządzeń elektronicznych jak kamery, aparaty fotograficzne, urządzenia sterujące powstają odpady zasilające ich akumulatorów. Stosowane są głównie niewielkich wymiarów akumulatory litowo-jonowe (Li-Jon), niklowo-wodorkowe (Ni-MH). Odpad ten ze względu na skład materiałowy nie powinien trafiać na wysypiska komunalne a powinien być kierowany do recyklingu w celu odzysku metali nieżelaznych i ich związków. W publikacji przedstawiono badania przerobu mechanicznego odpadów akumulatorów Li-Ion i Ni-MH z telefonów komórkowych oraz separacji otrzymanych składników z ukierunkowaniem otrzymanej masy anodowo-katodowej na proces hydrometalurgiczny. W wyniku przerobu mechanicznego i separacji uzyskano trzy frakcje: magnetyczną, niemagnetyczną i masę anodowo-katodową. Obecnie do zakładów zajmującym się recyklingiem surowców wtórnych trafiają głównie akumulatory z telefonów komórkowych, które weszły do użytkowania wraz z telefonami przed 3-5 latami. Są to akumulatory Li-Ion oraz Ni-MH przedstawione na rys.2.1 i 2.2 [1,3]. Biorąc po uwagę ilość wprowadzonych telefonów komórkowych na rynek krajowy, ilość akumulatorów obecnie złomowanych może wynieść w latach 2010-2018 12,2-17,5 mln. szt., stanowi to masę 500-700 ton [1,2]. Wg danych Firmy Informa Telecoms & Media w 2011 roku liczba sprzedanych telefonów komórkowych na świecie przekroczy 1,255 miliardów sztuk w tym w Europie 325 milionów sztuk [4]. Przy tak ogromnej ilości telefonów komórkowych wprowadzanych na rynek światowy jak i rynek krajowy, recykling akumulatorów z tych telefonów jest ważnym problemem ekologicznym zapobiegającym kierowaniu ich na wysypiska komunalne.

2. Budowa akumulatorów Li-Ion i Ni-MH przeznaczonych dla telefonów komórkowych

Akumulatory Li-Ion i Ni-MH charakteryzują się różną postacią w zależności od ich zastosowania. Do telefonów komórkowych stosuje się płaskie akumulatory, aby zajmowały jak najmniej miejsca (rys.2.2). Natomiast większe akumulatory stosuje się do kamer fotograficznych, komputerów przenośnych itp..

Tabela 2.1 przedstawia bilans materiałowy wybranych akumulatorów Li-Ion i Ni-MH.

Rys.2.1 Akumulatory Li - Ion i NI-MH

Rys. 2.2 Akumulatory Ni-MH i Li-Jon z telefonów komórkowych

Tabela 2.1 Bilans materiałowy wybranych akumulatorów Li-Ion i Ni-MH [6]

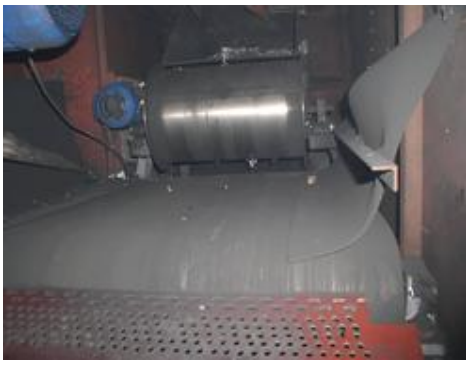
Materiał	Masa [g]	Udział [%]
Akumulator Li-Ion z telefonu komórkowego		
Obudowa+ramka, tworzywo+papier i płytka z elementami elektroniki	2,9	9,01
Metal z kasetki	5,2	16,15
Wewnętrzna masa anodowo-katodowa+przekładki	24,1	74,84
Ogółem masa akumulatora Li-Ion:	32,2	100,00
Akumulator Ni-MH z telefonu komórkowego		
Obudowa+ramka, tworzywo+papier i płytka z elementami elektroniki	4,4	8,27
Metal z kasetki (3 szt.)	18,3	34,40
Wewnętrzna masa anodowo-katodowa	30,5	57,33
Ogółem masa akumulatora Ni-MH:	53,2	100,00

3. Badania mechanicznego przerobu akumulatorów Li-Ion i Ni-MH

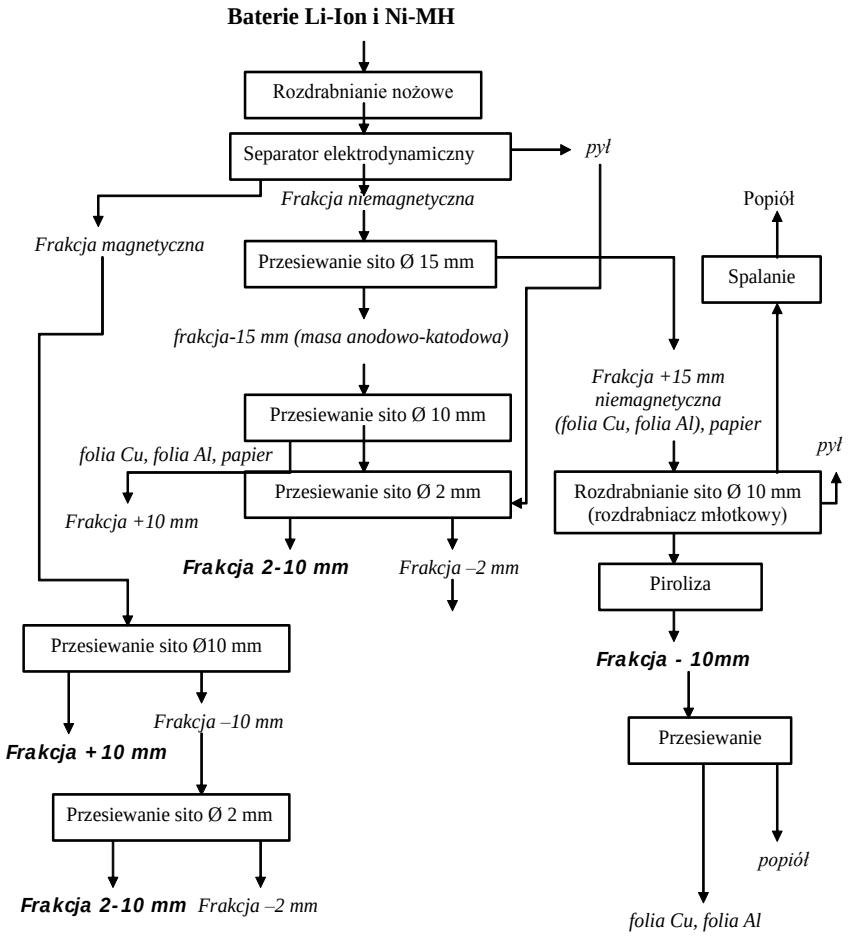
Badania rozdziału poszczególnych rodzajów rozdrobnionej frakcji akumulatorów prowadzono na różnych urządzeniach separujących, zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej. Wykonano próby rozdrabniania a następnie separacji otrzymanych składników w jednym z zakładów, który przerabia baterie manganowo-cynkowe na linii przemysłowej (rys.3.1 i 3.2).

Próby prowadzono przy innych parametrach technologicznych niż przyjętych przy recyklingu baterii manganowo-cynkowych. Akumulatory Li-Ion i Ni-MH po rozdrobnieniu na rozdrabniaczu nożowym poddano procesowi rozdziału na separatorach: magnetycznym, elektrodynamicznym i sitowym. Przy separacji na przesiewaczu sitowym stosowano następujące wielkości oczek sita: Ø10 mm, Ø2 mm Ø0,5mm, Ø0,2 mm, Ø0,32 mm. Wydzielono 3 frakcje: magnetyczną, niemagnetyczną, masę anodowo-katodową. Badania prowadzono wg schematu przedstawionego na rys. 3.3 [6].

Rys. 3.1 Przemysłowa linia przerobu akumulatorów - rozdrabniacz



Rys. 3.2 Przemysłowa linia przerobu akumulatorów – separator elektrodynamiczny



Rys. 3.3 Schemat technologiczny przemysłowej próby przerobu akumulatorów Li-Ion i Ni-MH [6]

Otrzymana masa anodowo-katodowa przekazana została do oddzielnego zakładu hydrometalurgii celem dalszych badań nad odzyskiem składników masy. Pozostałe frakcje metaliczna i niemetaliczna była przerabiana metodami pirometalurgicznymi. Frakcja metaliczna poprzez przetop, natomiast tzw. frakcja niemagnetyczna składająca się z metali (Al, folia Al i folia Cu, papier, tworzywo) przerabiana była metodą pirolizy w specjalnym generatorze ciepła w jednym z zakładów przemysłowych (rys.3.4).

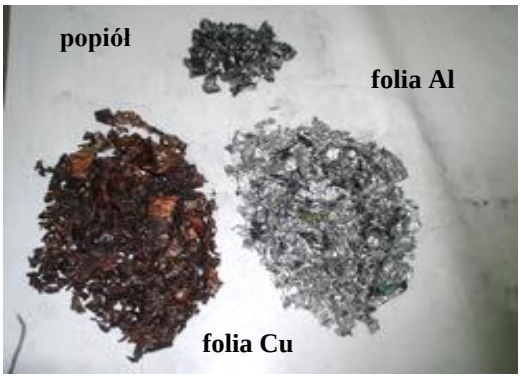
Dla właściwego przeprowadzenia procesu pirolizy odpadów frakcji niemagnetycznej w generatorze, materiał wsadowy został ujednorodniony poprzez rozdrobnienie na rozdrabniaczu nożowym. Przygotowany wsad miał ok. 20% wilgotności. Temperatura w komorze reakcyjnej generatora wynosiła 450-500^{0}C. Inicjacja procesu następowała na skutek powstawania gazu generatorowego, który spalając się w komorze dopalania ogrzewał komorę dopalania. Od pewnego momentu ilość energii zawarta w wymurówce i we wsadzie komory pirolizy powodowała, że proces przebiegał samoczynnie bez dostarczania energii z zewnątrz. Po zakończonym cyklu usunięto produkty – folię Al i folię Cu oraz popiół z komory odbioru (rys.3.5). Uzyskana folia po procesie pirolizy odpadów po brykietowaniu stanowiła dobry materiał wsadowy do procesu topienia.

Rys. 3.4 Generator ciepła

W wyniku procesu pirolizy otrzymano czystą frakcję metaliczną. Bilans badań procesu pirolizy był następujący:

Wsad	50,0 kg	(100,00 %)
Produkty:		
Folia Al., folia Cu i Al	25,4 kg	(50,80 %)
Popiół	24,6 kg	(49,20 %)

Biorąc pod uwagę przewidywane ilości powstających odpadów akumulatorów z telefonów komórkowych w Polsce można przewidzieć potencjalne ilości możliwości odzysku z nich składników użytecznych [6, 7, 8]. Przedstawia to rys. 3.5.

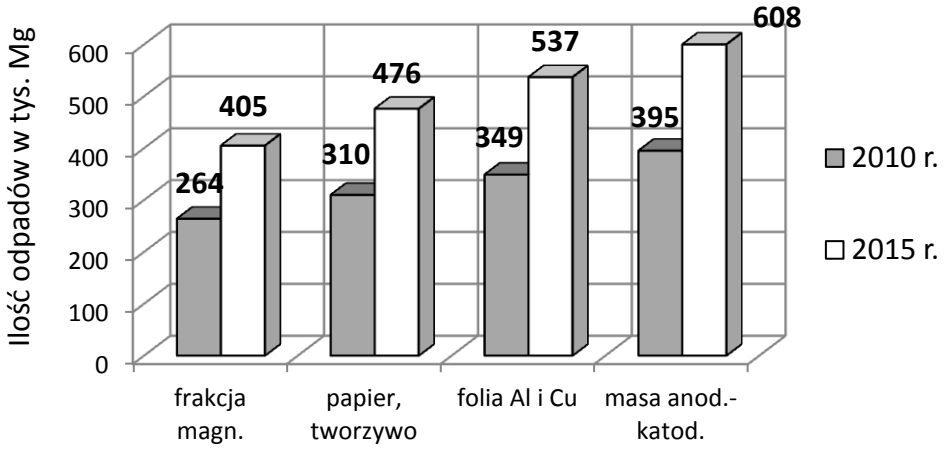


Rys. 3.5 Produkty po procesie pirolizy (folia Al, Folia Cu i aluminium z obudów)

4. Przerób pirometalurgiczny masy anodowo-katodowej

Próby przetopu prowadzono w piecu indukcyjnym w temperaturze 1450^{0}C. Przeprowadzone próby przetopu potwierdziły możliwość zastosowania procesu pirometalurgicznego do przerobu frakcji metalicznych uzyskanych ze złomu akumulatorów Li-Ion i Ni-MH. Po przetopie masy anodowo-katodowej z akumulatorów Li-Ion otrzymano stop Co-Ni, który zawierał 70-86%Co, 1,9-3,0% Ni. Z przetopu masy anodowo-katodowej z

akumulatorów Ni-MH otrzymano stop Ni-Co, który zawierał 60-73% Ni, 7,41-11,2%% Co, 4,5-5,3% Fe, 2,3-4,21% Mn. Uzysk przetopu w obu przypadkach wynosił ok. 50%.



Rys. 4.1 Przewidywane ilości materiałów uzyskanych z mechanicznego przerobu akumulatorów z telefonów komórkowych w Polsce [6,7,8]

5. Podsumowanie

Dla odzyskania materiałów użytecznych z akumulatorów Li-Ion i Ni-MH niezbędne jest ich rozdrobnienie oraz wykonanie separacji sitowej, magnetycznej oraz elektrodynamicznej. W wyniku rozdziału rozdrobnionego materiału akumulatorów Li-Ion i Ni-MH z telefonów komórkowych otrzymano trzy frakcje: masę anodowo-katodową w ilości 30% w stosunku do wsadu, magnetyczną w ilości 12% z akumulatorków Li-Ion i 51% z akumulatorków Ni-MH, niemagnetyczną zawierającą Al z obudów baterii, folię Al i folię Cu a także papier i tworzywa sztuczne. Frakcja niemetaliczna stanowiła 58 % - akumulatory Li-Jon i 19 % - akumulatory Ni-MH w stosunku do całości separowanego materiału.

Prace badawcze prowadzono w IMN Gliwice w ramach projektu strategicznego nr POIG.01.01.02-00-015/09-00, projektu badawczo-rozwojowego nr NR 07 0037 06/2009 oraz pracy statutowej IMN.

Literatura

1. www.mobilne.bis 12.01.2008 r.
2. http://mobile.computerworld.pl/news/105709.html. 16.01.2008 r.
3. www.gospodarka.pl. 18.10.2010 r.
4. Raport "Future Mobile" firmy Informa Telecoms & Media. 20.10.2010 r.
5. Spr. IMN nr 6393/07 – niepublikowane
6. Kozłowski J. „Bilans i charakterystyka materiałowa wybranych grup złomu zespolonego występującego w kraju. Spr. IMN nr 6801/10/1. Proj. Rozwojowy NR070037 06/2009.
7. Raport IMN z projektu strategicznego POIG.01.01.02-00-015/09-00 z zadania VII.1 2010 r.