



Miskolci Egyetem
Műszaki Földtudományi Kar
Nyersanyagelőkészítési és Környezeti
Eljárástechnikai Intézet



Elhasznált NiMH akkumulátorok mechanikai előkészítése kritikus elemek kinyerése céljából

OTDK Dolgozat

Készítette:

Paszternák Ádám

MSc Környezetmérnöki szak

Konzulensek:

Prof. Dr. habil Csőke Barnabás

egyetemi tanár

Dr. Nagy Sándor

tudományos munkatárs

Miskolc, 2014.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	1
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS	2
2.1. Kritikus elem tartalom	2
2.2. Jogszabályi háttér	3
2.3. Akkumulátor típusok	4
2.3.1. Primer és szekunder áramforrások	4
2.3.2. Nikkel-metál-hidrid akkumulátor felépítése.....	5
2.4. Feldolgozási technológiák	8
3. LABORATÓRIUMI KÍSÉRLETEKHEZ HASZNÁLT BERENDEZÉSEK.....	13
3.1. Forgótárcsás nyíróaprítógép	13
3.2. Kalapácsos törő	14
3.3. Felsőszalagos mágneses szeparátor	15
3.4. Légáramkészülék	17
4. LABORATÓRIUMI VIZSGÁLATOK KIÉRTÉKELÉSE	18
4.1. Nyersminta elemzése	18
4.2. Előzetes vizsgálatok	19
4.3. A kidolgozott technológia ellenőrzése	21
4.3.1. Aprítás rotoros nyíróaprítógéppel.....	22
4.3.2. Aprítás kalapácsos törővel.....	23
4.3.3. Kísérletek felsőszalagos mágneses szeparátorral	24
4.3.4. Kísérletek légáramkészülékkel	25

4.4. A technológia felülvizsgálata nagyobb mennyiségű hulladék akkumulátorral ..	28
4.5. A <2,5 mm frakció kémiai elemzése	31
5. ÖSSZEFOGLALÁS	34
6. IRODALOMJEGYZÉK	35

1. BEVEZETÉS

Dolgozatommal célom, hogy bemutassam az elhasznált NiMH akkumulátorokban található kritikus elemek újrahasznosításának lehetőségeit, berendezéseit, és az általam végzett laborkísérleteket.

A NiMH akkumulátorokat 1989-ben kezdték kereskedelmi forgalomba hozni. Ezeket az újratölthető telepeket a NiCd akkumulátorok utódjaként is említhetnénk. Különbségük, hogy a NiMH akkuk elektródája a toxikus kadmium helyett kevésbé veszélyes fémek (pl. vanádium, cirkónium, króm, nikkel, kobalt, titán, vas) ötvözetéből készül.

1999-ben, a legyártott nikkel-metál-hidrid akkumulátorok tömege éves szinten több mint 80000 tonna volt, mely körülbelül 1 milliárdos darabszámot jelentett, mígnem 2008-ban a világméretű gazdasági válságnak köszönhetően az eladások lecsökkentek. A lítium-ion technológia, mely folyamatos erősödést mutatott a kommunikációiparban, nagyobb ütemben fejlődött, mint a NiMH akkumulátorok, melyek alkalmazása visszaszorulóban van. A NiMH telepek alkalmazása manapság rendkívül változatos, találkozhatunk velük kerékpár akkumulátorként, hibrid autókban is előfordulnak, de mégis legelterjedtebbek ceruza akkumulátorként. Továbbá elmondható, hogy a nikkel-metál-hidrid akkumulátorok fontos lépcsőt jelentenek a lítium-alapú akkumulátorok felé [1].

Vizsgálataim során elvégeztem a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet műhelysarnokába a CRITICEL (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV - 2012-0005) projekt keretén belül beérkezett elhasznált NiMH akkumulátorok elemzését, típus, darabszám és tömeg szerint. Projekt célja: az EU által meghatározott 14 kritikus elem kinyerése másodnyersanyagból. Továbbá szakirodalmi adatok alapján technológiát alakítottam ki ezen áramforrások mechanikai előkészítésére, mely szerint a mintákat első körben két lépcsős aprításnak vetettem alá, melyhez rotoros nyíróaprítógépet és kalapácsos shreddert használtam. Az aprított anyagot osztályoztam, a kapott frakciók közül a legkisebb már alkalmasnak bizonyul kémiai feltárássra. A nagyobb szemcsefrakciókból felsőszalagos mágneses szeparátorral választottam le a vastartalmú alkotókat. Ehhez meghatároztam az optimális szalag magasságot és szalag sebességet. Végül légáramkészülékkel szeparáltam el egymástól a műanyag és papír maradványanyagokat.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Kritikus elem tartalom

Az Új Széchenyi Terv keretében megvalósuló CriticEl projekt keretében a Miskolci Egyetem célja az egyetem nemzetközi versenyképességének növelése, továbbá a régió gazdasági és társadalmi modernizálása [2].

Napjaink technológiai fejlődése miatt szinte évtizedenként változik azon keresett nyersanyagok listája, amelyek a csúcstechnológia termékeihez nélkülözhetetlenek. Az Európai Unió 14 stratégiailag kritikus nyersanyag csoportot (1. táblázat) azonosított, melyek egy része nem, vagy csak igen kis mennyiségben fellelhető az európai térségben [2].

1. táblázat. Kritikus elemek [2]

Antimon	Indium
Berillium	Magnézium
Kobalt	Nióbium
Fluor	Platina csoport elemei
Gallium	Ritka földfémek
Germánium	Tantál
Grafit	Volfrám

Találhatók ezek között ritkaföldfémek, melyekkel DVD-lejátszókbán, merevlemezekben, akkumulátorokban, autók katalizátoraiban és mobiltelefonokban találkozhatunk. Keresetté váltak a platinafémek, ezeket katalizátorok, ékszerek, termoelemek tartalmazzák, valamint ötvöző anyagként is ismert. Az ún. high-tech elemek nélkülözhetetlenek a személygépjárművek, okos telefonok és lapos képernyők esetében, amelyek olyan elemekből épülnek fel, mint az antimon, kobalt, lítium, tantál, volfrám vagy molibdén. Említésre méltó még az egyre nagyobb kapacitású és hosszabb élettartamú elemek és akkumulátorok, mely technológiák rendszerint lítiumot, ritkaföldfémeket és a platina csoport elemeit alkalmazzák. A 2. táblázat az AB₅ típusú NiMH akkumulátorok összetételét tartalmazza, három különböző akkumulátor fajtára lebontva. Az AB₅ típus jelentését a 2.4. fejezetben részletezem [2].

2. táblázat. NiMH akkumulátorok összetétele [1]

Összetevők	Tömeg eloszlás [%]		
	<i>AB₅-gomb akku</i>	<i>AB₅-ceruza akku</i>	<i>AB₅-9V akku</i>
Ni	29-39	36-42	38-40
Fe	31-47	22-25	6-9
Co	2-3	3-4	2-3
La, Ce, Nd, Pr	6-8	8-10	7-8
grafit	2-3	<1	<1
szerves anyag	1-2	3-4	16-19
kálium	1-2	1-2	3-4
hidrogén és oxigén	8-10	15-17	16-18
egyéb	2-3	2-3	3-4

2.2. Jogszabályi háttér

Az elem- és akkumulátorhulladékkal kapcsolatos hulladékgazdálkodási tevékenységeket a 445/2012. (XII. 29.) Korm. rendelet szabályozza. Ez a Magyarországon hatályos rendelet az elemre és akkumulátorra, hulladékká vált elemre és akkumulátorra, az elem- és akkumulátor hulladék átvételére, gyűjtésére, szállítására valamint az elem- és akkumulátorhulladék kezelésére terjed ki [3].

Az elem és akkumulátor forgalmazására és jelölésére vonatkozó szabályok szerint a 0,0005 tömegszázalékot meghaladó higanyt tartalmazó elem és akkumulátor, valamint a 0,002 tömegszázalékot meghaladó kadmiumot tartalmazó hordozható elem és akkumulátor nem forgalmazható, beleértve az elektromos és elektronikus berendezés alkotórészeit, tartozékait is [3].

A gyártó átvételi, gyűjtési és kezelési, tájékoztatási, biztosítékadási, nyilvántartási és adatszolgáltatási kötelezettségekkel rendelkezik. Míg a forgalmazó köteles a hulladékbirtokostól a hulladékká vált hordozható elemet vagy akkumulátort, gépjárműelemet vagy akkumulátort, illetve ipari elemet vagy akkumulátort átvenni. Továbbá a hulladékbirtokos köteles az elem- és akkumulátorhulladékot elkülönítetten gyűjteni és azt az átvételére szolgáló átvételi helyen vagy speciális gyűjtőhelyen a hulladék kezelése céljából gyűjtőedényben, konténerben elhelyezni vagy a jogosultnak átadni [3].

3. táblázat. A gyűjtési kötelezettség mértéke [3]

Tárgyév	A hulladékká vált hordozható elem, akkumulátor gyűjtési aránya (K)
2008. december 31-ig	0,18
2009. december 31-ig	0,19
2010. december 31-ig	0,21
2011. december 31-ig	0,23
2012. szeptember 26-ig	0,25
2013. szeptember 26-ig	0,30
2014. szeptember 26-ig	0,35
2015. szeptember 26-ig	0,40
2016. szeptember 26-ig	0,45

Az ólom-, kadmium tartalom újrafeldolgozásának – az ésszerű költségfordítás figyelembevételével – az elérhető legjobb technika szerint, a legmagasabb újrafeldolgozási arányt el kell érnie.

4. táblázat. Az újrafeldolgozási eljárás hatékonysági mutatói [3]

		Az átvett és gyűjtött elem- és akkumulátorhulladék tömegéhez viszonyított újrafeldolgozási hatékonysági mutató:	
		A hulladékká vált gépjármű- és ipari elem akkumulátor:	A hulladékká vált hordozható elem, akkumulátor:
		2008. szeptember 26-tól:	2011. szeptember 26-tól:
1.	A hulladékká vált savas, ólomtartalmú elem, akkumulátor:	65%	
2.	A hulladékká vált nikkel-kadmium tartalmú elem, akkumulátor:	75%	
3.	Az egyéb hulladékká vált elem, akkumulátor:	50%	

2.3. Akkumulátor típusok

2.3.1. Primer és szekunder áramforrások

Az energia tárolására kétféle eszközt, primer és szekunder cellákat használunk. A köznyelv a primer cellákat 'elem' néven, a szekunder cellákat 'akkumulátor' néven ismeri. A kettő között lényeges különbség, hogy az akkumulátor újratölthető. Az angol nyelv mindkét áramforrást 'battery' néven említi, az akkumulátorokra, ha meg kell különböztetni őket, 'rechargeable battery' néven hivatkozhatunk. Európában, a legtöbb országban a kidobható, nem tölthető cellák sokszor annyiba kerülnek, mint az ugyanolyan méretű tölthető elemek,

miközben Amerika szerte roppant nagy erőfeszítésekkel árulják a primer cellákat és csak nehezen található tölthető, szekunder cella. A kidobható elemek használata a legdrágább módja a villamos áram használatnak, pontosan ezért erőltetik bizonyos országokban ezeknek az elemeknek a forgalmazását [4].

A primer cellák nem újratölthetőek, mivel olyan kémiai anyagokat tartalmaz, amelyek áramtermelő reakciója nem visszafordítható, azaz irreverzibilis. A primer cellák sorba köthetők, egy adott feszültség elérésére, viszont nem köthetők össze párhuzamosan, mert előfordulhat, hogy az egyik cella megpróbálja a másikat tölteni. Öt különböző elemtípust különböztethetünk meg: cink-szén elemek, alkáli/mangán elemek, higany (higany-oxid) elemek, ezüst-oxid elemek és lítium-mangándioxid elemek. Ezek közül a legveszélyesebb a higany elemek, biztonságos megsemmisítésük, tárolásuk körül kialakult problémák miatt már csak olyan célra használnak ilyen elemeket, amelyeket a törvényi szabályozás megenged. Legmodernebb a LiMnO_2 elemek, ezek nagyon magas energiasűrűségű elemek, kapacitásuk megközelíti a higanyos elemekét [4].

A szekunder celláknak nem végleges a lemerülésük, megfelelő eszközökkel újratölthetőek. A töltés a használat során végbement reakciót visszafordítja, így az akkumulátor újra képessé válik áram leadására. Az akkumulátorokat párhuzamosan és/vagy sorosan kapcsolva bármilyen feszültségű és kapacitású csoportot létre lehet hozni. A párhuzamos kapcsolásnál viszont biztosnak kell lennünk abban, hogy mindegyik akkumulátor jó állapotban van, ugyanis egy rossz akkumulátor biztosan elrontja a vele párhuzamos kapcsolásban lévő jót. A szekunder cellák elemtípusai: savas ólom akkumulátorok, hagyományos savas ólom akkumulátorok, zárt savas ólom akkumulátorok, zselés akkumulátorok, NiCd (nikkel-kadmium) / NiMH (nikkel-metálhidrid) akkumulátorok, lítium-ion akkumulátorok és lítium-polimer akkumulátorok. A savas ólom akkumulátorok a legelterjedtebb akkumulátorfajta. Autós akkumulátorként is ismert, ugyanis nagy áramleadó képességüknek köszönhetően képesek elég áramot biztosítani egy autó motorjának beindításához [4].

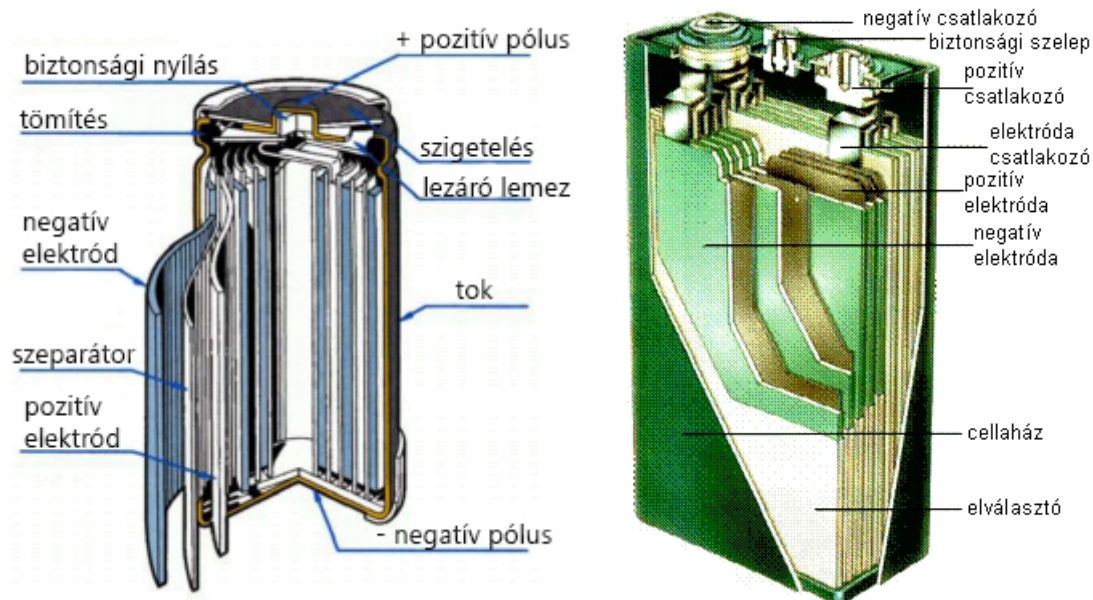
2.3.2. Nikkel-metál-hidrid akkumulátor felépítése

A nikkel-metál-hidrid akkumulátor a nikkel-kadmium akkumulátorhoz hasonló, különbség közöttük, hogy a pozitív elektródja kadmium helyett nikkel-oxid-hidroxid. A pozitív elektróda itt is nikkel, az elektrolit pedig kálium-hidroxid. 1989-ben kezdték kereskedelmi forgalomba hozni ezen akkumulátorokat [1].

Előnye, hogy mérgező anyagoktól mentes és 2-3-szor több energiát is szolgáltatnak, mint a nikkel-kadmium akkumulátorok. Továbbá magas hőmérsékleten is működnek, nagyon könnyűek és kevésbé hajlamosak memóriaeffektusra. A nikkel-metál-hidrid akkumulátorokat azért fejlesztették ki, hogy kiküszöböljék a toxikus kadmiumot. A nikkel-kadmium akkumulátor konkurenciájaként gyorsan stabil piaci részesedést szerzett. A két rendszer akkumulátorai kölcsönösen kicserélhetők egymásra, mivel nagyon hasonló a töltés-kisütés ciklusuk [1].

1999-ben a legyártott nikkel-metál-hidrid akkumulátorok tömege éves szinten több mint 80000 tonna volt, mely körülbelül 1 milliárdos darabszámot jelentett, mígnem 2008-ban a világméretű gazdasági válságnak köszönhetően az eladások lecsökkentek. A lítium-ion technológia, mely folyamatos erősödést mutatott a kommunikációiparban, nagyobb ütemben fejlődött, mint a NiMH akkumulátorok, melyek mára ki lettek szorítva a piacról. Manapság alkalmazásuk rendkívül változatos, találkozhatunk velük kerékpár akkumulátorként, hibrid autókban is előfordulnak, de mégis legelterjedtebbek ceruza akkumulátorként [1].

A hengeres és hasáb alakú NiMH cellák hasonló kivitelezésűek, mint a Ni-Cd cellák. A két típust az anód, illetve a szeparátor különbözteti meg. Utóbbi a Ni-Cd áramforrás esetén poliamid, míg NiMH akkumulátoroknál hidrofil polipropilén [1].



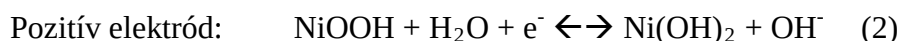
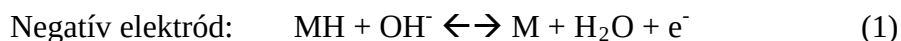
1-2. ábra. Hengeres és hasáb alakú nikkel-metál-hidrid akkumulátorok szerkezeti vázlata [5, 6]

Az 1. ábrán egy hengeres NiMH akkumulátor metszete látható. A negatív elektródát (hidrogén-megkötő fémötvözet) a pozitív elektródától (nikkel-oxid-hidroxid) szeparátor

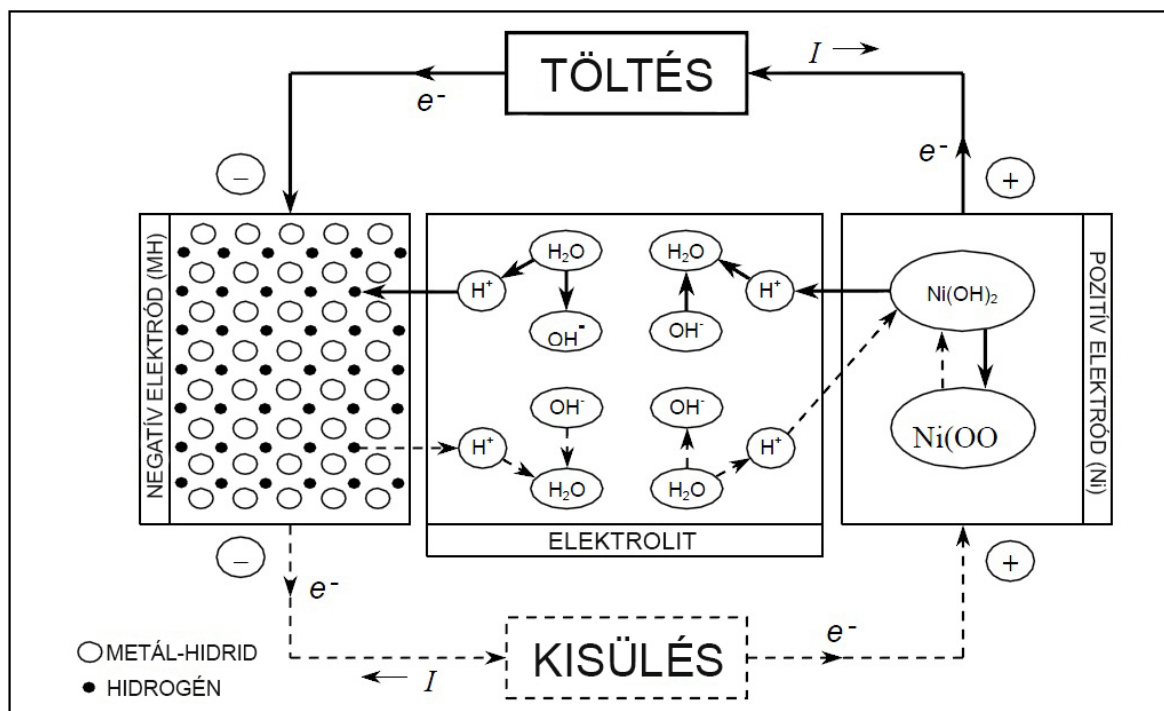
választja el, mely porózus felületű, finom rostokból álló anyag. Ez a három lemezes anyag spirál alakban tekert. Az anód és a katód ez esetben is kálium-hidroxid elektrolittal van átitatva. Az akkumulátor tetején helyezkedik el a fémből készült pozitív csatlakozó, körülötte szigetelő kartonlap kapott helyet, néhány biztonsági nyílással. Ezek akkor nyílnak ki, ha a cellában hibás reakciók mennek végbe, amelyek a belső gázok (hidrogén és némi oxigén) tágulásához vezethetnek. Miután a többletgázok távoztak, a biztonsági nyílás visszazár. Az akkumulátor alsó része szintén szigeteléssel ellátott [1].

A 2. ábrán szereplő hasáb alakú akkumulátor annyiban különbözik az előbbitől, hogy a pozitív és negatív elektródák valamint a szeparátor lemezei nem feltekert, hanem lapok formájában helyezkednek el egymáson.

A NiMH elemekben lejátszódó elektródreakciók az alábbi egyenletekben foglalhatók össze:



A töltési folyamat jobbról balra értendő, míg a kisülés ezzel ellentétes irányban zajlik. Az akkumulátor töltésekor a pozitív elektród nikkkel-hidroxidja (Ni(OH)_2) és az elektrolit hidroxidja (OH^-) reagálnak. Ekkor a pozitív elektródban nikkkel-oxi-hidroxid (NiOOH), az elektródban víz (H_2O) és ezek mellett egy elektron (e^-) keletkezik. A víz és az elektron a negatív elektród fém ötvözetével (M) reagál, mely során metál-hidrid (MH) jön létre a negatív elektródban és hidroxid az elektrolitban. NiMH akkumulátorok kisülésekor az előbbi folyamat ellentétesen játszódik le, tehát a negatív elektród fém ötvözetében tárolt hidrogén az elektrolitba kerülve vizet képez. A víz lead egy hidrogén-iont, mely a pozitív elektródon megkötődik, nikkkel-hidroxidot létrehozva. A töltés-kisülés teljes folyamata a 3. ábrán látható [7].



3. ábra. NiMH akkumulátorok töltés-kisülés folyamata [7]

A NiMH akkumulátorokban a hidrogén tárolását egy félfémes ötvözet (M) teszi lehetővé. Az ötvözet összetétele alapján 6-féle lehet: AB, AB₂, A₂B, A₂B₇, AB₃ és AB₅ [8]. Ezek közül a legelterjedtebb az AB₅ típus, köszönhetően nagy stabilitásának és alacsony önkisülésének. Az 'A' egy ritkaföldfém keveréket jelent, mely lantánból, cériumból, neodímiumból és praeodímiumból áll. A 'B' jelű összetevő nikkel, kobalt, mangán vagy alumínium lehet [2].

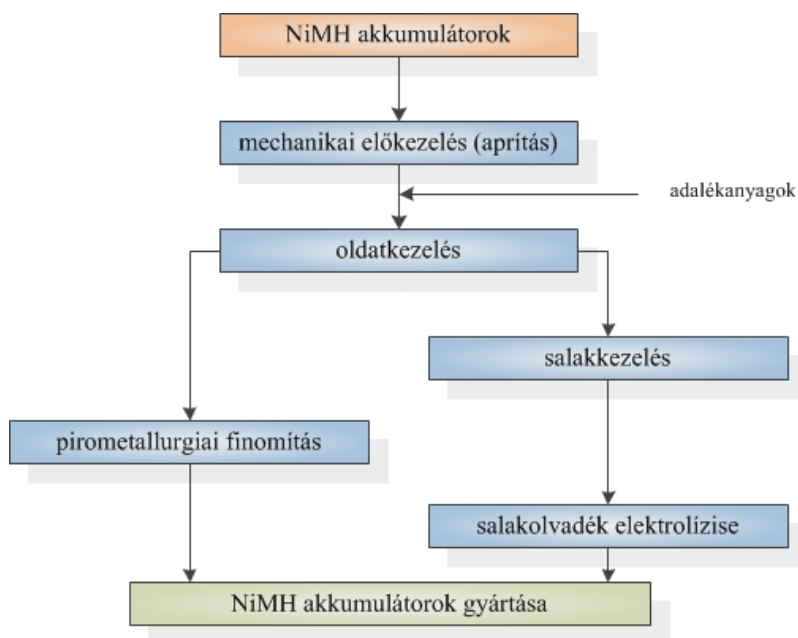
2.4. Feldolgozási technológiák

Éves szinten mintegy 40 millió darab elem és akkumulátor válik hulladékká hazánkban. A felhasználás darabszámra lebontva kismértékű növekedést mutat, annak ellenére, hogy az utóbbi években egyre többen választják a minőségi tartós (alkáli) elemeket, illetve az akkumulátorok által biztosított újratöltési lehetőséget. Egy elem tömege kicsi, de ekkora mennyiségnél az elhasznált elemekből és akkumulátorokból egy év alatt 1400 tonnányi kémiai hulladék is keletkezhet. Az elhasznált, hulladékká vált elemek és akkumulátorok illegális lerakással, a települési szilárd hulladék nem megfelelő lerakásával vagy a hulladéklerakó szigetelésének megsérülése következtében juthatnak ki a környezetbe. Ekkor az áramforrás fémtartalma a talajba kerül, majd vízzel érintkezve olyan vegyületté

alakul, amely a talajvíz által a táplálékláncba kerülve súlyos mérgezéseket okozhat. Egy darab ceruzaelem 1500 liter vizet képes beszennyezni [9].

Ahhoz, hogy elkerüljük az elhasznált akkumulátorok lerakóba kerülését, szelektíven kell gyűjtenünk azokat. Magyarországon már több mint 30000 darab kihelyezett gyűjtőhelyen adhatjuk le elhasznált elemeinket, akkumulátorainkat. A szelektív hulladékgyűjtés által csökkenthető a környezet szennyezése és a hulladéklerakók terhelése, továbbá újrahasznosíthatóvá válnak a hulladék akkumulátorok. Az újrahasznosítás célja, hogy a feldolgozásnál keletkező hulladékokat zárt körben az adott termék előállításához használják fel újra.

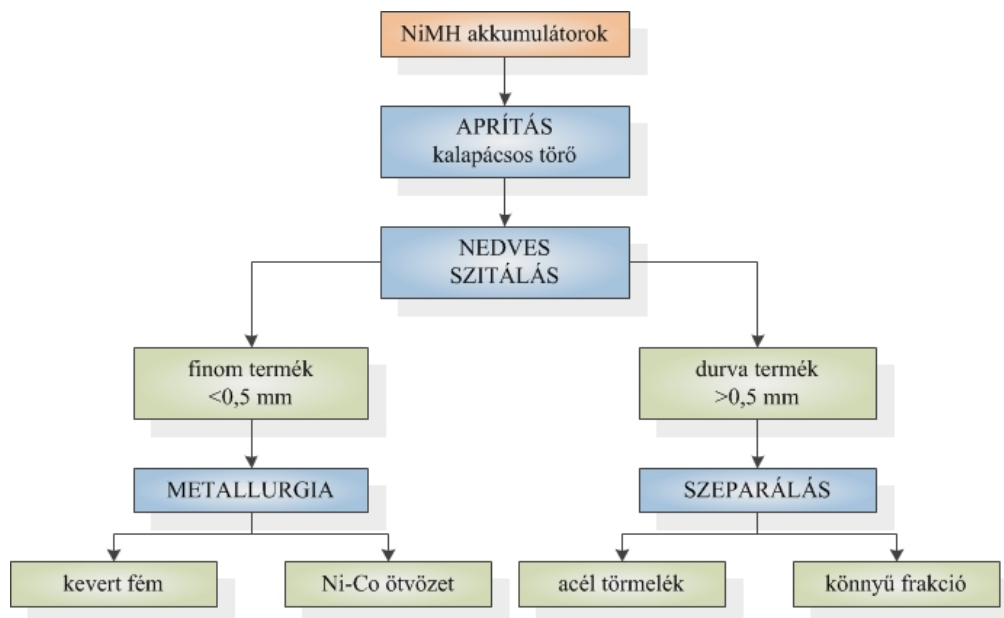
Egy 2003-ban kidolgozott kísérleti technológia mechanikai és metallurgiai folyamatok kombinációjából épül fel (4. ábra) [1].



4. ábra. Kísérleti technológia NiMH akkumulátorok újrahasznosítására [1]

A mechanikai előkezelés során az acélváz elvált az akkumulátor testtől. Utóbbihoz salakosító anyagot kevertek, majd elektromos ívkemencében nikkel-kobalt ötvözetet hoztak létre miközben a ritkaföldfémek oxidálódtak és salakosodtak. A nikkel-kobalt ötvözetet pirometallurgiai úton tisztították, melynek terméke közvetlenül felhasználható volt új akkumulátorok készítéséhez. A salakot mechanikai és hidrometallurgiai úton dolgozták fel, mely végterméke egy ún. kevert fém lett, ami szintén felhasználható volt új áramforrások gyártására [1].

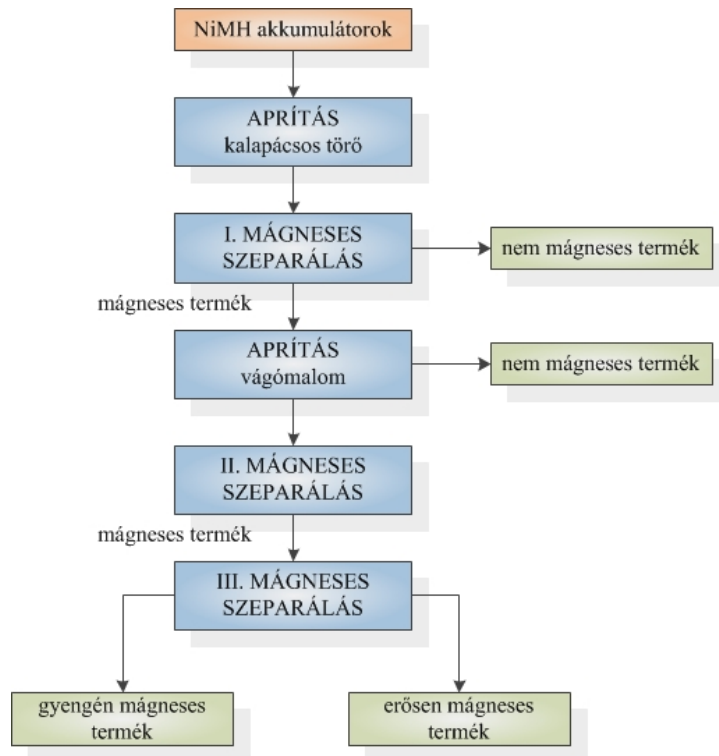
A mechanikai kezelés legfőbb kritériuma volt, hogy olyan por frakciót kapjanak, mely nem tartalmaz vasat, mint szennyezőt. A művelet során az összetevők jól elválaszthatók voltak egymástól [1]. A mechanikai előkezelés folyamatát az 5. ábra szemlélteti.



5. ábra. NiMH akkumulátorok mechanikai előkezelése [1]

Az akkumulátorokban lévő elektródok feltárására a legalkalmasabbnak kalapácsos törő berendezést találtak. Az aprítás során a shreddert 46 m/s-os kerületi sebességgel járatják, a szitabetét 20 mm-es volt. Az aprítékot víz bepermetezésével hordták ki, hogy az elektródok ne kaphassanak lángra az aprítógépben. A terméket 0,5 mm lyukbőségű szitán nedvesen osztályozták. A <0,5 mm frakció nikkeltől, kobaltból és ritkaföldfémekből, a >0,5 mm frakció pedig vasforgácsból, vasszilánkokból, műanyagból, papírból és a szeparátor lemezekből állt [1].

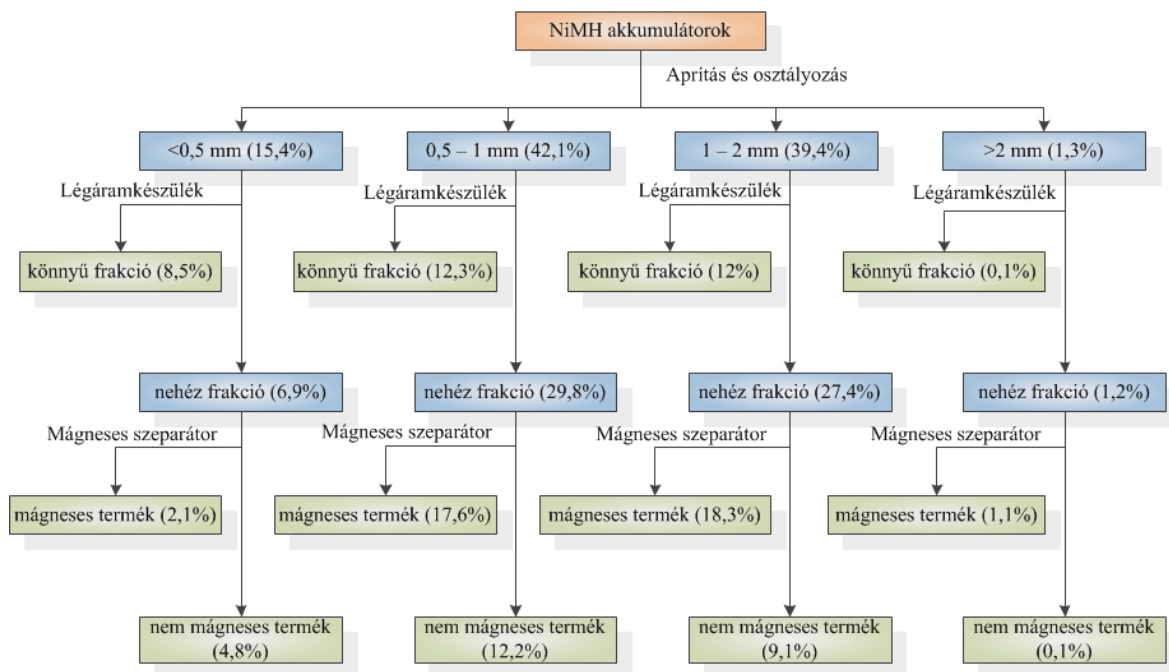
2006-ban A.M. Bernardes és társai fémek visszanyerésére irányuló technológiát (6. ábra) dolgoztak ki elhasznált NiMH akkumulátorokra.



6. ábra. Fémek visszanyerésére irányuló technológia [10]

A munka első lépéseként a NiMH akkumulátorok válogatását végezték el. Az akkumulátorok több gyártó különböző modelljei voltak, melyeket kézi szerszámokkal nyitottak fel és osztályozták őket komponenseik és tömegük alapján. A következő lépésben akár csak az előző technológiában, a NiMH hulladék akkumulátorokat kalapácsos törővel aprították le. A mágneses alkotókat mágneses szeparátorral választották le, majd a következő lépcsőben a mágneses terméket vágómalommal aprították tovább, annak érdekében, hogy a fém burkolat elváljon az elektródoktól és a szeparátor lemezeiktől. Így a második mágneses szeparálással a nikkel tartalmú részek eltávolíthatók voltak. A harmadik mágneses szeparálás célja, hogy elkülönítsék az erősen mágneses anyagokat (fém burkolat, rács) a gyengén mágneses anyagoktól (a pozitív és negatív elektródák anyagait tartalmazó por frakció). Az eredmények szerint a nikkel, kobalt és ritkaföldfémek újrahasznosítása életképes, köszönhetően ezek nagy mennyiségének [10].

2010-ben K. Huang és társai NiMH akkumulátorok mechanikai kezeléssel történő újrahasznosításának módját vizsgálták. A technológia (7. ábra) aprításból, osztályozásból, gravitációs dúsításból és mágneses szeparálásból állt. K. Huang és társai szerint a legjobb hatásfok akkor érhető el, amikor az aprított anyag szemcsemérete <2 mm [11].



7. ábra. NiMH akkumulátorok mechanikai kezelése [11]

Az aprítást egy forgótárcsás nyíróaprítógéppel végezték, majd szemcseméret alapján négy mérettartomány szerint osztályozták a terméket (<0,5 mm, 0,5-1 mm, 1-2 mm és >2 mm). Minden frakcióból előállítottak egy könnyű és egy nehéz terméket cikk-cakk dúsító légáramkészülékkel, melynek légsebessége 1,5 – 4,5 m/s volt. A könnyű termék főképp műanyagból, papírból és kartonból, a nehéz termék pedig többnyire mágneses alkotókból állt. A kísérletből kideríthető, hogy pusztán légáramkészülékkel nem választható el egymástól a mágneses és nem mágneses anyag, az eredmény csupán a >0,5 mm-es frakció esetén lett pozitív. Amennyiben a szemcseméret >0,5 mm volt, a fémtartalom 94 %-a a nehéz termékbe került. Amikor a szemcseméret <0,5 mm volt a fémtartalom drasztikusan lecsökkent, 62 %-os értékre. Ezután mágneses szeparátorral leválasztották a mágneses alkotókat, majd a nem mágneses frakciókat hidrometallurgiai módszerrel kezelték [11].

A >2 mm-es frakció főleg a fém és műanyag burkolatból, visszamaradt műanyag darabkákból és kartonpapírból állt. A <2 mm-es frakció fémes porból állt, mely az elektródákból származik [11].

3. LABORATÓRIUMI KÍSÉRLETEKHEZ HASZNÁLT BERENDEZÉSEK

3.1. Forgótárcsás nyíróaprítógép

Forgótárcsás nyíróaprítógép az előnyösen aprítható lágy, képlékeny, szívós, visztko-elasztikus és szálas anyagok, hulladékok elő-, durva- és középaprítására alkalmazható. Az általam használt berendezés esetében két darab, kis kerületi sebességgel forgó rotor van, melyek egymással szemben forognak. A rotorokon egymás mellett felváltva elhelyezett vágó- és távtartó tárcsák helyezkednek el [12].

A forgótárcsás gépeknél az aprítás az egymásba nyúló vágótárcsák oldalélei és fogai által történik. Az oldalélek nyírnak, a fogak pedig tépnek, köszönhetően annak, hogy az esetek többségében a fogcsúcsok és a távtartó tárcsák közötti távolság több mm-t is eltér. Speciális lehúzó szerkezetek akadályozzák meg, hogy a letépett és a keletkező résen áthúzott darabot a fogak magukkal vigyék. Az aprított anyag méretét a vágótárcsák szélessége, a tárcsák átmérője és a fogak tárcsánkénti száma határozza meg [12].

A Műszaki Földtudományi Kar Nyersanyagelőkészítési és Környezeteljárástechnikai Intézetének forgótárcsás nyíróaprítógépe a 8. ábrán látható, melynek paraméterei a következők:

5. táblázat. Forgótárcsás nyíróaprítógép paraméterei

paraméter	méret
garat	520×310 mm
tárcsa átmérő	200 mm
tárcsa szélesség	12 mm
tárcsánkénti fogak száma	6
tengelyek távolsága	200 mm
fordulatszám	48 1/min
motor teljesítménye	11 kW



8. ábra. Tanszéki forgótárcsás nyíróaprítógép

3.2. Kalapácsos törő

A kalapácsos törőkben az aprítás körben forgó kalapácsokkal (ütőtestekkel) történik. Lágy- és középkevény anyagok durva-, közép- és finomaprítására alkalmas konstrukciók léteznek. Durvatörés a középkevény mészkőnél keményebb anyagon nem végezhető el. Közép- és finom aprításra alkalmas gépekre erősen koptató anyagok is feladhatók, de ekkor nagyobb karbantartási és üzemeltetési költségek is jelentkezhetnek. A kalapácsos törők lengő kalapácsokkal vagy merev ütőtestekkel felszereltek [13].

A berendezésben a kalapácsok egy vízszintes tengelyű forgó rotorhoz csuklósan kapcsolódnak. Üzem közben a centrifugális erő hatására radiálisan helyezkednek el. A feladott anyag mozgástere jóval kisebb, mint a röpítő törőkben, éppen ezért az aprítás inkább ütéssel, mint ütközéssel történik. Durva törésre kisebb kerületi sebesség és nagyobb kalapácsok szükségesek. Nagy aprítási fok érhető el, a töret maximális szemcseméretét a gép alján található szitabetét határozza meg. A páncéllemezek és a rács kopásának kiegyenlítése céljából közelíteni lehet azokat a munkatér felé. A kalapácsok kopását csuklós felfüggesztésüknek a tárcsákon a tengelytől távolabb eső nyílásokba történő áthelyezésével lehet kiegyenlíteni. A gép teljesítményét a kalapácsok szélének a ráctól és a páncéllemeztől való távolsága befolyásolhatja [13].

Az intézeti kalapácsos shredder a 9. ábrán látható, melynek paraméterei a következők:

6. táblázat. Kalapácsos törő paraméterei

paraméter	méret
garat	400×400 mm
kalapácsok hossza	70 mm
rotor hossza	280 mm
rotor átmérő	140 mm
fordulatszám	1450 1/min
motor teljesítménye	5,5 kW



9. ábra. Tanszéki kalapácsos shredder

3.3. Felsőszalagos mágneses szeparátor

A permanens vagy elektromágnessel működő berendezések kihordás nélküli felfüggesztett vagy kihordással rendelkező mágneses szeparátorok lehetnek. Kialakításuk szerint szalagos vaskiválasztókról vagy vaskiválasztó dobokról beszélünk. A szalagos szeparátorok egyik típusa a keresztszalagos szeparátor, mely a szétválasztandó anyagáram fölé merőlegesen helyezhető. Ennek közepében állandó illetve elektromágnes biztosíthatja a mágneses teret. Gazdaságosság szempontjából az állandó mágnesek költséghatékonyabbak, mivel nem igényelnek elektromos energiát [14].

A szeparálás során az anyagáramból a mágneses szemcsék felugranak a mágnesre, ahonnan azt a felsőszalag elszállítja az anyagáram fölül, és ahol a felsőszalag nem tartózkodik a mágnes alatt, a szemcse leesik a szalagról. Ezt a módszert akkor célszerű alkalmazni, ha az anyag kis mennyiségű vasat tartalmaz. A felsőszalagos szeparátorok bármilyen méretű ferromágneses anyagnak a legnagyobb hatékonysággal történő kiválasztását teszik lehetővé.

A mágneses berendezés használatával az aprító-, őrlő- és egyéb feldolgozógépek megóvhatók a korai elhasználódástól, kopástól illetve a vastartalmú anyagok nemkívánatos jelenléte által okozott károsodástól. A szállítószalag fölé helyezhető elektromágneses illetve állandó mágneses berendezések automatikus tisztítású kihordó szalaggal vagy kézi tisztítású levehető gumiszőnyeggel rendelkeznek [14].

A 10. ábrán látható az intézeti felsőszalagos mágneses szeparátor, melynek paraméterei:

7. táblázat. Felsőszalagos mágneses szeparátor paraméterei

paraméter	méret
feladó szalag sebessége	0,2 – 1,035 m/s
feladó szalag szélessége	350 mm
feladó szalag és mágnes távolsága	20 – 140 mm
mágnes felülete	200×310 mm
meghajtó motor fordulata	1395 1/min
meghajtó motor teljesítménye	1,1 kW
mágneskihordó szalagot hajtó motor fordulatszáma	1375 1/min
mágneskihordó szalagot hajtó motor teljesítménye	0,75 kW
mágneskihordó szalag sebessége	1,4 m/s



10. ábra. Tanszéki felsőszalagos mágneses szeparátor

3.4. Légáramkészülék

A légáramkészülékkel történő osztályozás alapja, a különböző nagyságú, alakú és sűrűségű szemcsék levegőben való eltérő süllyedési sebessége. Az osztályozó térben a közeg a szemcsékre ható külső erő irányával ellentétes irányban (gravitációs erőterben függőlegesen felfelé) áramlik. A közegsebességgel azonos süllyedési végsebességű szemcsék egy helyben lebegnek az osztályozó térben, míg a kisebb süllyedési sebességű szemcsék felfelé, a nagyobbak lefelé haladnak.

A berendezés üzemeléséhez szükséges levegőt egy ventilátor biztosítja. A felfelé áramló levegő keresztmetszeti átlagsebességét légsebesség mérő berendezéssel, Prandtl csővel mérjük. Az intézeti légáramkészülék a 11. ábrán látható, melynek paraméterei a következők:

8. táblázat. Légáramkészülék paraméterei

paraméter	méret
befoglaló m. (M×SZ×H)	1800×700×2000 mm
kapacitás	50 – 150 kg/h
maximális légsebesség	30 m/s
feladható szemcseméret tartomány	3 – 20 mm
motor teljesítménye	4 kW
motor fordulatszáma	1865 1/min



11. ábra. Tanszéki légáramkészülék

4. LABORATÓRIUMI VIZSGÁLATOK KIÉRTÉKELÉSE

4.1. Nyersminta elemzése

A laboratóriumi kísérletekhez felhasznált hulladék NiMH akkumulátorokat a Szeged Hologen Kft. biztosította a Miskolci Egyetem részére. A 97 darab, különböző méretű és típusú akkumulátor 2013.04.05-én érkezett az egyetemre (I. minta), ezek tömeg szerinti eloszlása a 9. táblázatban látható.

9. táblázat. NiMH akkumulátorok típus szerint osztályozva

Ni-MH újratölthető	
<i>elemtípus</i>	<i>darabszám</i>
AA	67
AAA	11
C	5
D	2
9V	2
mobiltelefon akku	1
gombakku	6
HPY-9 1,2V	3
Σ	97
m	2678

A hulladék akkumulátorokat az újrahasznosítási technológia kialakításához, valamint a már elkészült technológia alkalmasságának ellenőrzésére használtam fel. A technológia célja egy olyan, lehetőleg <2,5 mm szemcseméretű termék előállítása, mely alkalmas kémiai kezelésre, újrahasznosításra. További cél, hogy az akkumulátorok egyéb összetevőit mechanikai úton nyerjük ki és szeparáljuk el egymástól, ezek újra felhasználása érdekében.

4.2. Előzetes vizsgálatok

A 4.1. fejezetben bemutatott mintákat négy részre osztottam, melyeket I/A, I/B, I/C és I/D betűkkel jelöltem. Az I/A negyed a feldolgozási technológia kialakításához használtam fel, melynek segítségével a különböző berendezések paramétereit beállítottam, működésüket teszteltem, termékeiket vizsgáltam. A technológia tervezésekor figyelembe vettem, hogy a különböző akkumulátor típusokból mennyit adnak el évente, ezek az értékek az 10. táblázatban láthatók.

10. táblázat. A különböző típusú akkumulátorok eladási arányai [15]

típus	eladási arány (%)
AA	~50
AAA	~30
C	~4-5
D	~4-8
9V	~2-4

A fenti arányok segítségével választottam ki a mintákból a feladásra kerülő akkumulátorokat, melyeket a 12. ábra szemléltet.



12. ábra. Feladásra került akkumulátorok (I/A minta)

A 12. ábrán látható akkumulátorokat első körben aprítási előkísérletekre használtam. Az előaprítást forgótárcsás nyíróaprítógéppel végeztem, az aprítást követően a kismértékű feltártságnak köszönhetően újra feladtam az akkumulátorokat a nyíróaprítógépre. A második aprítás alkalmával sem változott a feltártság, ezért az előaprított anyagot kalapácsos törő berendezésre adtam fel, mely után már feltáródtak az akkumulátorok alkotói. Az I/A frakció aprítékával határoztam meg az osztályozásnál szükséges szitafrakciók számát és ezek mérettartományait. Továbbá beállítottam a mágneses szeparátor paramétereit. Ilyen például a feladószalag sebessége, melyet 0,2 m/s-ra állítottam, amit a frekvenciaváltó 9,66 Hz-re való állításával kaptam meg. Ez az a sebesség, amely biztosítja a megfelelő anyagáramot, valamint ilyen szalagsebesség mellett a felsőszalag is megbízhatóan választja le a mágneses alkotókat. A felsőszalag magasságát a legkisebb, 20 mm-re állítottam, melyhez figyelembe vettem a feladásra kerülő anyagáram maximális szemcseméretét, amely bár kb. 10 mm is lehetett, de mivel döntő többségben lapos szemcsékből álltak a frakciók, ezért a 20 mm-es értéket megfelelőnek találtam. Továbbá megvizsgáltam egy ceruza akkumulátor szerkezeti felépítését, ekkor satuba fogtam a mintaanyagot és vasfűrészszel vágtam ketté azt. Az eredményt a 13-14. ábrák szemléltetik, melyeken jól látható az akkumulátor belső rétegzettsége, az anód és katód anyaga valamint a szeparátor anyaga.

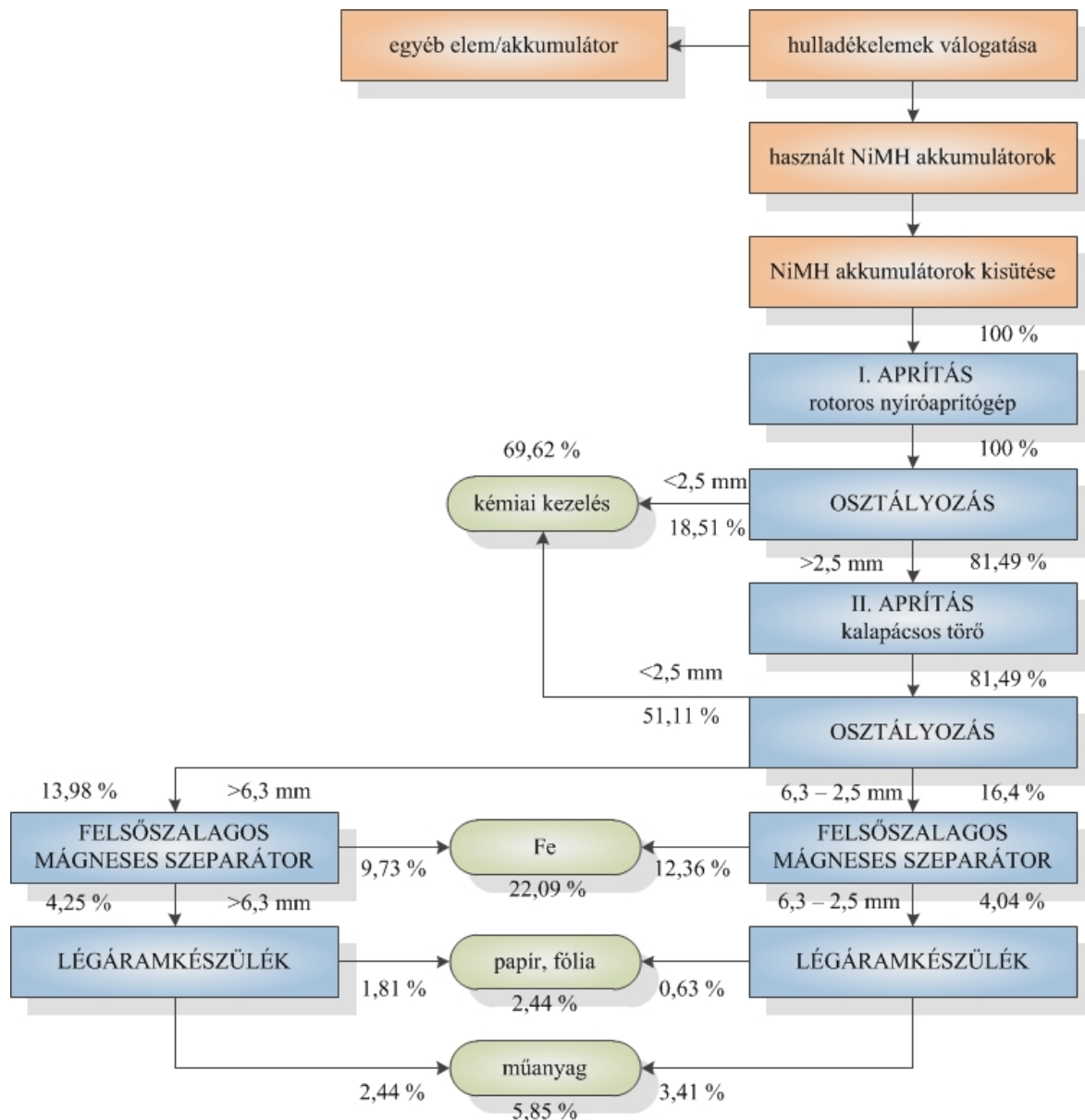


13-14. ábra. NiMH akkumulátor metszete

Mielőtt az elhasznált akkumulátorokat kezeltem volna, kisütési vizsgálatokat végeztem annak érdekében, hogy az aprítás alatt ne melegedjenek túl vagy gyulladjanak meg a feladásra került akkuk. A kisütési vizsgálatokat 5%-os NaCl oldattal végeztem, melyben 24 órán keresztül áztattam egy akkumulátort, a folyamat végén az 1,2 V feszültségű áramforrás teljesen lemerült. Azonban a feladás előtt az akkumulátorokat nem ezzel a módszerrel mérítettem le, hanem egy vezetékekkel összekötöttem a pozitív és negatív pólusokat, majd multiméterrel ellenőriztem, hogy megtörtént-e a kisütés. Utóbbi módszer mindösszesen néhány percet igényelt egy-egy akkumulátor esetében.

4.3. A kidolgozott technológia ellenőrzése

A 4.2. pontban előzetesen meghatározott technológiát a NiMH akkumulátor minták egy másik, I/B negyedével ellenőriztem. A vizsgálatok során kitértem az aprítógépek töreteinek, a mágneses szeparátor termékeinek és a légáramkészülék frakcióinak elemzésére, melyeket a további pontokban részletezek. A kísérletek alapján felállított technológia a 15. ábrán látható, mely szerint a hulladék akkumulátorokat két lépcsős aprításnak vetjük alá, majd külön választjuk a <2,5 mm frakciót, ami alkalmas lehet az anód és katód anyagának kémiai kezelésére. A II. aprítás után fennmaradt >6,3 mm és 6,3 – 2,5 mm frakciókból mágneses szeparátorral eltávolítjuk a mágneses fémeket, majd légáramkészülék segítségével külön szeparáljuk a műanyagot, valamint a papír és fólia termékeket. A folyamatábrán a vizsgálatok során mért tömeghányadokat is feltüntettem %-os felbontásban. Az egyes aprítási illetve szétválasztási lépésekben keletkezett minimális veszteségeket a táblázatokban korrigáltam.



15. ábra. Technológiai törzsfa az elhasznált NiMH akkumulátorok mechanikai előkészítésére

4.3.1. Aprítás rotors nyíróaprítógéppel

A technológia első lépcsős aprítását forgótárcsás nyíróaprítógéppel végeztem, mely paraméterei a 3.1. fejezeten találhatók. Az aprítógépre a 12. ábrán látható akkumulátorok kerültek feladásra, mely során ügyeltem az egyenletes anyagáramra. A feladott hulladék akkumulátorok össztömege 627,22 g volt. A kapott termékeket 2,5 mm-es szitán osztályoztam, ennek eredménye a 11. táblázatban, illetve a 16-17. ábrákon látható.

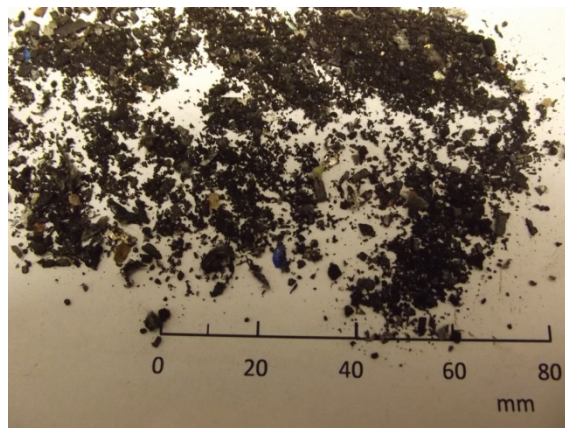
11. táblázat. I. aprítás termékének szitafrakciói

$x_i - x_{i-1}$ [mm]	m_i [g]	Δm_i [%]
>2,5	511,13	81,49
<2,5	116,09	18,51
Σ	627,22	100

A táblázatból kitűnik, hogy a feladott anyag mindössze 18,51%-a kisebb, mint 2,5 mm. A 16. ábrán látható, hogy az első aprítás során az akkumulátorok nagy része nem táródott fel, ezért az anyag második lépcsős aprítást igényel.



16. ábra. Akkumulátorok I. aprítás után, >2,5 mm



17. ábra. Akkumulátorok I. aprítás után, <2,5 mm

4.3.2. Aprítás kalapácsos törővel

Az első aprítás során kapott termék >2,5 mm szemcseméretű frakcióját a 3.2. fejezetben már bemutatott intézeti kalapácsos shredderrel aprítottam tovább. Az aprítás során kapott terméket három szitafrakcióra bontottam, 6,3 mm-es és 2,5 mm-es sziták segítségével. A töret szemcseméret eloszlását a 12. táblázat prezentálja, melyből látható, hogy a <2,5 mm-es frakció a kalapácsos törőre feladott anyag több mint a 60%-át teszi ki. A különböző méretű frakciókat a 18-19-20-as ábrák szemléltetik.

12. táblázat. II. aprítás termékének szitafrakciói

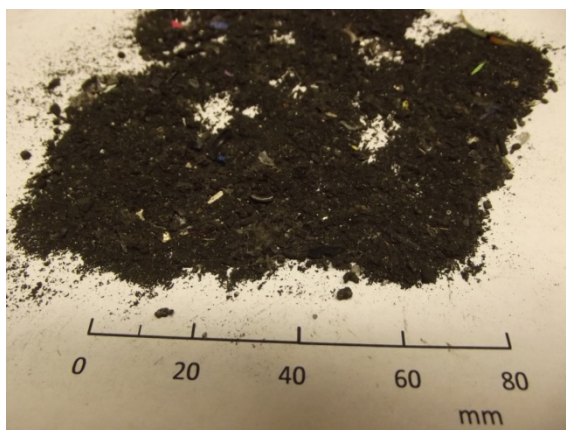
$x_i - x_{i-1}$ [mm]	m_i [g]	Δm_i [%]
>6,3	87,66	17,15
6,3 – 2,5	102,89	20,13
<2,5	320,58	62,72
Σ	511,13	100



18. ábra. Akkumulátorok II. aprítás után, >6,3 mm



19. ábra. Akkumulátorok II. aprítás után, 6,3 – 2,5 mm



20. ábra. Akkumulátorok II. aprítás után, <2,5 mm

A <2,5 mm frakciót a CRITICEL J modul rendelkezésére bocsájtottam kémiai kezelésre. Az apríték maradék hányada műanyagból, vashálóból, papírból és fóliából áll, az újrahasznosítás érdekében ezek egymástól való elszeparálása a következő feladat.

4.3.3. Kísérletek felsőszalagos mágneses szeparátorral

A 3.3. fejezetben bemutatott felsőszalagos mágneses szeparátorral végzett kísérletek célja a második lépcsős aprítás >6,3 mm és 6,3 – 2,5 mm szemcseméretű töretek mágneses fémtartalmaik kinyerése. A vizsgálatok során kapott eredmények a 13. táblázatban láthatók, ezekből látszik, hogy mindkét frakció átlagosan 70% mágneses fémeket tartalmazott. A frakciók vastartalma minden esetben a mágneses termékbe került, tehát az alkotórész kihozatal 100% volt. Megvizsgáltam a termékek tisztaságát (b: mágneses termék vas tartalma; c: nem mágneses termék vas tartalma), melyből következtettem a feladások alkotórész tartalmára (a). A mágneses és nem mágneses termékek tömeghányadait zárójelben, %-os bontásban jelöltem. A termékek a >6,3 mm frakció esetében a 21-22. ábrákon, a 6,3 – 2,5 mm frakció esetében pedig a 23-24. ábrákon találhatók.

13. táblázat. Mágneses szeparálás során keletkezett termékek

$x_i - x_{i-1}$ [mm]	feladás [g]	m_M [g]	m_{NM} [g]	b [%]	c [%]	a [%]
>6,3	87,66	61,02 (69,6%)	26,64 (30,4%)	99,6	0	68,19
6,3 – 2,5	102,89	77,49 (75,3%)	25,4 (24,7%)	97,2	0	73,2



21. ábra. >6,3 mm frakció mágneses terméke



22. ábra. >6,3 mm frakció nem mágneses terméke



23. ábra. 6,3 – 2,5 mm frakció mágneses terméke



24. ábra. 6,3 – 2,5 mm frakció nem mágneses terméke

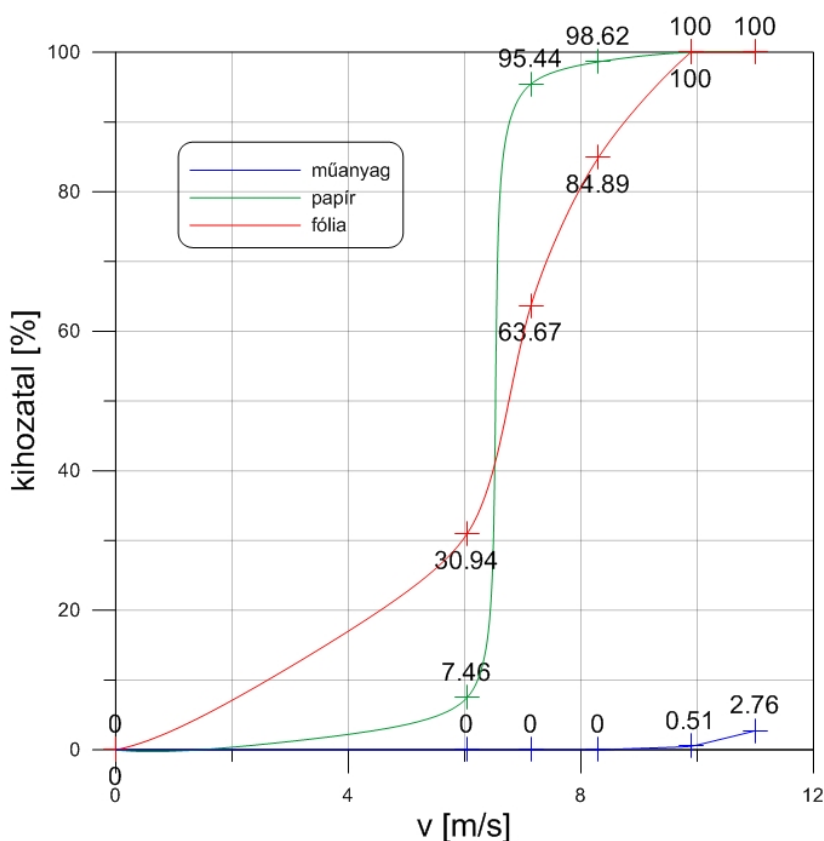
4.3.4. Kísérletek légáramkészülékkel

A légáramkészülékkel végzett kísérletek célja a mágneses szeparálás során kapott, nem mágneses frakciók műanyag tartalmának elszeparálása a papír és fólia tartalomtól. Ehhez a 3.4. fejezetben bemutatott tanszéki légáramkészüléket használtam. A művelet során öt frekvencia értékhez (10 Hz, 12,5 Hz, 15 Hz, 17,5 Hz és 20 Hz) határoztam meg a légsebességeket Prandtl-csővel a légáramkészülék keresztmetszetének öt különböző pontjában. Adott frekvencián minden mérési pontban 10-10 légsebesség értéket regisztráltam. Tehát egy frekvenciaálláson 50 darab mért légsebességem volt, ezeket kiátlagolva kaptam meg a fenti frekvenciákhoz tartozó tényleges légsebességeket, melyek a következők voltak:

6,04 m/s, 7,14 m/s, 8,34 m/s, 9,89 m/s és 11 m/s. A továbbiakban kihozatali görbéket készítettem a nem mágneses termékek különböző összetevőire. A >6,3 mm frakciót műanyag, papír és fólia, míg a 6,3 – 2,5 mm frakciót az előbbieken kívül még fémrács alkotta. Az összetevőkhöz tartozó kihozatali görbék a 25-26. ábrákon láthatók. A >6,3 mm frakció nem mágneses termék összetevőinek tömegeloszlásait a 14. táblázat tartalmazza.

14. táblázat. >6,3 mm frakció alkotóinak tömegeloszlásai

>6,3 mm	Δm_i [%]
műanyag	57,2
papír	30,1
fólia	12,7
Σ	100

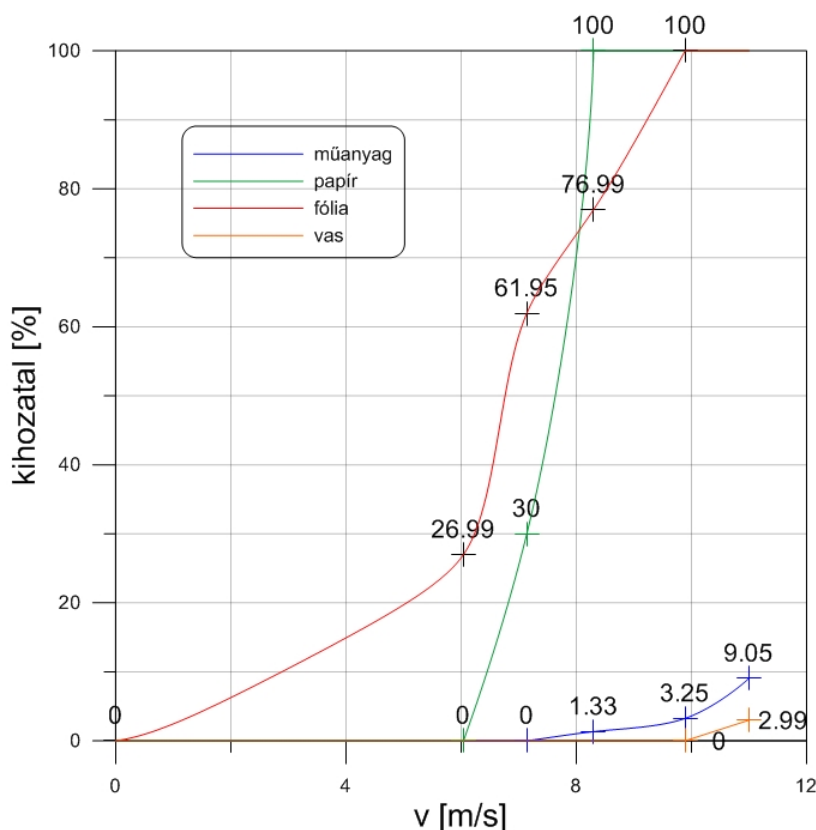


25. ábra. >6,3 mm frakció összetevőinek kihozatali görbéi

A 25. ábrán látható, hogy a papír és fólia frakciók 9,5-10 m/s-os légsebességnél választhatók el a műanyagtól a leghatékonyabban. Ezért a továbbiakban a 17,5 Hz-en kapott 9,89 m/s-os légsebességet alkalmaztam a légáramkészülékkel végzett kísérleteim során. A 6,3 – 2,5 mm frakció alkotóihoz tartozó kihozatali görbéi a 26. ábrán láthatók. A 6,3 – 2,5 mm frakció nem mágneses termék összetevőinek tömegeloszlásait a 15. táblázat tartalmazza.

15. táblázat. 6,3 – 2,5 mm frakció alkotóinak tömegeloszlásai

6,3 – 2,5 mm	Δm_i [%]
műanyag	71,3
papír	3,2
fólia	10,3
vas	15,2
Σ	100



26. ábra. 6,3 – 2,5 mm frakció összetevőinek kihozatali görbéi

A 26. ábra kihozatali görbéi meglehetősen hasonlóak a >6,3 mm frakció kihozatali görbéihez. A fólia közel 10 m/s-os légsebességen távolítható el az anyagból, míg a papír már 8 m/s-on eltávozik, tehát ezt a két alkotót ez esetben is együtt érdemes leválasztani. 10 m/s-on a vas még nem került elszívásra, a műanyagnak is mindössze a 3%-a került a könnyű termékbe, tehát a 6,3 – 2,5 mm frakció esetében is a 9,5-10 m/s-os légsebességet találtam alkalmasnak. A légáramkészülékes szétválasztás során a műanyagba kerülő vas dobmágnessel leválasztható. A légáramkészülékes mérések eredményeit a 16. táblázat mutatja mindkét frakció esetében, zárójelben a termékek tömeghányadai láthatók.

16. táblázat. Légáramkészülékkel végzett mérések eredményei ($v=9,89$ m/s)

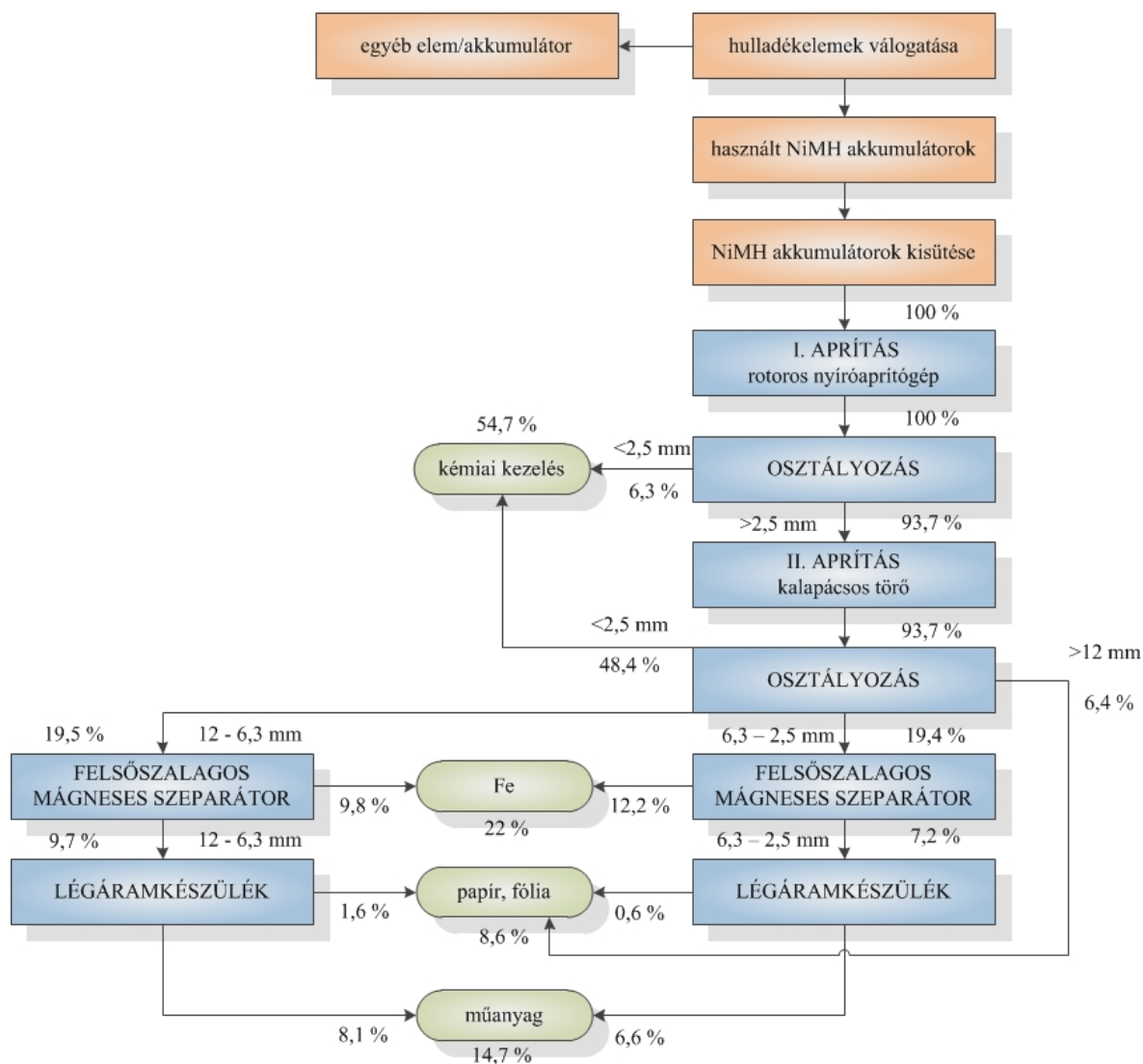
$x_i - x_{i-1}$ [mm]	<i>feladás</i> [g]	$m_{nehéz}$ [g]	$m_{könnyű}$ [%]
>6,3	26,64	15,3 (57,4%)	11,34 (42,6%)
6,3 – 2,5	25,4	21,39 (84,2%)	4,01 (15,8%)

4.4. A technológia felülvizsgálata nagyobb mennyiségű hulladék akkumulátorral

A Miskolci Egyetem műhelycsarnokába 2013.09.23-án több mint 7 kg elhasznált NiMH akkumulátor érkezett (II. minta), melyeket az Fe-Group Invest Kft. biztosított számunkra. Ezeket, valamint az I. minta C-D negyedeit az előzőleg kidolgozott technológia felülvizsgálatára használtam fel. Ekkor azt vizsgáltam, hogy nagyobb hulladékáramra is alkalmas-e a technológia. A minták CB rádió akkumulátorok voltak, melyekről további információk a 17. táblázatban láthatók. A technológiát, rajta a tömeghányadokkal a 27. ábra mutatja be.

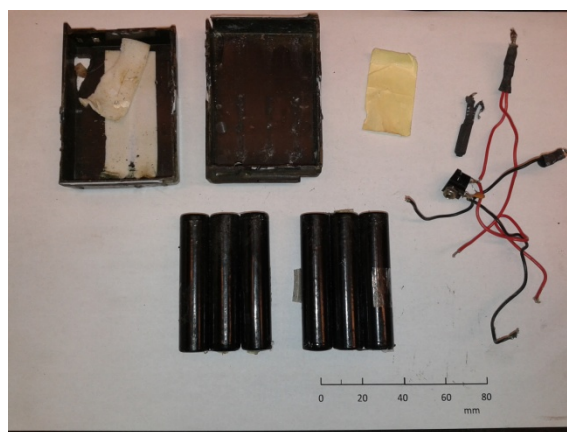
17. táblázat. II. számú minta akkumulátorai

<i>Típus</i>	<i>darabszám</i>	<i>feszültség</i> [V]	<i>áramerősség</i> [mAh]	<i>alkalmazás</i>	<i>tömeg</i> [g]
FNB-10H	7	7,2	1650	CB rádió	1293
K-FNB-10H	14	7,2	1200		2567
KFNB-17H	8	7,2	1700		2025
FTH2010	3	12	1500		856
KFNB-V57CH	2	7,5	1450		355
Σ	34				7096



27. ábra. Technológiai törzsfá nagyobb mennyiségű hulladékra

A különböző típusú áramforrások külsőre szinte azonosak voltak. A KFNB-17H típusú akkumulátor eredeti és szétszerelt állapotát a 28-29. ábrák prezentálják.



28-29. ábrák. KFNB-17H típusú akkumulátor eredeti és szétszerelt állapotában

A szétbontás után láthatjuk, hogy az akkumulátor burkolata alatt hat darab ceruzaakkumulátort, összekötő kábeleket és szigetelő papírt találunk.

A 17. táblázatban bemutatott akkumulátorok és az I. minta C és D negyedei két lépcsős aprítása során keletkezett termékek jellemzői a 18-19-es táblázatokban találhatók. Az aprítás során megmértem a feladásra kerülő hulladék anyagáramát. A 8,5 kg akkumulátort a kalapácsos törő 28 perc alatt aprította le, ebből kiszámítható, hogy 3.2. fejezetben bemutatott kalapácsos törő berendezésre óránként 18,2 kg akkumulátor hulladék adható fel.

18. táblázat. I. aprítás termékének szitafrakciói

$x_i - x_{i-1}$ [mm]	m_i [g]	Δm_i [%]
>2,5	7967	93,7
<2,5	532	6,3
Σ	8499	100

19. táblázat. II. aprítás termékének szitafrakciói

$x_i - x_{i-1}$ [mm]	m_i [g]	Δm_i [%]
>6,3	2202	27,6
6,3 – 2,5	1650	20,7
<2,5	4115	51,7
Σ	7967	100

Az aprítások után kapott termékek nem térnek el jellemző mértékben az I. minta B negyedének termékeihez képest. Átlagosan 10%-kal kaptam kevesebb anyagot a <2,5 mm-es frakció esetében, de ez annak tudható be, hogy a rádió akkumulátorok burkolatából nagyobb mennyiségű műanyag tárodott fel, valamint, hogy az I. minta és a II. minta akkumulátor típusai nagymértékben eltérnek egymástól. Tehát míg az I. minta több féle típusú akkumulátorból áll, addig a II. minta közel azonos minőségű akkukat tartalmaz.

A mágneses szeparáláshoz továbbra is a >6,3 és 6,3 – 2,5 mm frakciókat használtam. Előbbi esetében megfigyelhető volt, hogy a mágneses termék erősen szennyezett, köszönhetően a nagy mennyiségű papír tartalomnak. A kis szemcseméretűre aprított vastartalom jelentősen összeakadt a papírral, ez által csökkentve a mágneses frakció tisztaságát. A kisebb szennyezettség érdekében a >6,3 mm frakciót 12 mm-es szitán osztályoztam. A szitálás alatt a nagyobb méretű papírtól elszakadtak a kisebb szemcseátmérőjű vas szemcsék, így a mágneses szeparálás során nagyobb tisztaságú terméket kaptam. Az osztályozás után a 19. táblázat értékei megváltoztak, az új szitafrakciókat a 20. táblázatban mutatom be.

20. táblázat. 12 mm-es szita használata után keletkezett frakciók

$x_i - x_{i-1}$ [mm]	m_i [g]	Δm_i [%]
>12	548	6,8
12 – 6,3	1654	20,8
6,3 – 2,5	1650	20,7
<2,5	4115	51,7
Σ	7967	100

A >12 mm frakcióban így már vas- és műanyagtartalom nem volt, a 12 – 6,3 mm és 6,3 – 2,5 mm frakciók mágneses szeparálásakor a 21. táblázatban látható termékek keletkeztek.

21. táblázat. Mágneses szeparálás során keletkezett termékek

$x_i - x_{i-1}$ [mm]	feladás [g]	m_M [g]	m_{NM} [%]
12 – 6,3	1654	836 (50,5%)	818 (49,5%)
6,3 – 2,5	1650	1035 (62,7%)	615 (37,3%)

A továbbiakban a nem mágneses frakciókat légáramkészülékre adtam fel, elválasztva ez által egymástól a műanyagot a papír és fólia valamint a kis mennyiségben előforduló vas anyagoktól. Ezek eredményei a 22. táblázatban találhatók.

22. táblázat. Légáramkészülékkel végzett mérések eredményei

$x_i - x_{i-1}$ [mm]	feladás [g]	$m_{nehéz}$ [g]	$m_{könnyű}$ [%]
12 – 6,3	818	684 (83,6%)	134 (16,4%)
6,3 – 2,5	615	562 (91,4%)	53 (8,6%)

4.5 A <2,5 mm frakció kémiai elemzése

A kémiai elemzéseket a Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont, Anyag és Környezet Intézetének Környezetvédelmi Laboratóriuma végezte, ekkor a por alapú, <2,5 mm frakciót elemezték kémiai elemekre, köztük a kritikus elemekre is. A kémiai elemzésekhez az I/B minta <2,5 mm termékét három szitafrakcióra bontottam, melyek mérettartományai: 1–2,5 mm; 0,5–1 mm és <0,5 mm. A 0,5–1 és 1–2,5 mm szemcsefrakciókat vágómalommal aprítottam tovább a kémiai analízishez szükséges feltártság elérése érdekében. Az osztályozás során kapott szitafrakciók tömegei a 23. táblázatban láthatók. A három frakció vizsgálati eredményei a 24. táblázatban találhatók. A 24. táblázatban a vastagon szedett vonalakkal határolt sorok között szerepelnek a ritka földfémek, az anyagban előforduló további kritikus elemeket pedig a kettős vonalakkal határolt sorokban tüntettem fel. A teljes feladásban lévő elem tartalmakat a jobb oldali oszlopba számoltam ki.

23. táblázat. Kémiai elemzésre küldött minták

$x_i - x_{i-1}$ [mm]	m_i [g]	Δm_i [%]
1 – 2,5	116,59	26,7
0,5 - 1	61,57	14,1
<0,5	258,51	59,2
Σ	436,67	100

24. táblázat. Kémiai elemzések eredmények

minta frakciók	<0,5 mm	0,5 – 1 mm	1 – 2,5 mm	feladás (<2,5 mm)	teljes anyagban lévő tartalom
tömeghányad [%]	59,2	14,1	26,7	100	
Cd [mg/kg]	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,014
Hg [mg/kg]	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,28
kritikus elemek					
RFF					
Ce [mg/kg]	18 400	4 740	3 160	12 405	8 636
Ce-kihozatal [%]	87,81	5,39	6,8	100	-
La [mg/kg]	93 800	25 400	12 300	62 395	43 439
La-kihozatal [%]	89	5,74	5,26	100	-
Nd [mg/kg]	21 500	8 420	2 920	14 694	10 230
Nd-kihozatal [%]	86,62	8,08	5,3	100	-
Pr [mg/kg]	8 430	8 120	2 030	6 677	4 648
Pr-kihozatal [%]	74,74	17,15	8,11	100	-
Σ RFF [mg/kg]	142 130	46 680	20 410	96 171	66 954
Σ RFF-kihozatal [%]	87,49	6,84	5,67	100	-
Co [mg/kg]	28 900	16 200	19 600	24 626	17 144
Co-kihozatal [%]	69,47	9,28	21,25	100	-
Er [mg/kg]	178	194	387	236	164
Er-kihozatal [%]	44,65	11,58	43,77	100	-
Mg [mg/kg]	964	678	292	744	518
Mg-kihozatal [%]	76,69	12,84	10,47	100	-
Y [mg/kg]	481	419	645	516	359
Y-kihozatal [%]	55,18	11,45	33,37	100	-
Yb [mg/kg]	128	82,9	248	154	107
Yb-kihozatal [%]	49,21	7,64	43,15	100	-
Σ kritikus elemek [mg/kg]	172 781	64 253,9	41 582	122 448	85 248
Σ kritikus elemek-kihozatal [%]	83,53	7,4	9,07	100	-
Al [mg/kg]	9 060	4 780	5 090	7 396	5 149
Al-kihozatal [%]	72,52	9,11	18,37	100	-
Ca [mg/kg]	564	498	704	592	412
Ca-kihozatal [%]	56,4	11,86	31,74	100	-
Cu [mg/kg]	8 570	144 000	107 000	53 964	37 570
Cu-kihozatal [%]	9,41	37,64	52,95	100	-
Fe [mg/kg]	14 100	42 700	60 900	30 628	21 323
Fe-kihozatal [%]	27,25	19,65	53,1	100	-
K [mg/kg]	17 600	14 400	14 700	16 374	11 400
K-kihozatal [%]	63,63	12,4	23,97	100	-
Li [mg/kg]	198	257	313	237	165
Li-kihozatal [%]	48,92	15,56	35,52	100	-
Mn [mg/kg]	13 100	3 950	4 230	9 441	6 573

minta frakciók	<0,5 mm	0,5 – 1 mm	1 – 2,5 mm	feladás (<2,5 mm)	teljes anyagban lévő tartalom
tömeghányad [%]	59,2	14,1	26,7	100	
Mn-kihozatal [%]	82,14	5,9	11,96	100	-
Ni [mg/kg]	854 000	871 000	895 000	867 344	603 845
Ni-kihozatal [%]	58,29	14,16	27,55	100	-
P [mg/kg]	756	1 920	1 790	1 196	833
P-kihozatal [%]	37,42	22,63	39,95	100	-
S [mg/kg]	400	204	236	328	228
S-kihozatal [%]	72,14	8,68	19,18	100	-
Si [mg/kg]	778	982	1 150	906	631
Si-kihozatal [%]	50,83	15,28	33,89	100	-
Ti [mg/kg]	339	155	234	285	198
Ti-kihozatal [%]	70,42	7,66	21,92	100	-
Zn [mg/kg]	6 010	5 580	9 830	6 969	4 852
Zn-kihozatal [%]	51,05	11,29	37,66	100	-

A kémiai elemzések eredményeiből látható, hogy a törvény által szabályozott kadmium és higany határértéken belüli minden szemcsefrakcióban. Látható, hogy a ritka földfémek közel 87,49%-ban a <0,5 mm frakcióba került, tehát osztályozással jól dúsítható a kisebb frakciókban. A <0,5 mm termékben a kobalt és a magnézium mennyisége is nőtt a szitálással, előbbi kihozatala 69,47%, utóbbi 76,67% volt. Az erbium, ittrium és itterbium átlagosan 50%-os mennyiségben képviselte a kritikus elemeket a legkisebb frakcióban. A vizsgálatok során kiderült, hogy a kritikus elemek szitálással jól dúsíthatók a legkisebb, <0,5 mm szemcsefrakcióban.

A minták legnagyobb hányadát a nikkelt adta ki, amely legnagyobb része szintén a <0,5 mm termékbe került. A <0,5 mm frakció esetében magas kihozattal rendelkeztek még az alumínium (72,52%), kálium (63,63%), mangán (82,14%), kén (72,14%) és a titán (70,42%). Továbbá a réz és a vas valamivel több, mint 50%-os kihozattal rendelkezett az 1-2,5 mm frakcióban. Összességében elmondható, hogy a kritikus elemeken kívül még az alumínium, kálium, mangán, kén és titán is jól dúsítható osztályozással.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Vizsgálataim célja olyan technológia kialakítása volt, amely alkalmas az elhasznált NiMH akkumulátorok mechanikai előkészítésére, ezen belül egy olyan por frakció előállítása, melyből kémiai kezeléssel kinyerhetők a kritikus elemek és egyéb, értékes alkotók.

A technológia végleges változatának kialakítását 97 db, hétköznapiakban használatos NiMH akkumulátorral, valamint 34 db CB rádiókban alkalmazott, szintén NiMH akkumulátorral végeztem. A végleges technológia két lépcsős aprításból, osztályozásból, mágneses szeparálásból és légáramkészülékes szétválasztásból áll.

A kritikus elemeket tartalmazó por frakció az aprítékok osztályozásánál keletkezett. Ez az anyaghányad a feladott akkumulátorok 69,62%-át jelenti a I/B minta esetében, míg ez az érték az I/C-D és II. mintáknál 54,7%. A hulladék többi része vasból, műanyagból, papírból és fóliából állt, melyből mágneses szeparátorral választottam le a vastartalmat, ami a feladott anyag 22%-át teszi ki. A műanyag frakciót légáramkészülékkel szeparáltam el a papírtól és a fóliától, ehhez felvettem mindhárom anyag kihozatali görbéjét. Összességében a műanyag a hulladék 14,7%-át, a papír és fólia frakció a feladás 2,2%-át teszi ki. A kémiai analízis eredményeiből megfigyelhető, hogy a kritikus elemek szitálással jól dúsíthatók a kisebb szemcsefrakciókban az előállított <2,5 mm-es porfrakción belül.

Végezetül elmondható, hogy a vizsgálataim során kialakított technológia jó hatásfokkal képes előállítani a kémiai kezelésre alkalmas, <2,5 mm szemcseátmérőjű por frakciót és mechanikai szeparációs eljárásokkal képes előkészíteni a műanyag, papír és fólia frakciókat.

6. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] H. Heegn, B. Friedrich, T. Müller, R. Weyhe, Closed-loop recycling of nickel, cobalt and rare-earth metals from spent nickel-metal hydride batteries. Proceedings of the 22nd International Mineral Processing Congress, 2003., 2-5
- [2] Nemzetközi együttműködésben megvalósuló alapkutatás a kritikus nyersanyagok hazai gazdaságfejlesztő potenciáljának kiaknázására – (CriticEL). című projekt javaslat kutatási terve, www.kritikuselemek.uni-miskolc.hu, letöltés időpontja: 2013.09.14., 3-4
- [3] A Magyar Kormány 445/2012. (XII. 29.) Korm. rendelete az elem- és akkumulátorhulladékkal kapcsolatos hulladékgazdálkodási tevékenységekről. In: Magyar Közlöny 2012/184, <http://www.kormany.hu/download/9/33/c0000/20130103105046.pdf>, letöltés időpontja: 2013. 09.14., 38879-38891
- [4] Energiatárolók, (elemek, akkumulátorok), <http://www.egmdss.com/gmdss-courses/mod/resource/view.php?id=1145>, letöltés időpontja: 2013.09.19.
- [5] Ni-MH Battery Charger Application Library, <http://www.eeweb.com/company-blog/microchip/ni-mh-battery-charger-application-library/>, letöltés időpontja: 2013.09.19.
- [6] J.J.C. Kopera: Inside the Nickel Metal Hydride Battery, 2004., http://www.cobasys.com/pdf/tutorial/inside_nimh_battery_technology.pdf, letöltés időpontja: 2013.09.21., 6-9
- [7] Harding Battery Handbook for Quest Rechargeable Cells and Battery Packs, 2004., http://www.pssurvival.com/PS/Batteries/NiMH/NiMH_Nickel_Metal_Hydride_Handbook_2004.pdf, letöltés időpontja: 2013.09.21., 10-11
- [8] D. Chandra, W-M. Chien, A. Talekar, Metal hydrides for NiMH battery applications, 2011., <http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/articles/material-matters/pdf/metal-hydrides-for.pdf>, letöltés ideje: 2013.09.26., 2
- [9] Szász M.: Szárazelemek, akkumulátorok veszélyei, 2010., http://dhke.hu/articles.php?article_id=8, letöltés ideje: 2013.10.08.
- [10] D.A. Bertuol, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing, Journal of Power Sources, 2006., 1465-1470
- [11] K. Huang, J. Li, Z. Xu, Enhancement of the recycling of waste Ni-Cd and Ni-MH batteries by mechanical treatment, Waste Management, 2011., 1292-1299

- [12] Nagy S., Hulladék biomassza aprítása, <http://hulladekonline.hu/files/49>, letöltés időpontja: 2013.10.08., 4
- [13] Csőke B., Eljárástechnika alapjai. Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet, Intézeti jegyzet, 2000., 82-96
- [14] Gombkötő I., Szétválasztási technológiák a biomassza feldolgozásban. Biohulladék magazin. 3,2009., 29-30
- [15] Monthly battery sales statistics, 2013., <http://www.baj.or.jp/e/statistics/02.php>, letöltés ideje: 2013.10.12.