



TECHNICKÁ UNIVERZITA
V KOŠICIACH



Zborník prednášok z konferencie

METALLURGY JUNIOR 2011

FACULTY OF METALLURGY
PHD STUDENTS DAY

Konferencia sa koná pod záštitou
doc. Dr. Ing. Petra Horňáka
dekana

Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach

máj 2011, Košice



ISBN: 978-80-553-0625-4

OBSAH

Predslov	7
doc. Dr. Ing. Peter Horňak, dekan Hutnickej fakulty TU Košice	
HORVÁTH, M.: Klasifikačné modely založené na rozhodovacích stromoch a ich využitie v manažerstve kvality	9
JURČIŠINOVÁ, Z.: Jeden z predpokladov trvalo udržateľného rozvoja – zhodnocovanie odpadov na báze hliníka recykľáciou	13
NAMEŠANSKÁ, J.: Potreba tvorby a využívania ukazovateľov merania výkonnosti procesov	17
DORÁKOVÁ, A., Fedoročková, A.: Vplyv reakčných podmienok na zrážanie Fe ³⁺	21
HAKULINOVÁ, K., Legemza, J.: Štúdium teploty tavenia modelových oceliarenských rafinačných sústav	25
HÁMBORSKÁ, M., Ružičková, S., Boková, V., Košová, S.: Optimalizácia priamej AES metódy	29
KOVÁČOVÁ, Z.: Stanovenie ťažkých kovov pomocou grafitovej elektródy modifikovanej uhlíkovými nanorúrkami	33
KUCANOVÁ, E.: Extrakcia na tuhú fázu – prekoncentračná metóda vo frakcionačnej analýze pôdnych vzoriek	37
KUCIKOVÁ, B.: Využitie ultrazvukovej extrakcie vo frakcionačnej analýze sedimentov	41
BELLA, P., Kočiško, R., Kováčová, A., Tiža, J., Sas, J., Némethová, L.: Vplyv plastických deformácií na vlastnosti elektrotechnických oceli	45
KVAČKAJ, M., Pokorný, I., Kočiško, R., Bacsó J., Némethová, L., Kováčová, A.: Matematické simulácie a vlastnosti medi po ECAR procese	49
NÉMETHOVÁ, L., Sopko, M., Tiža, J., Kvačkaj, M., Kováčová, A.: Vplyv plastických deformácií v oblasti zabrzdenej rekryštalizácie austenitu na zmenu veľkosti zrna a mechanické vlastnosti C-Mn-Nb-V ocele	53
SAS, J., Bacsó, J., Kováčová, A., Bella, P., Tiža, J.: Vplyv plastických deformácií v dvojfázovej oblasti $\alpha + \gamma$ na vlastnosti HSLA oceli	57
TIŽA, J., Kočiško, R., Némethová, L., Kováčová, A., Sas, J., Bella, P.: Výpočet kritéria limitnej plasticity	61
FURKA, F.: Analýza tvorby dechtu pri splyňovaní biomasy	65

Zostavovateľ: doc. RNDr. Lubomír Píkna, PhD.
 Technická spolupráca: Helena Cvoreňová
 Dodané príspevky neprešli redakčnou ani jazykovou úpravou vydavateľa.

© COPYRIGHT 2011

Zborník prednášok z konferencie

METALURGIA JUNIOR 2011

FACULTY OF METALLURGY PhD STUDENTS DAYS

ISBN: 978-80-553-0625-4

Vytlačené : C-PRESS, Močiarna 13, 040 17 Košice

Seminár organizuje
 Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach
 Letná č.9, A blok, IV. posch, Košice
 tel.: 055/602 2315
 e-mail: veda.hf@tuke.sk

JABLONSKÝ, G.: Návrh riešenia splyňovacieho generátora pre využitie energoplynu v kogenerácii	69	ZÁVODNÝ, M.: Dechlorácia odpadových plastov	145
Lunkin, V.: Intenzifikácia rotačnej pece na spracovanie Al odpadov	73	AMBRIŠKO, L., Pešek, L.: Odolnosť karosárskych ocelových plechov voči stabilnému rastu trhliny	149
POPOVIČOVÁ, M.: Štúdium technológie zlepšeného geotermálneho systému: EGS	77	BEKEČ, P.: Analýza výsledkov rázovej ohybovej skúšky z povrchovej oblasti bramy z Ti-Nb mikrolegovanej ocele	153
VASZI, Z., Varga, A., Šváb, J.: Navrhnutie matematického modelu pre výpočet priepustnosti kompresorovej stanice	81	BERNÁTHOVÁ, I.: Tribologické vlastnosti biomateriálov nTi, cpTi a ZrO ₂	159
HLUCHÁŇOVÁ, B., Trpčevská, J.: Charakterizovanie zinkového popola pochádzajúceho zo žiarového zinkovania a jeho pyrometallurgické možnosti spracovania	85	DZEDZINA, R., Hagarová, M., Halama, M.: Korózne vlastnosti zliatinových Ni galvanických povlakov a metódika ich stanovenia	165
HORVÁTHOVÁ, H.: Biosorpcia Cu ²⁺ , Zn ²⁺ a Ni ²⁺ z jednoiónových a viaciónových roztokov	89	FEDÁKOVÁ, S.: Príčiny vzniku pozdĺžnych trhlín na plynuľe odlievateľných brámach	171
CHOMA, M.: Spracovanie vybraných zložiek domáceho odpadu a odpadu zo záhrad v kompostových základkách. Technológia kontrolovaného mikrobiologického kompostovania v pásových hromadách	93	FEDOROVÁ, M., Longauerová, M., Bořuta, A.: Vyhodnotenie vzoriek TiNb ocele po plastometrickej skúške krutom za tepla	175
PENCÁK, V.: Získavanie zlata a striebra z odpadových roztokov	97	GAVENDOVÁ, P., Molnárová, M., Petryshynets, I., Stoyka, V.: Stanovenie rozdielov v mechanických vlastnostiach nanoindentačnou metódou medzi jednotlivými zrnovými orientáciami v elektrotechnických oceliach	179
PETRÁNIKOVÁ, M., Mišufuľová, A.: Vplyv teplej úpravy na výťažnosť lúta z opotrebovaných litiových akumulátorov	101	GAVENDOVÁ, S., Pešek, L.: Schopnosť vysokopevných ocelových plechov pohlcovať energiu pri náraze	187
VINDT, T.: Pyrometallurgické spracovanie zinok-uhlíkových a alkalických batérií	105	MAKOVÁ, I., Nižník, Š.: Hodnotenie kinetiky rekrystalizácie v hliníkom upokojených oceliach	191
BUJDOVÁ, J., Fröhlich, L.: Stabilita rôznych typov koloidnýchroztokov na báze kremičitanov	111	MATVIJA, M., Fujda, M., Kvačkaj, T.: Zmena charakteru eutektika zliatiny AlSi7Mg0,3 Spôsobená aplikáciou tepelného spracovania a technológie ECAP	195
HREUS, M., Raschman, P., Sučík, G.: Štúdium kinetiky lúhovania termicky aktivovaného serpentinitu kyselinou chlorovodíkovou	115	NAGYOVÁ, K., Fajda, M., Kvačkaj, T.: Vplyv ECAPu a post-ECAPového starnutia na štruktúru hliníkovej zliatiny EN AW 6082	199
SZABÓOVÁ, A., Sučík, G.: Vlastnosti a syntéza pórovitého MgO	119	NÉMET, M., Miháliková, M.: Vzťah tvrdosti HV 10 a deformačných vlastností automobilových ocelí	203
ŠPÁKOVÁ, M., Raschman, P.: Vplyv fázového zloženia páleného magnezitu na selektivitu lúhovania kyselinou chlorovodíkovou	123	PELÁK, S.: Superparamagnetické nanočastice železa pre biomedicínske použitie	207
BANDOŠOVÁ, Z.: Biomasa ako alternatívne palivo pre aglomeráciu železných rúd	127	PODOLANOVÁ, M.: Vplyv materiálu na dizajn výrobkov	211
BOROVSKÝ, T.: Vplyv oxidu železnateho a mangánateho v EAF troske na osfosorenie ocele	133	ŠEBEK, M., Horňák, P., Zimovčák, P.: Vplyv teploty interkritického žihania na mechanické vlastnosti a mikroštruktúru vysokopevných dvojfázových ocelí	215
EPERJEŠI, L., Malik, J., Eperješi, Š., Fecko, D.: Vplyv rýchlosti lisovania tekutej kovu a dotyku na mechanické vlastnosti tlakovo liatých odliatok	137		
FECKO, D.: Vyhodnocovanie výsledkov simulácií získaných v programoch MAGMASOFT a NOVALFLOW&SOLID	141		

VPLYV TEPELNEJ ÚPRAVY NA VÝŤAŽNOSŤ LÍTIA Z OPOTREBOVANÝCH PRENOSNÝCH LÍTIOVÝCH AKUMULÁTOROV

THE EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON LITHIUM RECOVERY FROM SPENT PORTABLE LITHIUM ACCUMULATORS

*Martina Petrániková, Andrea Miškufová,
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov*

ABSTRACT

At this work the effects of incineration of crushed lithium accumulators on lithium extraction during leaching was studied. The main aim was to compare extraction of lithium from samples without previous thermal treatment and after incineration. The leaching experiments were carried out in sulphuric acid without and with addition of hydrogen peroxide. In general, the positive effect of thermal treatment on lithium recovery from lithium accumulators was observed. Maximal lithium extraction was reached when samples after thermal treatment at higher temperature (500°C and 700°C) were leached. It was found out that effect of the addition of hydrogen peroxide was not significant.

ÚVOD

Prenosné akumulátory na báze lítia (LiA) sú bežnou súčasťou nášho každodenného života. Nárastom množstva produktov, ktoré využívajú prenosné akumulátory ako zdroj elektrickej energie rastie aj množstvo samotných akumulátorov. Opatrebované lítiové akumulátory sú cenným zdrojom kovov ako Co, Ni, Cu, Al, Li a iných. Hlavnou príčinou záujmu ich recyklácie je práve vysoký obsah Co (5-20%), pričom súčasná cena kobaltu je približne 33€ za kilogram. Výskum zaoberajúci sa recykláciou (LiA) využíva prevažne hydrometalurgické postupy. Prítomnosť organických látok a uhlíka, ktoré spôsobujú v procese recyklácie určité problémy, viedli niektorých autorov k využitiu tepelnej úpravy - spaľovania na odstránenie spomínaných látok. V tab.1 sú uvedené podmienky nimi použitej tepelnej úpravy (TU) a jej vplyv na výťažnosť kovov po lúhovaní.

Tab. 1: Podmienky TU od rôznych autorov a ich obecný vplyv na výťažnosť Co a Li

Autori	Teplota [°C]	Doba [hod]	Výťažnosť Co po TU	Výťažnosť Li po TU
Shin a kol. [1]	900	1	nižšia	podobná
Kim a kol. [2]	500	2	-	-
Paulino a kol. [3]	500		-	vyššia
Lee a kol. [4]	700-900	1	-	-
Li a kol. [5]	700	5	-	-

Hoci sa pyrometalurgia využíva pre recykláciu LiA aj v priemyselnom meradle, vplyv TU na výťažnosť kovov nie je dostatočne preskúmaný. Cieľom tejto práce bolo skúmať vplyv TU na výťažnosť Li z opotrebovaných akumulátorov.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použitý materiál

Pre experimenty sa použila vzorka získaná zo zberu opotrebovaných batérií a akumulátorov, ktorý prebieha na Technickej univerzite. Vzorka lítiových akumulátorov sa bez demontáže podrúvila na drviči ŠK 600. Po drvení bola frakcia nad 1mm odsitovaná za účelom odseparovania plastov, medených a hliníkových fólií.

V Tab.2 je zobrazené chemické zloženie frakcie pod 1mm. Chemické zloženie vzorky pred a po tepelnej úprave bolo stanovené atómovou absorpčnou spektrometriou (Varian AA-20+).

Tab.2: Chemické zloženie frakcie pod 1mm

Prvok	Co [%]	Cu [%]	Al [%]	Li [%]	Ni [%]	Fe [%]
Obsah [%]	18.2	3.65	1.77	3.2	2.78	0.34

Podmienky tepelnej úpravy

Tepelná úprava – spaľovaním sa uskutočnila v peci SCANDIA OVEN TC 8000. Vzorky sa do pece vkladali v uzatvorenej oceľovej nádobe, ktorá obsahovala oceľové rúrky na prívod vzduchu a odvod spalín. Prívod vzduchu bol zabezpečovaný kompresorom Masterflex GWB. Pre experimenty sa použila teplota 300, 500 a 700°C. Doba procesu bola jedna hodina. Navážka vzorky bola 25g. V procese tepelnej úpravy sa sledoval úbytok hmotnosti.

Podmienky lúhovania

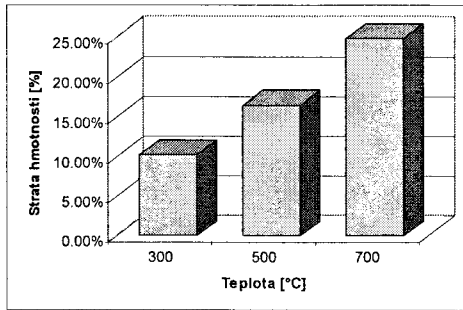
Lúhovanie sa uskutočnilo v sklenenom reaktore umiestnenom vo vodnom kúpeli a požadovaná teplota lúhovania sa udržiavala pomocou termostatu. Ako lúhovacie činidlo sa použila 2M kyselina sírová a ako redukčné činidlo sa použil 30%-ný peroxid vodíka. Prídavok peroxidu bol 0 a 15obj.%. Pomer kvapalnej ku pevnej fáze bol 80. Lúhovanie prebiehalo pri teplote 80°C po dobu jednej hodiny.

Kvapalnú vzorku sa analyzovali atómovou absorpčnou spektrometriou (Varian AA-20+). V procese lúhovania sa sledovala výťažnosť lítia.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Tepelná úprava

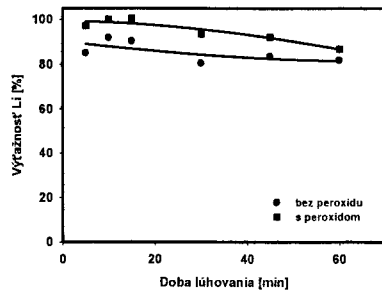
Na obr. 1 je zobrazená strata hmotnosti vzoriek po tepelnej úprave pri jednotlivých teplotách. Najnižšia strata hmotnosti bola pozorovaná po spaľovaní pri 300°C. Dá sa predpokladať, že táto teplota nie je dostatočná na vyhorenie organických látok a uhlíka, ktoré sa v lítiových akumulátoroch nachádzajú. Po tepelnom spracovaní pri vyšších teplotách boli straty hmotnosti vyššie. Najväčšia strata hmotnosti (24.83%) bola pozorovaná u vzorky po spaľovaní pri 700°C.



Obr.1: Strata hmotnosti vzorky použitých LiA po spaľovaní

Lúhovanie

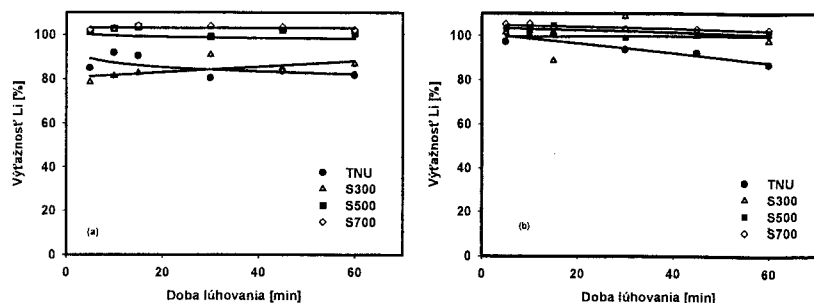
Na obr.2 sú znázornené kinetické krivky výťažnosti lítia z opotrebovaných LiA v 2M H_2SO_4 bez a za použitia peroxidu vodíka.



Obr.2: Kinetické krivky výťažnosti Li bez a s prídavkom 15obj.% H_2O_2 pri 80°C.

Z výsledkov vyplýva, že k maximálnej extrakcii Li dochádza už v prvých pätnástich minútach procesu v oboch prípadoch (bez a s H_2O_2), pričom vyššia výťažnosť sa dosiahla použitím peroxidu vodíka.

Na obr. 3 sú znázornené kinetické krivky výťažnosti Li z lúhovania vzoriek bez tepelnej úpravy (TNU) a po spaľovaní bez prídavku peroxidu vodíka (a) a s prídavkom peroxidu vodíka (b) pri 80°C. Z výsledkov vyplýva, že u tepelne upravených vzoriek sa dosiahla vyššia výťažnosť Li ako zo vzoriek bez TU. Teplota spaľovania 300 °C je však nedostatočná pre efektívne lúhovanie Li. Z grafov je zrejmé, že prídavok peroxidu u vzoriek, ktoré boli spaľované pri 500 a 700°C nie je veľmi významný, keďže 100%-ná výťažnosť Li sa dosiahla aj bez použitia peroxidu vodíka (viď obr.3a).



Obr.3 Kinetické krivky výťažnosti Li bez prídavku peroxidu vodíka (a) a s prídavkom peroxidu vodíka (b) pri teplote 80°C.

ZÁVER

Lítiové akumulátory majú pred sebou dlhú budúcnosť ako zdroje elektrickej energie pre rôzne prenosné elektrické a elektronické zariadenia. S tým súvisí aj neustály dopyt po kovoch, ktoré tvoria aktívnu časť akumulátorov. V súčasnej dobe sa to týka najmä kobaltu, ktorý sa získava aj recykláciou opotrebovaných LiA. Predpokladá sa, že podobný záujem bude v budúcnosti o lítium. Táto práca sa zaoberala vplyvom spaľovania na výťažnosť lítia v procese lúhovania. Tepelná úprava sa využíva na odstránenie organických látok a uhlíka, pričom súčasne dochádza k rozkladu aktívnej hmoty (väčšinou je to LiCoO₂) na oxidy kovov, ktoré sa lepšie lúhujú ako pôvodný LiCoO₂. Z výsledkov vyplýva, že spaľovanie malo pozitívny vplyv na výťažnosť lítia. Prídavok peroxidu vodíka viedol u vzorky bez TU k vyššej výťažnosti lítia. U vzoriek spaľovaných pri 500 a 700°C sa však dosiahla 100%-ná aj bez použitia peroxidu vodíka.

Pod'akovanie:

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0123/11 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017. Táto práca bola realizovaná s finančnou podporou projektu APVV-20-013405.

LITERATÚRA

- [1] SHIN, KIM, SOHN, YANG, KIM: Development of metals recovery process from Li-ion battery waste, In: Hydrometallurgy 79, 2005, 172-181.
- [2] KIM, MATSUDA, SHIBAYAMA, FUJITA: Recovery of LiCoO₂ from waste lithium ion batteries using mineralogical processing technology, In: Processing Technology, Resources processing 51, No.1, 2003, 3-7.
- [3] PAULINO, BUSNARDO, AFONSO: Recovery of valuable elements from spent Li-batteries, In: Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 843-849.
- [4] LEE, RHEE: Reductive leaching of cathodic active material from lithium ion battery wastes, In: Hydrometallurgy 68, 2003, 5-10.
- [5] LI, GE, WU, CHENA, CHEN, WU: Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, In: Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 288-293