

## SÚČASNÉ TRENDY V RECYKLÁCIÍ NICD A NIMH AKUMULÁTOROV

*Oráč D., Havlík T., Miškufová A., Petrániková M.  
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Centrum spracovania odpadov,  
Katedra neželezných kovov a spracovanie odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko,  
e-mail: dusan.orac@tuke.sk, www.censo.sk*

## PRESENT STATUST IN RECYCLING OF NICD AND NIMH ACCUMULATORS

*Oráč D., Havlík T., Miškufová A., Petrániková M.  
Technical University of Košice, Faculty of Metallurgy, Centre of Waste Processing, Department  
of Non-Ferrous Metals and Waste Treatment, Letna 9, 042 00 Košice, Slovakia  
e-mail: dusan.orac@tuke.sk, www.censo.sk*

### ABSTRAKT

Hoci existuje v prevádzke viacero pyrometalurgických procesov recyklácie NiCd a NiMH použitých akumulátorov, pomerne málo je známe o technologických premenných tohto procesu. Vzhľadom na prítomnosť nebezpečného Cd a zároveň viacerých cenných zložiek a zároveň na relatívne malé absolútne množstvá tejto druhotnej suroviny sa do popredia pretláčajú malé flexibilné hydrometalurgické prevádzky spracovania Ni použitých akumulátorov.

### ABSTRACT

In spite of the existence of several NiCd and NiMH batteries treatment processes around the world, little is known about the fundamental aspects of this technology. Regarding to presence of harmful Cd and also of several valuable components and at the same time to relatively small absolute amounts of this secondary raw materials the small flexible hydrometallurgical plants for processing of Ni bearing spent batteries are enforced.

**Keywords:** recycling, NiCd batteries, NiMH batteries, pyrometallurgy, hydrometallurgy

### ÚVOD

Nabíjacie NiCd akumulátory sa používajú od roku 1950 v aplikáciách, ktoré vyžadujú vysokú prúdovú hustotu, dlhú životnosť a vysokú rýchlosť vybíjania. Podobné charakteristiky poskytujú aj NiMH akumulátory, avšak za vyššiu cenu. Z týchto dôvodov sa Ni akumulátory významne používajú v mnohých krajinách, hoci obsah Cd zvyšuje environmentálne a zdravotné riziká a tým pádom sa použité prenosné NiCd akumulátory zaraďujú medzi nebezpečný odpad. Dokonca Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2006/66/ES zo 6. 9. 2006 o batériách a akumulátoroch a použitých batériách a akumulátoroch [1], ktorú Slovensko prijalo v septembri 2008 článkom 4 zakazuje členským štátom umiestňovanie na trh prenosných batérií alebo akumulátorov s obsahom viac ako 0.002 hm. % Cd, avšak zároveň odsekom 3 toho istého článku vyníma z tohto zákazu okrem iných aj prenosné batérie a akumulátory určené na použitie v bezšnúrových elektrických nástrojoch. Dôvod je jednoduchý, ešte nebola doteraz vyvinutá a

umiestnená na trh plnohodnotná náhrada takýchto tvrdých zdrojov. Navyše, tieto nástroje sa používajú v čoraz väčšej miere a teda problém spracovania Ni obsahujúcich akumulátorov a ich recyklácia je problém nanajvýš aktuálny.

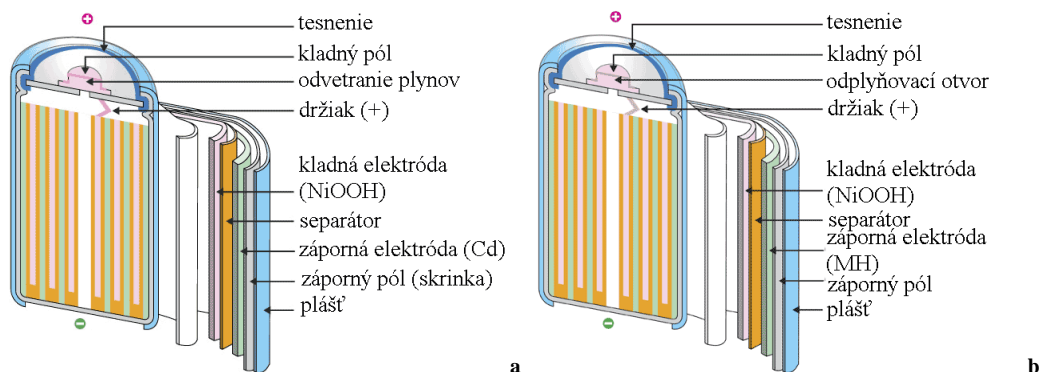
## CHARAKTERISTIKA NiCd A NiMH AKUMULÁTOROV

Aktívnymi súčasťami elektród sú v nenabitom stave na kladnej elektróde  $\text{Ni(OH)}_2$  a na zápornej elektróde  $\text{Cd(OH)}_2$ . Elektrolytom je vodný roztok KOH a pre zlepšenie elektrických vlastností sa pridáva aj LiOH.

Po konštrukčnej stránke, obr. 1a, je tento akumulátor riešený tak, že obe elektródy sú v článku zlisované a hrúbka separátora, ktorý ich oddeľuje je pritom veľmi malá, rádovo desiatiny milimetra. Takmer všetok elektrolyt je viazaný v aktívnych póroch elektród a v póroch separátora. V článku nie je žiaden priestor pre voľné plyny a ani žiadny tekutý elektrolyt. V akumulátore je potrebné zabezpečiť voľný a rýchly prechod plynného kyslíka na anódu, preto používané separátory musia byť dokonale prechodné pre plyny.

Elektródy uzavretých NiCd článkov sa môžu vyrábať aj spekaním jemného niklového prachu v ochrannej atmosfére. Týmto spôsobom je možné vyrobiť značne pórovité dosky (pórovitosť je 80 % aj viac), ktoré sa behom niekoľkých impregnačných cyklov nasýtia aktívnymi hmotami. Takto vyrábané elektródy sa nazývajú spekané a vyrobený akumulátor má podstatne lepšie vlastnosti než bežný akumulátor. Znáša zhruba štyrikrát väčší nabíjací prúd než rovnaký akumulátor s lisovanými elektródami [2,3].

Vzhľadom na environmentálne riziká NiCd článkov sa postupne vyvinuli NiMH akumulátory. NiMH akumulátor, obr. 2b sa vyvinul v roku 1989. V roku 1992 predstavovali NiMH akumulátory len nepatrný podiel na trhu prenosných nabíjateľných článkov, ale v roku 1999 to už bolo okolo 43 %. Tento rast je spôsobený najmä skutočnosťou, že tieto články sa považujú za environmentálne prijateľnejšie v porovnaní s NiCd. Ďalšou z výhod je aj vyššia kapacita a minimálny pamäťový efekt. NiMH akumulátory môžu nahradiť NiCd v mnohých aplikáciách. NiMH systém obdobný, ako v systéme NiCd systéme, avšak Cd elektróda je nahradená MH (metal hydridovou) elektródou [4,5].



Obr.1 Priečny akumulátormi  
a - NiCd akumulár, b – NiMH akumulátor

Každý výrobca používa svoje vlastné zloženie anódy. Najviac sa používajú dva typy 2 typy zliatin:

- **AB<sub>2</sub>** (kde A predstavuje Zr, Ti a B ďalšie kovy ako Ni, Co, V, Mn, Cr a Al). Typickú AB<sub>2</sub> zliatinu reprezentuje Zr(Mn<sub>0,25</sub>Cr<sub>0,1</sub>V<sub>0,05</sub>Ni<sub>0,6</sub>)<sub>2</sub>.
- **AB<sub>5</sub>** (kde A predstavuje La, Mn alebo prvky vzácnych zemín a B je Ni, Co, Al). Pre typ AB<sub>5</sub> je najpoužívanejšia zliatina LaNi<sub>5</sub>. Pre vylepšenie tejto zliatinu je Ni nahradený Co, Mn a Al. La je z ekonomických dôvodov nahradený zmesou kovov, ktorá je tvorená prvkami vzácnych zemín ako Ce (50 – 55 %), La (18 – 28 %), Nd (12 – 18%), Pr (4 – 6 %) a ďalšími prvkami vzácnymi zemín v menších množstvách, rovnako ako aj nečistotami. V súčasnosti je typickou zliatinou MmNi<sub>3,5</sub>Co<sub>0,7</sub>Mn<sub>0,4</sub>Al<sub>0,3</sub>.

Separátor medzi elektródami je tvorený alkalicky odolnými plastami, hlavne PA alebo PP. Obal batérie je vyrobený z niklu alebo poniklovanej ocele, ktorá odoláva zásaditým roztokom. Ako elektrolyt sa používa hlavne zriedený hydroxid draselný (20 – 30 % KOH) obsahujúci aj určité množstvo hydroxidu lítneho (LiOH) [5,6].

## MATERIÁLOVÁ CHARAKTERISTIKA NICODE A NIMH BATÉRIÍ

Materiálové zloženie NiCd a NiMH batérií nie je rovnaké a líši sa ako do množstva daného prvku tak aj do prítomnosti prvku v batérii. Rozdielnosť, čo do obsahu, je pozorovateľná aj v samotných NiMH batériách, kde typ AB<sub>2</sub> má iné zloženie ako typ AB<sub>5</sub>. Prvky vzácnych zemín sa nachádzajú iba v anóde NiMH batérie typu AB<sub>5</sub> a v ostatných zložkách AB<sub>2</sub> a v NiCd batériách sa nenachádzajú. V Tab. 1 je uvedené zloženie NiMH a NiCd batérie a Tab. 2 uvádza porovnanie chemického zloženia anódy a katódy NiMH (typ AB<sub>2</sub> a AB<sub>5</sub>) a NiCd batérie.

Tab.1 Zloženie NiMH a NiCd akumulátoru [7]

	Oceľ	Mn	Cd	Co	Ni	Zn	Iné kovy	alkálie	plasty	vlhkosť	Iné nekovy
	Obsah [%]										
NiMH	20	1	–	4	35	1	10	4	9	8	8
NiCd	35	–	15	–	22	–	–	2	10	5	11

Tab.2 Porovnanie chemického zloženia NiMH a NiCd akumulátorov [5]

Prvok	NiMH				NiCd	
	Obsah [%]					
	AB <sub>2</sub>		AB <sub>5</sub>			
	anóda	katóda	anóda	katóda	anóda	katóda
Mangán	3.99	0.71	12.53	2.70	–	–
Kobalt	11.21	3.56	4.65	11.72	–	4.9
Nikel	68.38	88.38	37.67	81.81	20.23	86.72
Prvky vzácných zemín	16.41	–	–	–	–	–
Zinok	–	7.35	–	1.13	–	–
Titán	–	–	2.99	0.88	–	–
Chróm	–	–	3.13	–	–	–
Zirkónium	–	–	39.03	1.76	–	–
Kadmium	–	–	–	–	74.63	8.38
Železo	–	–	–	–	5.14	–

## MOŽNOSTI SPRACOVANIA POUŽITÝCH NiCd A NiMH ČLÁNKOV

### Laboratórny výskum

Obecne možno spôsoby spracovania rozdeliť na pyrometalurgické, hydrometalurgické prípadne kombinované. Týmto metódam predchádza v niektorých prípadoch aj mechanická predúprava materiálu.

Mantuano a kol. [8] hydrometalurgicky získavali nikel, kobalt a mangán z NiMH akumulátorov, nikel, kadmium a kobalt z NiCd akumulátorov a hlinífk, meď, kobalt a lítium z Li – iónových akumulátorov. Postup spracovania pozostával z triedenia, rozoberania, lúhovania a kvapalinovej extrakcie. Vstupný materiál tvorila zmes NiCd, NiMH a Li – iónových akumulátorov. Lúhovacie činidlo tvoril roztok kyseliny sírovej a peroxidu vodíka. Výsledky lúhovania NiMH článkov ukázali, že lúhovanie kovov prebiehalo v postupnosti: Ni >> Co ~ Mn. Zistilo sa, že zvyšovanie koncentrácie kyseliny a pomeru kvapalnej ku pevnej fáze pozitívne vplýva na lúhovanie kovov. V prípade lúhovania NiCd batérii postupnosť lúhovania kovov bola Ni ~ Cd > Co a u Li – iónových batérii to bolo Al > Li > Co >> Cu.

Pietrelli a kol. [9] získavali kovy vzácných zemín z NiMH akumulátorov. Tieto sa rozrezali na dve časti a vybrali sa z nich kladná aj záporná elektróda. Tieto elektródy sa mechanicky podrvili a tvorili vstupnú vzorku pre experimenty lúhovania. Lúhovalo sa v kyseline sírovej pri pomere kvapalnej ku pevnej fáze rovnom 1:10. Za týchto podmienok dosiahli lúhovaním anód výťažnosť Ni 76.6 %, Co 97.6 %, Fe 1 %, Mn 99.7 %, La 92.5 %, Ce 93 %, Pr 91.8 % a Nd 95.6 %. Lúhovaním katód dosiahli úplné vylúhovanie Ni, Co, Mn a Zn, ale iba 1 % Fe. Po lúhovaní nasledovalo zrážanie kovov vzácných zemín.

Aj v ďalšej práci Pietrelli a kol. [5] lúhovali NiMH aj NiCd akumulátory, pričom určili optimálne podmienky lúhovania oboch typov batérii, z hľadiska nákladov ako aj z hľadiska výťažností. Zistili, že v ich experimentoch sa ľahko rozpúšťali hydroxidy, ale kovový nikel nie, pretože tento vyžaduje oveľa agresívnejšie podmienky.

Zhang a kol. [10] sa tiež zaoberali lúhovaním NiMH akumulátory a experimentálne určili optimálne podmienky lúhovanie z hľadiska použitých lúhovacích médií, teploty a doby. Dosiahli výťažnosť kobaltu 100 %, kovov vzácných zemín 99 % a niklu viac ako 96 %. Na získanie kovov z roztoku potom použili kvapalinovú extrakciu [11].

Tzanetakis a Scott [12] lúhovali NiMH akumulátory a sledovali vplyv koncentrácie kyseliny, doby lúhovania a teploty. Dosiahli 98 % výťažnosť niklu, 100 % kobaltu a 99 % kovov vzácných zemín.

Nogueira a Margarido [13] lúhovali NiCd akumulátory v kyseline sírovej. Ako vstupný materiál pre svoje experimenty použili elektródy z batérií. Zistili, že prítomné hydroxidy sa ľahko rozpúšťajú pri nízkom pH (okolo  $\text{pH} = 1$ ). Pri vyšších hodnotách pH nebolo rozpúšťanie hydroxidov efektívne. Lúhovanie kovového niklu sa ukázalo ako oveľa náročnejší proces. Preto na úplné prevedenie niklu do roztoku použili koncentrovanejší roztok kyseliny pri zvýšených teplotách a dobe lúhovania.

Lupi a Pilone [14] sa venovali elektrolytickému vylučovaniu niklu a kobaltu z roztoku po lúhovaní NiMH akumulátorov, pretože kvapalinová extrakcia týchto dvoch kovov je náročný proces. Zistili, že je možné získať zliatinu s obsahom Ni 35 – 40 %. Prítomnosť mangánu pritom nespôsobovala problémy pri elektrolyze a preto nebolo nutné čistenie roztoku od mangánu.

Cerriuti a kol. [15] študovali bakteriálne lúhovanie použitých Ni-Cd článkov pomocou baktérií typu *Thiobacillus ferrooxidans* a konštatovali, že dosiahnuté výsledky sú podobné, ako výsledky z klasického lúhovania, avšak proces je z istých hľadísk ekonomicky výhodnejší.

Nogueira a kol. [16] lúhovali NiCd akumulátory a študovali získavanie Cd, Ni a Co kvapalinovou extrakciou. Táto technika umožnila oddelene získať kovy z roztoku po predchádzajúcom lúhovaní. Následne sa kovy získali zrážaním alebo elektrolyticky.

Podobným procesom je aj TNO (Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek) [17].

Espinosa a kol. [18,19] skúmali možnosti tepelného spracovania NiCd akumulátorov. K experimentom použili akumulátory z mobilných telefónov. Rozdrvené časti sa umiestnili do ocelevej retorty, ktorá sa ohrieva do teplôt v rozmedzí 600 – 1000 °C a zvyšky sa identifikovali röntgenovou difrakčnou fázovou analýzou. Pridaním redukčného činidla uhlia sa získal kovový nikel a kadmium sa odstránilo s účinnosťou vyššou ako 99.9 %

## PRAKTICKÁ REALIZÁCIA

Recyklácia hydrometalurgickými procesmi v zásade pozostáva z lúhovania kyslými alebo alkalickými roztokmi podrvených použitých elektrických článkov v snahe previesť kovy do roztoku. Z roztoku sa kovy môžu získať zrážaním zmenou pH, alebo prídavkom vhodných činidiel, alebo elektrolyticky. Kovy z roztoku možno tiež získať kvapalinovou extrakciou použitím organických rozpúšťadiel, ktoré vyviažu z roztoku želané kovy selektívne. Z organického extrahentu sa kovy následne prevedú a nakoncentrujú do vhodného elektrolytu, odkiaľ sa získajú elektrolyticky.

Výhodou hydrometalurgických procesov sú menšie energetické nároky, možnosť flexibility, práca v dávkovom režime a možnosť spracovania materiálov v širokom rozmedzí zloženia. Nevýhodou je nutnosť spracovávať kvapalné odpady.

Pyrometalurgická recyklácia v podstate pozostáva zo získavania materiálov použitím vysokých teplôt. V pyrometalurgických procesoch možno získať odparením a/alebo destiláciou kovy, ktoré pri vysokých teplotách prchajú buď v elementárnej forme, alebo ako vhodná zlúčenina. Takto možno eliminovať ortuť, zinok, kadmium. Následnými procesmi možno získať ďalšie želané kovy buď v čistej forme, alebo ako zliatinu. V súčasnosti sa prevažne používajú

dva principiálne pyrometalurgické recyklačné procesy niklových článkov. V jednom sa odparuje kadmium v podobe oxidu kademnatého, alebo sa v kontrolovanej atmosfére získava kovové kadmium a zliatina bohatá na nikel.

Výhodou pyrometalurgických procesov je možnosť spracovania použitých batérií a akumulátorov bez nutnosti predchádzajúcej mechanickej úpravy a tiež použitie recyklovaných Ni článkov ako súčasť vsádzky v iných procesoch. Na druhej strane, spotreba energie je podstatne vyššia, ako pri hydrometalurgických procesoch. Nie zanedbateľným je aj fakt, že pyrometalurgické procesy vyžadujú dokonalú filtračnú sústavu a nutnosť spracovať zachytené emisie, ktoré je následne nutné ďalej spracovať, nezriedka hydrometalurgicky.

Tab. 3 uvádza niektoré spoločnosti, ktoré recyklujú NiCd a NiMH akumulátory.

## ZÁVER

Nikel obsahujúce prenosné akumulátory obsahujú významné množstvá cenných kovov niklu, ale tiež kobaltu, prvkov vzácnych zemín a ďalších kovov. Vzhľadom na veľmi nízke zastúpenie týchto kovov v primárnych rudách, by automaticky mali byť použité Ni akumulátory cennou druhotnou surovinou. Problém je zrejme v absolútnych množstvách vyzbieraných Ni akumulátorov. Hoci sú pyrometalurgické metódy dobre prepracované, pre malé štáty sú zrejme vhodnejšie malé, flexibilné hydrometalurgické prevádzky s predchádzajúcou mechanicou predúpravou.

Tab.3 Niektoré spoločnosti, recyklujúce NiCd a NiMH akumulátory

Spoločnosť	Proces	Typ článkov	Kapacita [t/rok]
<i>Pyrometalurgické procesy</i>			
Redux Recycling GmbH	mechanická, pyrometalurgia	ZnC, ZnMn, NiMH	8000
Batrec Industrie AG	Sumitomo, pyrometalurgia	Všetky články	5000
Accurec GMBH	vákuová destilácia	Všetky články	4000
Fernwärme Wien GMBH	pyrometalurgia	Všetky články	3000
Umicore	pyrometalurgia / hydrometalurgia	NiMH, LiOn, LiPolymer	3000
Xstrata Nickel International Ltd.	pyrometalurgia	LiOn, NiMH	3000
Saft AB	destilácia, pyrolýza	NiCd, NiMH	1500
SNAM	destilácia	NiCd, NiMH, LiOn	1400
INMETCO	pyrometalurgia	Všetky články	
Eveready	vákuová destilácia	NiCd	
<i>Hydrometalurgické procesy</i>			
Erachem Comilog	hydrometalurgia	čierna hmota	6500
Pilagest S.L	mechanická, hydrometalurgia	Všetky články	2000
Recupyl	hydrometalurgia, elektrochemicky	Všetky články	110
Umicore	pyrometalurgia / hydrometalurgia	NiMH, LiOn, LiPolymer	3000
Eurodieuze Industrie	hydrometalurgia	Všetky články	
TNO	mechanická, hydrometalurgia	NiCd	
Batenus	hydrometalurgia	Všetky články	

## 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] Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC
- [2] Battery and Energy Technologies, [online],[2008-10-2]. Dostupné na internete: <<http://www.mpoweruk.com/chemistries.htm>>
- [3] Andreáš, M. a kol.: Nabíjače a nabíjení, [online], [2008-12-8]. Dostupné na internete: <[http://www.svetelektro.com/upload/nabijece\\_a\\_nabijeni.pdf](http://www.svetelektro.com/upload/nabijece_a_nabijeni.pdf)>
- [4] Bertuol D. et al: Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing, *Journal of Power Sources*, 2006
- [5] Pietrelli L. et al: Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for the recovery of metals. In: *Waste Management*, 2005, s 221-226
- [6] Muller T. et al: Development of a recycling process for nickel-metal-hydride batteries, *Journal of Power Sources*, 2005
- [7] Fisher K., Wallén E., Laenen P.P., Colli M.: *Battery Waste Management Life Cycle Assessment, Final Report, Environmental Resources Management*, October 2006, pp.230
- [8] Mantuano D. et al: Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272, *Journal of Power Sources* 159, 2006, 1510–1518
- [9] Pietrelli L. et al: Rare earths recovery from NiMH spent batteries, *Hydrometallurgy* 66, 2002, 135–139
- [10] Zhang P. et al: Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries, *Hydrometallurgy* 50, 1998, 61 – 75
- [11] Zhang P. a kol.: Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries, *Journal of Power Sources* 77, 1999, 166 – 122
- [12] Tzanetakis N., Scott K.: Recycling of nickel-metal hydride batteries I: Dissolution and solvent extraction of metals, *J Chem Technol Biotechnol*, 79, 919–926
- [13] C.A. Nogueiraa, C.A., Margarido, F.: Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel-cadmium batteries in sulphuric acid media, *Hydrometallurgy* 72, 2004, 111– 118
- [14] Lupi C., Pilone D.: Ni-MH spent batteries: a raw material to produce Ni-Co alloys, *Waste Management* 22, 2002, 871–874
- [15] Cerruti C., Curutchet G., Donati E.: Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*, *Journal of Biotechnology*, 62, 1998, 209-219
- [16] Nogueira C.A., Delmas F.: New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 52, 1999, 267-287
- [17] Hurd D.J., Mucnik D.M., Schedler T.M.: Recycling of consumer dry cell batteries – pollution technology review, n.213, *Notes Data Corporation*, NJ, USA, 1993, 210-243
- [18] Espinosa D. C. R., Tenorio J.A.S.: Fundamental aspects of recycling of nickel-cadmium batteries through vacuum distillation, *Journal of Power Sources*, 135, 2004, 320-326
- [19] Espinosa D. C. R., Tenorio J.A.S.: Recycling of nickel – cadmium batteries using coal as reducing agent, *Journal of Power Sources*, 157, 2006, 600-604