



Processing of waste Ni-MH batteries from hybrid electric vehicles

Henryk CZYŻYK¹, Jerzy KOZŁOWSKI², Dariusz LEWANDOWSKI³, Wojciech MIKŁASZ⁴

^{1,2,3,4} Instytut Metali Nieżelaznych, Sowińskiego 5, 44-101 Gliwice, tel.: 32 23-80-407,
e-mail: dariusz.lewandowski@imn.gliwice.pl

Abstract

The problem of disposal of Ni-MH batteries from hybrid electric vehicles (HEV) has been outlined. Respective mass balance illustrating generation of this type of scrap in Poland and world-wide has been presented. Material composition of these batteries together with chemical composition of particular components are given. Results of tests with mechanical processing of the Ni-MH battery scrap are presented together with characteristics of particular fractions. The tests were intended to separate metals and their compounds contained in the anode-cathode mass by hydrometallurgical methods.

Keywords: Ni-MH cells, recycling, recovery

Streszczenie

Przerób odpadów akumulatorów Ni-MH z napędów hybrydowych

W publikacji poruszono problem zagospodarowania akumulatorów Ni-MH z napędów hybrydowych pojazdów. Przedstawiono bilans powstawania tego rodzaju odpadów na świecie i w Polsce. Przedstawiono skład materiałowy akumulatora wraz z analizą chemiczną poszczególnych składników. Przedstawiono wyniki badań nad mechanicznym przerobem odpadów akumulatorów Ni-MH z charakterystyką otrzymanych frakcji. Badania prowadzone były w kierunku wykorzystania masy anodowo-katodowej w procesie hydrometalurgicznym dla wydzielenia znajdujących się tam metali i ich związków.

Słowa kluczowe: ogniwa NiMH, recykling, odzysk.

1. Wstęp

Wartość światowego rynku ogniów w 2009 przedstawiała się następująco: Ogniwa kwasowo-ołowiowe 36 mld USD z tego ponad 50% to rozruchowe akumulatory samochodowe[1], ogniwa NiCd poniżej 1 mld USD z tego ok.15% to akumulatory stosowane w e-rowerach i e-skuterach, ogniwa Li-Ion 7 mld USD i ogniwa NiMH poniżej 2 mld USD, z czego blisko 60% to akumulatory stosowane w pojazdach hybrydowych[2]. Pojazd hybrydowy to nie nowe rozwiązanie, pierwszy samochód o napędzie hybrydowym powstał już w 1905 roku (konstruktor Henri Pieper patent od 1909 r.) Jednakże datą najważniejszą dla pojęcia pojazdu hybrydowego jest rok 1997, data wejścia do sprzedaży modelu Prius koncernu Toyota, który to model z powodzeniem do alternatywnego napędu wykorzystywał akumulator NiMH. Od tej chwili datuje się powolny, ale systematyczny wzrost (sprzedaży) pojazdów o napędzie mieszanym. Ogniwa NiMH na przestrzeni lat 1997-2011 były stosowane do alternatywnego napędu między innymi autobusów (Solaris), tramwajów (Siemens-Saft), skuterów (Vectrix) oraz rowerów.

2. Przyszłość technologii hybrydowej w aspekcie regulacji UE

Efekt cieplarniany emisja (CO₂), globalne ocieplenie klimatu, hałas to główne zagrożenia, ściśle związane z pojazdami mechanicznymi. Wywierają one wpływ na środowisko przez cały okres swojego istnienia, od fazy projektu, poprzez produkcję, eksploatację, aż po techniczny koniec, gdy ostatecznie są wycofywane z eksploatacji. Ocenia się, że w roku 2020 liczba tylko samochodów osobowych na świecie sięgnie 1,2 miliarda, niemal dwa razy tyle ile obecnie. W samej Europie jeździ ponad 200 milionów aut. Tak duża liczba

poruszających się po drogach samochodów oraz przewidywania dotyczące wzrostu ich ilości w niedalekiej przyszłości zmuszają „rządzących” oraz producentów do poszukiwania rozwiązań, które pozwoliłyby na ograniczenie emisji szkodliwych spalin, w tym dwutlenku węgla (CO₂), w dużym stopniu odpowiedzialnego za powstawanie tzw. efektu cieplarnianego[3]. W Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/33/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania ekologicznie czystych i energooszczędnych pojazdów transportu drogowego czytamy : Celem niniejszej dyrektywy jest pobudzenie rynku ekologicznie czystych i energooszczędnych pojazdów transportu drogowego, a zwłaszcza – (ponieważ będzie miało to znaczący wpływ na środowisko) – wywarcie wpływu na rynek znormalizowanych pojazdów produkowanych w dużej liczbie, takich jak samochody osobowe, autobusy, autokary i ciężarówki, poprzez zagwarantowanie popytu na ekologicznie czyste i energooszczędne pojazdy, który będzie na tyle znaczący, by zachęcić producentów i przemysł do inwestowania i dalszego udoskonalania pojazdów o niskim zużyciu energii, poziomie emisji CO₂ i zanieczyszczeń. W swoim komunikacie z dnia 7 lutego 2007 r. zatytułowanym "Wyniki przeglądu wspólnotowej strategii na rzecz zmniejszenia emisji CO₂ pochodzących z samochodów osobowych i lekkich pojazdów dostawczych" Komisja przedstawiła wszechstronną nową strategię ukierunkowaną na umożliwienie Unii osiągnięcia docelowego poziomu emisji CO₂ wynoszącego 120 g/km dla nowych samochodów osobowych do 2012 r. Zaproponowano ramy prawne w celu zapewnienia doskonalenia technologii pojazdów. Dodatkowe środki powinny promować zamówienia publiczne na pojazdy efektywne paliwowo [4]. Transport wg. *Zielonej księgi Komisji Unii Europejskiej pt. „W kierunku nowej kultury mobilności w mieście”* jest jednym z najtrudniejszych sektorów, jeśli chodzi o kontrolę emisji CO₂. Pomimo postępów technologicznych w dziedzinie motoryzacji wzrost natężenia ruchu i występujący na obszarach miejskich styl jazdy charakteryzujący się ciągłym zatrzymywaniem pojazdu i ruszaniem z miejsca, stanowią podstawowe, i coraz większe, źródło emisji CO₂, powodujące zmiany klimatu. Zmiany klimatu powodują dramatyczne zakłócenia w światowym ekosystemie i wymagają pilnych działań mających na celu ich ograniczenie. Rada Europejska ustaliła cel, który zakłada ograniczenie emisji gazów cieplarnianych w UE o 20 % do roku 2020. Dla jego realizacji niezbędne są działania w każdej dziedzinie. CO₂ emitowany przez samochody osobowe sprzedawane w UE zmniejszył się o 12,4 % w okresie pomiędzy 1995 r. a 2004 r., dzięki dobrowolnemu porozumieniu zawartemu między Komisją Europejską, a przemysłem motoryzacyjnym. Emisja zanieczyszczeń przez pojazdy również została skutecznie ograniczona poprzez stopniowe zaostrzanie norm emisji EURO. Dzięki rozwiązaniom prawnym UE określającym coraz niższe limity dla nowych pojazdów, na przestrzeni ostatnich 15 lat, tj. od momentu przyjęcia pierwszej normy EURO, zdołano w sumie ograniczyć emisję tlenu azotu i cząstek stałych o 30-40 %, i to pomimo wzrostu natężenia ruchu. Zwiększenie się ilości pojazdów o napędzie mieszanym z powodów o których mowa powyżej będzie skutkowało problemem zagospodarowania akumulatorów NiMH i Li-Ion, które są i będą głównymi akumulatorami zasilającymi pojazdy hybrydowe w najbliższych latach. Sprawozdanie obejmuje realizację etapu II Projektu Strategicznego POIG.01.01.02.00-015/09-00 w zakresie opracowania metod wydzielenia składników użytecznych z akumulatorów NiMH pochodzących z pojazdów o napędzie hybrydowym, przeznaczonych do procesów termicznego, pirometalurgicznego oraz hydrometalurgicznego z wykorzystaniem różnych technik separacji.

3. Badania własne

W próbie wykorzystano ogniwa i akumulatory pochodzące z pojazdów hybrydowych, były to: ogniwa rowerowe, samochodowe oraz motocyklowe - szczegółowy opis zawiera tabela 3.1. Z ogniw rowerowych wydzielono obudowy polimerowe, kable, płytki elektroniczne itp. Moduł Vectrix pozbawiono stalowej taśmy ściskającej i elementów utrzymujących poszczególne ogniwa. Zestawienie masowe przedstawiono w tabeli 3.2 Ogniwa pochodzące z Toyoty Prius (nie demontowano) skierowano bezpośrednio do przerobu.

3.1 Rozdrabnianie i separacja materiałów z akumulatorów i ogniw pojazdów hybrydowych.

Akumulatory przygotowane do rozdrabniania podzielono na trzy grupy celem zbadania zachowania się ich, przy odmiennych parametrach początkowych (temperatura, rozładowanie):

I grupa ogniw (3301g -rowerowe) została rozdrobniona bez procesu rozładowywania- (1,2V) w temperaturze pokojowej 294,15K .

II grupa (924g - rowerowe) we wstępnym etapie została schłodzona do temp. 263 K (-10,15 °C), a następnie poddana procesowi rozdrabniania.

III grupę ogniw rozdrobniono poprzedzając ten proces rozładowaniem.(23699g)

Materiał z trzech grup po rozdrobnieniu został połączony (od procesu przesiewania na sicie $\varnothing 15$. I grupa ogniw podczas rozdrabniania zapaliła się. II grupa nie wykazała żadnych tendencji do zapłonu, podobnie jak ogniwa III grupy rozładowane do poziomu poniżej 0,4V.



Rys. 3.1. Akumulatory i ogniwa NiMH wykorzystane w próbie mechanicznego rozdrabnianiania.

Tabela 3.1. Zestawienie masowe akumulatorów i ogniw NiMH

Lp.	Nazwa	Masa /g/	Udział %/
1	Akumulator rowerowy typ „rama”	15905,0	49,17
2	Akumulator rowerowy typ „bagażnik”	4362,0	13,49
3	Ogniwa Toyota Prius	2006,0	6,20
4	Ogniwa skutera Vectrix	7446,0	23,02
5	Ogniwa „Kopeć”	2627,0	8,12
6	RAZEM	32346,0	100,00

Tabela 3.2. Zestawienie masowe ogniw po wydzieleniu zewnętrznych obudów

Lp.	Nazwa	Masa /g/	Udział %/
1	Ogniwa rowerowe „rama”	13265,0	47,51
2	Ogniwa rowerowe „bagażnik”	3284,0	11,76
3	Ogniwa Toyota Prius	2006,0	7,18
4	Ogniwa skutera Vectrix	6799,0	24,35
5	Ogniwa „Kopeć”	2570,0	9,20
6	RAZEM	27924,0	100,00

Po ręcznym demontażu i rozdrobieniu wstępnym na rozdrabniaczu AZ 05F rys 3.3 i 3.4 (sito \varnothing 22mm) trzech grup ogniw stwierdzono, iż tak wydzielony materiał nie może zostać poddany kolejnemu procesowi (przesiewanie) ponieważ, wykazuje wysoką wilgotność (dużą zawartość elektrolitu - KOH). Po 24h od rozdrabniania przystąpiono do procesu separacji sitowej materiału wstępnie rozdrobnionego - (materiał przez 24h był składowany w temp ok. 293K). Uzyskano następujące masy w poszczególnych klasach ziarnowych

1. < 15 mm -18 446g
2. ≥ 15 mm - 9477g

Zarówno materiał < 15 mm jak i ≥ 15 mm poddano separacji magnetycznej na separatorze elektrodynamicznym rys. 3.2 otrzymano następujące wyniki:



Rys. 3.2. Separator elektrodynamiczny Cogelme

Klasa ziarnowa < 15 mm

1. materiał magnetyczny - 14089g
2. materiał niemagnetyczny- 4357g

Klasa ziarnowa ≥ 15 mm

3. materiał magnetyczny -7795g
4. materiał niemagnetyczny-1681g

Materiał nr 1 poddano rozdrobieniu na rozdrabniaczu nożowym typ AZ 05F Wichary z zastosowaniem sita \varnothing 6 mm, Tak rozdrobniony materiał poddano separacji na separatorze potrząsalnym z zamontowanym sitem o oczku 3 mm. Uzyskano następujące masy.

Frakcja < 3 mm -12 200g

Frakcja ≥ 3 mm -1889g

Klasę ziarnową < 3 mm skierowano do procesu hydrometalurgicznego. Frakcja ≥ 3 mm to głównie obudowy stalowe magnetyczne oraz magnetyczne siatki Ni.

Materiał nr 2 frakcja niemagnetyczna w szczególności polimery (tworzywa), ale również masa anodowo-katodowa w ilości nie większej niż 5% (masa znajdowała się w nierozdrobnionych całkowicie akumulatorach Toyoty Prius). W celu uwolnienia masy materiał poddano ponownemu rozdrabnianiu z zastosowaniem sita \varnothing 6 mm. Z tak rozdrobnionego materiału wydzielono podczas separacji na sicie \varnothing 3 mm następujące klasy materiałowe.

Frakcja < 3 mm -1358g

Frakcja ≥ 3 mm -2998g

Frakcja < 3 mm to masa elektrodowa (anodowo-katodowa) skierowana do prób hydrometalurgicznych, frakcja ≥ 3 mm to przekładki, uszczelniacze, ale również stalowe niemagnetyczne obudowy ogniw Vectrix.

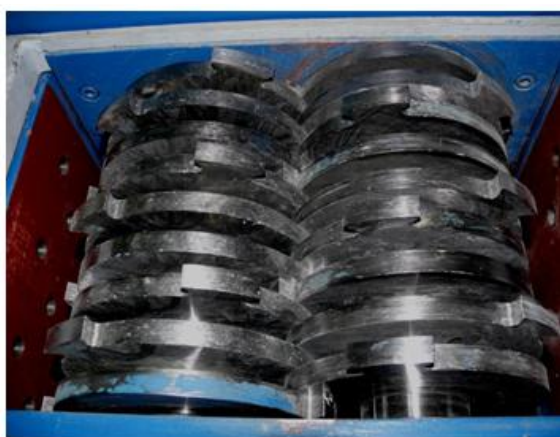
Materiał nr 3 magnetyczna klasa ziarnowa ≥ 15 mm to głównie nie uwolniona masa anodowo-katodowa w obudowach zewnętrznych, materiał skierowano na rozdrabniacz z sitem \varnothing 6mm. Rozdrobniony w ten sposób materiał przesiano przez sito \varnothing 3mm.

Frakcja < 3 mm - 4327g

Frakcja ≥ 3 mm - 3467g

Frację $< 3\text{mm}$ skierowano do procesu hydrometalurgicznego, natomiast frakcja $\geq 3\text{mm}$ to elementy stalowe obudów i siatka Ni.

Materiał nr 4 to niemagnetyczna klasa ziarnowa $\geq 15\text{ mm}$, składała się głównie z elementów polimerowych ta frakcja nie wymagała rozdrabnianiu. Jedyne co stwierdzono to, że duże elementy polimerowe na taśmie separatora elektrodynamicznego „zabrały ze sobą” masę anodowo-katodową stąd celem było przesianie tej frakcji przez (sito 3mm). Frakcja $< 3\text{mm}$ -556g, frakcja $\geq 3\text{mm}$ -1125g. Materiał o granulacji mniejszej niż 3 mm skierowano do procesu hydrometalurgicznego, natomiast frakcja $\geq 3\text{mm}$ to głównie materiały polimerowe możliwe do zagospodarowania poprzez wykorzystanie ich, do wytworzenia paliw formowanych (alternatywnych). Łącznie uzyskano 18441g masy anodowo-katodowej tj.57,02 % w stosunku do masy wyjściowej próby. Masa ma wyraźne wtrącenia siatek niklowych, jest to wynik dobrego rozdrabniania się tego typu materiału na urządzeniach nożowych.



Rys. 3.3. Noże rozdrabniacza AZ05F Wichary

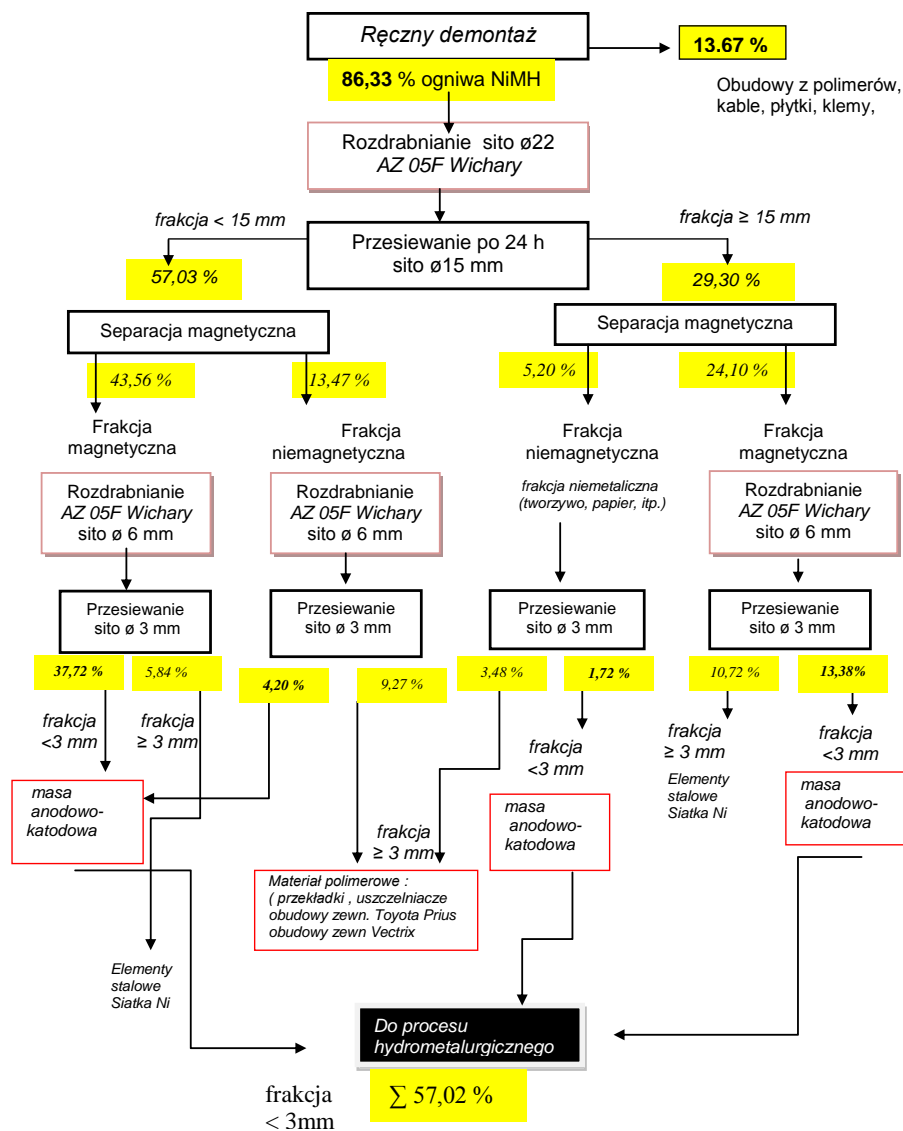


Rys.3.4 Rozdrabniacz AZ05F Wichary z zamontowanym sitem $\varnothing 22$



Rys. 3.5. Masa anodowo- katodowa przeznaczona do prób hydrometalurgicznych klasa ziarnowa $< 3\text{mm}$

Wsad akumulatory i ogniwa NiMH



Rys.3.6. Schemat rozdrabnianie i separacja akumulatorów NiMH.

Tabela 3.3. Zestawienie masowe i procentowe produktów rozdrabniania i separacji akumulatorów i ogniw NiMH pojazdów hybrydowych.

Lp.	Opis produktu	Masa /g/	Udział /%/
1	Obudowy polimerowe, kable, płytki PCB	4421,70	13,67
2	Uszczelniacze, separatory, obudowy Toyota Prius	4124,11	12,75
3	Elementy stalowe, siatka Ni	5356,50	16,56
4	Masa anodowo-katodowa	18443,69	57,02
5	SUMA PRODUKTÓW	32346,00	100,00

Tabela 3.4. Analiza ilościowa wybranych pierwiastków masy anodowo-katodowej w klasie ziarnowej < 3mm z określeniem metody badawczej

Pierwiastek	Metoda badawcza	Udział [%]
Mn	AAS	1,14
Fe	AAS	1,13
Co	AAS	3,17
Ni	Volumetria	42,6
Zn	AAS	1,23
La	XRF	5,30
Ce	XRF	3,09
Pr	XRF	0,40
Nd	XRF	0,90

4. Podsumowanie

Badania wykazały, że ogniwa NiMH mogą być rozdrabniane na urządzeniach nożowych, jednakże musi być spełniony jeden z warunków bezpiecznego przerobu ogniw, a więc ich rozładowanie lub strukturalne obniżenie temperatury (próba III ok. 263K). W próbie mechanicznego rozdrabniania materiału do prób hydrometalurgicznych wydzielono 18443,69 g masy anodowo-katodowej (tj. 57,02 % do masy wsadu) w klasie ziarnowej < 3mm. Najcenniejszymi pierwiastkami tej frakcji jest nikiel i kobalt oraz metale ziem rzadkich w sumarycznej ilości analiza XRF 9,69% (Tabela 3.4). Trudność przerobu akumulatorów NiMH, wynika z faktu, iż różnią się one od siebie kształtem, wielkością oraz masą. Jeśli dokonamy wstępnego wydzielenia zewnętrznych obudów materiał staje się bardziej jednorodny i łatwiejszy do przerobu mechanicznego. W każdej fazie procesu, poczynając od przechowywania ześlomowanych ogniw NiMH i dalej w procesach rozdrabniania i separacji, a kończąc na przekazaniu masy do procesu hydrometalurgicznego, należy zachować szczególną ostrożność w zakresie postępowania z ogniwami, oraz masą ze względu na łatwopalność tego typu materiału.

Badania prowadzono w ramach Projektu Strategicznego POIG.01.01.02.00-015/09-00

Literatura

1. www itri.org – *Industrial Technology Research Institute* - Global Lead-Acid Battery Market Growth
2. Worldwide Rechargeable Battery Market Report 2008-2020
3. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/33/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania ekologicznie czystych i energooszczędnych pojazdów transportu drogowego.
4. Zielona Księga Komisji Unii Europejskiej pt. „W kierunku nowej kultury mobilności w mieście” Bruksela, dnia 25.9.2007 KOM(2007) 551 wersja ostateczna

