



(19) Országkód

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL**

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

**215 754 B**

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 00235  
(22) A bejelentés napja: 1993. 07. 19.  
(30) Elsőbbségi adatok:  
P 42 24 884.1 1992. 07. 28. DE  
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/DE 93/00644  
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 94/02265

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

**B 09 B 5/00**

(40) A közzététel napja: 1997. 05. 28.  
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1999. 03. 01.

(72) Feltaláló:  
Lindermann, Walter, Siblingen (CH)

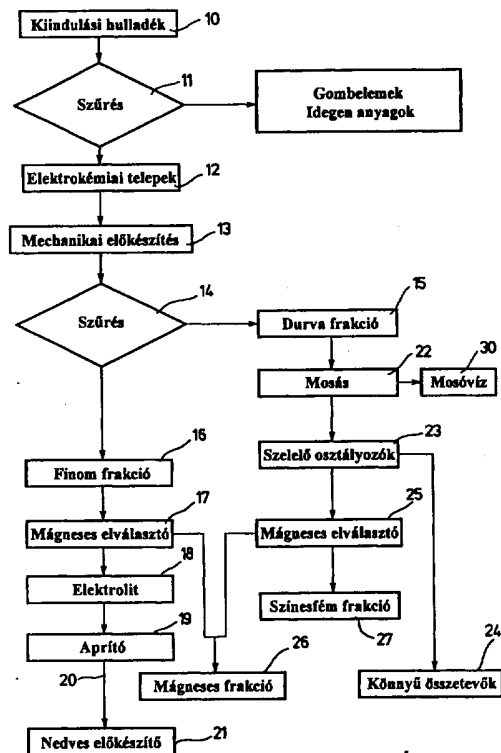
(73) Szabadalmas:  
BATENUS GmbH. und Co. KG, Drezda (DE)

(74) Képvisező:  
DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,  
Budapest

## (54) Eljárás nyersanyagok visszanyerésére válogatott hulladékból, különösen elhasznált elektrokémiai telepekből és akkumulátorokból

### KIVONAT

A találmány tárgya eljárás nyersanyagok visszanyerésére válogatott hulladékból, különösen elhasznált elektrokémiai telepekből és akkumulátorokból, amikor is kiindulási hulladékot (10) mechanikailag feldolgozunk és legalább egy durva frakcióra (15) és legalább egy finom frakcióra (16) osztályozzuk, amelyeket egymástól függetlenül dolgozunk fel. Az eljárás lényege, hogy a finom frakcióból (16) visszanyerni kívánt anyagokat nedves kémiai előkészítőben (21) lépésenként első és második oldószerrel oldatba visszük, és ezután az első és második oldószerrel kapott oldatokból egymást követően visszanyerjük.



1. ÁBRA

A találmány tárgya eljárás nyersanyagok visszanyerésére válogatott hulladékból, különösen elhasznált elektrokémiai telepekből és akkumulátorokból, amikor is kiindulási hulladékot mechanikailag feldolgozunk és legalább egy durva frakcióra és legalább egy finom frakcióra osztályozzuk, amelyeket egymástól függetlenül dolgozunk fel.

Az elektrokémiai telepek, közöttük az elemek igen széles körben alkalmazott, a gyakorlat számára különösen előnyös mobil energiaforrások, amelyek nélkül a mindennapi élet szinte elképzelhetetlen, hiszen az elektromos hálózattól független készülékek felhasználása egyre terjed. Az ilyen jellegű elektromos készülékek, a gépjárművek számának növekedésével, alkalmazásuk gyakoriságának emelkedésével az elektrokémiai telepek iránti igény gyorsan növekszik, ezért egyre több elhasznált elem kerül a hulladékba, vagy azokat adott esetben újbóli hasznosítási folyamatba viszik.

Az elektrokémiai telepek legtöbbször cink és szén, valamint alkálifém és mangán alapján épül fel. Bár költségesek, egyre szélesebb körben használják a többszörösen újratölthető nikkell-kadmium akkumulátorokat és elemeket. Az említettek kivételével, különösen fényképezőgépeknél és órákban igen nagy számban alkalmazzák a kisméretű, kis helyen elférő kompakt energiaforrásokat jelentő higanyos anyagú gombelemeket.

A kisebb és nagyobb méretű elektrokémiai áramforrások, mint az elemek és a hozzájuk hasonló telepek az értékes nyersanyagokon, mint kadmiumon vagy nikkelen túlmenően a környezetre, az élővilágra veszélyes, adott esetben mérgező összetevőket, mint például higanyt ugyancsak tartalmaznak, és ez utóbbiaknak a környezetbe való kerülését lehetőség szerint kerülni kell.

Az emberi szervezetre különösen veszélyes higanynak a hulladékba való kerülését az ipar úgy próbálja megelőzni, hogy hosszú ideje egyre intenzívebben törekszik az elektrokémiai telepekben szükséges higany mennyiségének csökkentésére. Habár ezen a téren jelentős haladást értek el, a cink-szén és az alkálifém-mangán elemek, bár viszonylag kis mennyiségben, de továbbra is tartalmaznak higanyt, mégis, tekintettel az óriási mennyiségben fogyó telepekre, a sok kis adagból összességében elég nagy mennyiségű higany kerül a szemétkébe. Így becslések szerint a háztartásokból évente mintegy 230 millió cink-szén telepet és mintegy 200 millió alkálifém-mangán telepet kell eltávolítani, vagyis a háztartási szemétkébe önmagában évente mintegy 1,5 t higany halmozódik fel.

A környezet védelme mellett igen fontos szempontként jelentkezik az is, hogy az elektrokémiai telepekben levő anyagok túlságosan értékesek ahhoz, hogy közvetlenül a szemétkébe kerüljenek, ezért előnyösebb visszanyerésükről gondoskodni, hiszen így legalább egy részük különböző technológiai folyamatokba illetve megfelelő módon újból feldolgozható.

A például a gépjárművekben alkalmazott ólomakkumulátorokat és az iparilag felhasznált nikkell-kadmium akkumulátorokat a számos országban követett gyakorlat szerint sikerül majdnem teljes mértékben újrahasznosításra összegyűjteni. Az ezek semlegesítésére és

újrahasznosítására szolgáló eljárásokat már hosszú ideje alkalmazzák és folyamatosan tökéletesítik, a háztartási szemétkébe kerülő elektrokémiai telepek esetében azonban a készítésükhöz felhasznált kiindulási anyagok visszanyerésére mindaddig nem ismeretes megfelelően hatékony eljárás.

A ZVEI elemekkel és telepekkel foglalkozó szakszövetsége 1991. márciusában Münchenben rendezte meg „Telepek hatástalanítása és újrahasznosítása” című szimpóziumát, amelynek munkája során előadást ismertettek a nedves kémiai módszereknek a nikkell-kadmium akkumulátorok anyagainak kinyerésére és újrahasznosítására történő alkalmazásáról. Az itt bemutatott eljárás szerint a nikkell-kadmium akkumulátorokat és kisebb telepeket az összegyűjtött hulladéktelepek közül ki kell választani, majd aprítógépben azokat darabokra törni. Előzetes kezelés során a tört anyagból a műanyagokat kiemelik és sóoldattal lemosják. A műanyagok kiválasztása után maradt anyagokat lúggal kezelik, és az előző mosási lépésben felhasznált sósavoldatot a lúghoz adagolják. Az így kapott oldatot szűrik, majd nedves kémiai előkészítő egységbe juttatják, ahol a nikkelt és a kadmiumot elektrolízissel le lehet választani.

Ennél az ismertté vált eljárásnál az jelent hátrányt, hogy lényegében csak és kizárólag a nikkell-kadmium telepek anyagainak kinyerésére alkalmas, és emiatt az összegyűjtött hulladéktelepek és elemek közül munkáigényes műveletekkel kell a feldolgozható telepeket és elemeket kiválasztani.

Ugyanezen a szimpóziumon cink-szén és alkálifém-mangán anyagú elektrokémiai cellák és telepek anyagainak kinyerésére szolgáló eljárást is bemutattak, amelynek megfelelően a nikkell-kadmium akkumulátorok és telepek eltávolítása után maradt hulladékból a barnaköves telepeket, vagyis a cink-szén és az alkálifém-mangán telepeket kiválasztják. Ezek acélköpenyét felfejtik és leválasztják, majd az így kapott anyagban levő higanyt forgódobos kemencében mintegy 400 °C és mintegy 600 °C közötti hőmérsékleten elpárologtatják, a kapott gőzökből ledesztillálják, és a desztillációval kapott szilárd anyagot hűtődobban kezelik, mégpedig a higany kinyerése céljából. Az ezután maradt anyagot összetörik és mágneses leválasztással belőle a ferromágneses összetevőket kiválasztják. Így cinket és mangánt tartalmazó keverék jön létre, amely azonban ebben az állapotában már semmiféle közvetlen további hasznosításra nem alkalmas.

Ennél az eljárásnál azt kell különösen előnytelennek tekinteni, hogy az a cinket és mangánt tartalmazó keverékből a cink és a mangán visszanyerésére szolgáló intézkedéseket nem ír elő, továbbá az elhasznált elemek és telepek hatásos szétválasztására ugyancsak nem ad útmutatást.

Megállapítható tehát, hogy a műszaki szint szerint célirányos válogatás nélkül a háztartási hulladékban megjelenő elemek és telepek újrahasznosítása nem lehetséges. Erre tekintettel az említett szimpóziumon az a javaslat merült fel, hogy a használt akkumulátorok kivételével a kimerült elemeket és telepeket a háztartásokban közvetlenül a szemétkébe dobják ki, ne gyűjtsék

külön össze, mivel a különálló kategóriánként összegyűjtött elemeket külön kell hatástalanítani, és újrahasznosításukra megfelelő javaslat nem született.

Ezek után látható, hogy továbbra is igény van olyan eljárás kidolgozására, amely a környezetre veszélyes anyagokat tartalmazó kimerült, illetve elhasználandó elektrokémiai elemek és telepek hatástalanítására, újrahasznosítására alkalmas.

A találmány alapja az a felismerés, hogy az elektrokémiai elemek, telepek és akkumulátorok anyagát aprítás után két különböző oldatba kell vinni, és az oldatokat fokozatosan hidrometallurgiai módszerekkel feldolgozva belőlük az értékes és/vagy veszélyes összetevőket kinyerni.

Feladatunknak tekintjük tehát olyan eljárás létrehozását, amelynek segítségével előzetes válogatás nélkül az összegyűjtött elektrokémiai telepekből, elemekből és akkumulátorokból a bennük levő, önmagukban értékes, adott esetben a környezetre veszélyes összetevőket gazdaságosan vissza lehet nyerni.

A kitűzött feladat megoldásaként eljárást dolgoztunk ki nyersanyagok visszanyerésére válogatott hulladékból, különösen elhasznált elektrokémiai telepekből és akkumulátorokból, amikor is kiindulási hulladékot mechanikailag feldolgozunk és legalább egy durva frakcióra és legalább egy finom frakcióra osztályozzuk, amelyeket egymástól függetlenül dolgozunk fel, és a találmány értelmében a finom frakcióból visszanyerni kívánt anyagokat nedves kémiai előkészítőben lépésenként első és második oldószerrel oldatba visszük, és ezután az első és második oldószerrel kapott oldatokból egymást követően visszanyerjük.

A találmány szerinti eljárás azt teszi lehetővé, hogy különböző telepekből és elemekből származó legkülönbözőbb elektrolitok olyan keverékét állítsuk elő, amelyből a nyersanyagok piacképes, jól értékesíthető formában nyerhetők vissza.

Ez az eljárás azt a különös előnyt nyújtja, hogy az elemek és telepek kiindulási anyagai a hulladékba került termékek előzetes és költséges válogatása nélkül nyerhetők vissza. Ezért az eljárás igen alkalmas a háztartásokból származó kimerült telepek és elemek feldolgozására, amikor is nincs szükség az elemek és az elektrokémiai telepek előzetes válogatására, azokat a háztartásokból kikerülő formában lehet a találmány szerinti eljárással hatástalanítani.

Igen előnyös a találmány szerinti eljárásnak az a megvalósítási módja, amelynél a kiindulási hulladékból az idegennek számító alkotókat szűrővel kiválasztjuk, és az így nyert kiválasztott anyagot további feldolgozás előtt merevvé tesszük, amit célszerűen hűtéssel hajtunk végre.

Ezzel az intézkedéssel a higanyos gombelemek továbbfeldolgozásra való elkülönítése igen egyszerűen, szűrővel válik lehetővé, mivel a gombelemek a többiek-től alakjukban és nagyságukban alapvetően különböznek.

Ugyancsak a gyakorlat szempontjából célszerű a találmány szerinti eljárásnak az a megvalósítási módja, amelynél a kiválasztott anyagot további feldolgozás előtt célszerűen folyékony nitrogénbe való merítéssel

lehűtjük és ezzel merevvé tesszük, amihez különösen előnyösen hőmérsékletét mintegy  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  és mintegy  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  közötti értékre állítjuk be.

A durva frakció hatékony előkészítését teszi lehetővé a találmány szerinti eljárásnak az az igen kedvező megvalósítási módja, amelynél a kiválasztott anyagot merevvé tevés után mechanikusan, célszerűen aprítógéppel és/vagy ütköztetéssel felaprítjuk. Ehhez adott esetben olyan környezetet biztosítunk, amelyre magára is a merevvé tevéshez alkalmazott, vagy ahhoz közeli hőmérséklet jellemző.

Az elhasznált újratölthető elektrokémiai telepek és kimerült kisméretű áramforrások itt javasolt hűtését tehát különösen célszerűen folyékony nitrogénnel hajtjuk végre, amivel olyan alacsony hőmérsékletet biztosíthatunk, ahol a lehűtött anyag szerkezetében teljes mértékben merevvé, törékennyé válik és egyúttal azt az előnyt biztosítjuk, hogy az elektrolitokban levő, szokásos hőmérsékleteken viszonylag könnyen párolgó összetevők gőznyomása jelentős mértékben lecsökkenthető, és így gáz alakban az elektrolitok egyetlen összetevője sem tud eltávozni, vagy csak rendkívül kis, elhanyagolható mennyiségekben. A folyékony nitrogén a hűtés folyamatában elpárolog, és ez a párolgás kedvező módon védőgáz atmoszférát eredményez, amelynél a feldolgozás hatékonysága és biztonsága javul. A folyékony nitrogénnel végzett lehűtés egy még további előnyt abban láthatjuk, hogy a nem teljes mértékben lemerült elektrokémiai telepek és elemek, amelyek megjelenésével az elektrokémiai telepeket tartalmazó hulladékban mindig számolni kell, az alacsony hőmérsékletű mechanikai feldolgozás során veszélyes reakciókat nem képesek beindítani.

A mechanikusan előkészített kiindulási hulladék durva és finom frakcióra való felosztása a találmány szempontjából különösen lényeges. Ezt célszerűen úgy biztosítjuk, hogy a kiválasztott anyagot szűrővel osztályozzuk, és ezzel a legalább egy durva frakciót és a legalább egy finom frakciót létrehozunk.

Az elektrolit egy kisebb része az elektrokémiai telepek és elemek burkolatához tapadva esetleg a durva frakcióba kerülhet. Ennek káros következményeit a találmány szerinti eljárás segítségével úgy előzhetjük meg, hogy az osztályozással kapott legalább egy durva frakciót és adott esetben a legalább egy finom frakciót vízzel, előnyösen teljes mértékben sótalánított vízzel mosóban átmoszuk, amivel az elektrolit maradékát az erre alkalmas feldolgozási folyamatba juttathatjuk.

A durva frakciótól a találmány szerinti eljárással célszerűen úgy szeparáljuk el a piacképes nyersanyagok legalább egy részét, hogy az osztályozással kapott legalább egy durva frakciót adott esetben vízzel átmoszuk, és belőle a könnyű összetevőket, különösen kartonpírt és műanyagot szelelő osztályozóval eltávolítjuk, majd adott esetben az osztályozással kapott legalább egy durva frakciót a könnyű összetevők eltávolítása után mágneses elválasztóban mágneses frakcióra és színesfém frakcióra választjuk szét.

A finom frakció oldékonysága különösen fontos a találmány szerinti eljárás megvalósítása szempontjából.

Az oldódás feltételeit javíthatjuk, ha a találmány szerinti eljárás egy igen célszerű megvalósítási módjának megfelelően az osztályozással kapott legalább egy finom frakciót a nedves kémiai előkészítőben végzett megmunkálás előtt mágnese elválasztóba vezetjük, és belőle a ferromágneses anyagokat kiemeljük.

Ennek a változatnak a hatékonyságát javíthatjuk, ha a találmány szerinti eljárást különösen kedvezően úgy valósítjuk meg, hogy a mágnese anyagok leválasztása után a legalább egy finom frakció maradékát, különösen elektrokémiai telepekből és akkumulátorokból származó elektrolitot aprítóval előre meghatározott eloszlású szemcsenagysággal jellemzett porított elektrolittá alakítjuk át.

Ugyancsak igen célszerű a találmány szerinti eljárásnak az a megvalósítási módja, amelynél a legalább egy finom frakcióból kapott porított elektrolitot első oldószerrel, célszerűen teljesen sótelenített vízzel első szuszpenzióvá alakítjuk, amely első oldatból és vízben, illetve az első oldatban oldhatatlan összetevőket tartalmaz, amelyhez adott esetben a legalább egy durva frakció mosóban végzett mosásakor kapott mosóvizet hozzáadjuk, ezt követően az első oldatból az első szuszpenzió oldhatatlan összetevőit célszerűen szilárd/folyékony szétválasztással leválasztjuk, az első oldatból leválasztott oldhatatlan összetevőket második oldószerrel, előnyösen savval, adott esetben hígított kénsavval keverjük össze, ezzel második oldatból és a második oldószerben nem oldódó összetevőkből álló második szuszpenziót képezünk, ahol a nem oldódó összetevőket a második szuszpenzióból előnyösen szilárd/folyékony szétválasztóval leválasztjuk, és az első és második oldatot egymástól elkülönítve feldolgozva a bennük oldott visszanyerendő összetevőket szeparáljuk. Az oldódás feltételeit javíthatjuk a találmány szerinti eljárásnak az a különösen előnyös intézkedésével, miszerint második oldószerként hígított kénsavat használunk, amelyhez kén-dioxidot adagolunk, és ezzel a magnézium-dioxidot oldatba visszük.

Ennél a megvalósításnál a találmány szerinti eljárást úgy hajtjuk végre, hogy az egyébként nem oldható mangán-dioxidot kénsavval vegyületbe visszük, és ezzel az újrahasznosítási folyamatba való részvételre alkalmassá tesszük, mégpedig célszerűen azzal, hogy kénsavat és kén-dioxidot alkalmazunk.

Az előbb vázolt intézkedésekkel elérhető, hogy oldhatatlan összetevőként végül is lényegében csak az elektrokémiai telepekben és elemekben az elektrolit el-folyásának megakadályozására, anyagának kiegészítésére használt grafit marad vissza, amelyet igen nagy tisztaságú anyagként állítunk elő, és az további kezelés nélkül is piaci értékesítésre alkalmas. A további összetevőket és különösen a nehézfémeket oldatban visszük tovább, és azok az oldatból egyenként, külön-külön lépésekben leválaszthatók.

A találmány szerinti eljárás megvalósítása szempontjából lényeges, és ezért különösen előnyös, ha először a higanyt emeljük ki az összetevők közül, vagyis az első oldatot célszerűen első ioncserélő műgyantán keresztül és a második oldatot higanyleválasztó egység-

be vezetjük, az utóbbi kiömlésén kapott anyagból ioncserélős higanyleválasztóval a higanyionokat leválasztjuk, és az ezután mind az első, mind a második oldatból létrejött oldatból legalább egy további lépésben, célszerűen második ioncserélő műgyantán, ioncserélős rézleválasztón, valamint harmadik és negyedik ioncserélő műgyantán való átvezetéssel legalább egy nehézfém ionjait leválasztjuk, és így a további leválasztási lépések során a nehézfémek ionjait a zavaró higany jelenléte nélkül tudjuk visszanyerni.

Ugyancsak igen előnyös a találmány szerinti eljárásnak az a megvalósítása, amelynél az ioncserélős higanyleválasztóba való bevezetés előtt az első és/vagy második oldat pH-értékét beállítjuk.

A feldolgozás feltételeinek beállítása szempontjából különösen előnyös a találmány szerinti eljárásnak az a megvalósítási módja, amelyre jellemző, hogy az első oldatot az első szuszpenzióból való leválasztás után célszerűen közbenső tartályban pihentetjük, és több adagjának összegyűjtésével a további feldolgozáshoz mindenkor nagyjából azonos koncentrációjú kiindulási folyadékot kapunk.

Ugyancsak a feldolgozás hatékonyságát javítja a találmány szerinti eljárásnak az a célszerű megvalósítási módja, amelynél az első oldatot ammóniás kigőzöltetőoszlopon vezetjük át, belőle a sókat és adott esetben az ammóniát leválasztjuk, majd a leválasztott sókat szűrjük, és az első szuszpenzióból leválasztott oldhatatlan összetevőkhöz adagoljuk. Ennek a változatnak egy előnyös továbbfejlesztését jelenti a találmány szerinti eljárásnak az a megvalósítási módja, amikor az első oldat pH-értékét savas kezelőben beállítjuk, belőle a sókat szűrővel kiválasztjuk, a kiválasztott sókat bontóberendezésben, célszerűen bipoláris elektro dializáló egységben kezeljük, és így a sókat egymáshoz tartozó savakká és lúgokká bontjuk fel.

A nehézfémek leválasztási hatékonyságát tudja megnövelni a találmány szerinti eljárásnak az a célszerű megvalósítási módja, amelynél lényeges, hogy az első oldatból az ioncserélő higanyleválasztóban való megmunkálás után kapott folyadékot a második ioncserélő műgyantában a benne maradt katódoktól megtisztítjuk, amikor is a nem ioncserélő alkálifémek klórt tartalmazó sóit a nehézfémek szulfátjaitól elválasztjuk, és a klórt tartalmazó sókból álló sóoldatot bontóberendezésbe, célszerűen bipoláris elektro dializáló egységbe vezetjük, míg a nehézfémek szulfátjait a második oldatba visszük.

Ugyancsak a nehézfémek leválasztási hatékonyságát tudjuk megnövelni a találmány szerint javasolt eljárásnak azzal az igen előnyös megvalósítási módjával, amelynél lényeges, hogy a második oldatból az ioncserélő higanyleválasztóban való megmunkálás után kapott folyadékból több lépésben egymás után, célszerűen rézleválasztó egységen, cinkleválasztó egységen, nikkel- és kadmiumleválasztó egységen és a nem oldódó összetevők közül mangánt leválasztó egységen átvezetve több nehézfém ionjait kinyerjük, és a maradék oldatot sótelenítő egységben teljes mértékben sótelenítjük.

Szintén ennek a részfolyamatnak a végrehajtása szempontjából javasolható a találmány szerinti eljárás-

nak az a változata, amelynél a második oldatból a higanyionok kiválasztása után kapott folyadékból a réz-, a cink-, a nikkel-, a kadmiumionokat és a mangánt leválasztjuk, és minden leválasztási lépés előtt a kezelendő folyadék pH-értékét savas kezelőben, illetve savas vagy lúgos kezelőben sav, illetve lúg hozzáadásával beállítjuk. Az ennek során szükséges lépéseket feltételeit javítja a találmány szerinti eljárásnak az a továbbfejlesztése, amelynél a savas kezelővel beállított pH-értékű folyadékot adott esetben szűrőn vezetjük át, és a pH-érték beállításával keletkező sókat bontóberendezésben, például bipoláris elektrodializálóegységben felbontjuk.

A nehézfémek kinyerését könnyíti meg a találmány szerinti eljárásnak az az előnyös megvalósítási módja, amelynél az a fontos, hogy a második oldatból a higanyionok kiválasztása után kapott folyadékból a rézionokat, a cinkionokat, a nikkel- és a kadmiumionokat leválasztjuk, és az így keletkezett rézszulfátban feldúsult eluátumot, cinkben feldúsult oldatot, kadmiumban feldúsult eluátumot és nikkelben feldúsult eluátumot elektrolizálóegységben vezetjük át, amivel a megfelelő nehézfémeket kinyerjük.

Egy további előnyös lehetőségnek megfelelően a találmány szerinti eljárást előnyösen úgy valósítjuk meg, hogy a második oldatból a higanyionok kiválasztása után kapott folyadékból a rézionokat, illetve a nikkel- és a kadmiumionokat szelektív kationcseréléssel, célszerűen az ioncserélős rézleválasztóban, valamint a harmadik és a negyedik ioncserélő műgyantával leválasztjuk, és így a rézszulfátban feldúsult eluátumot, a kadmiumban feldúsult eluátumot és a nikkelben feldúsult eluátumot nyerjük. Ennek az intézkedésnek a különösen javasolt továbbfejlesztését jelenti a találmány szerinti eljárásnak az a megvalósítási módja, amelynél a második oldatból a higanyionok kiválasztása után kapott folyadékból a nikkel- és a kadmiumionokat a harmadik és negyedik ioncserélő műgyantával úgy választjuk le, hogy a harmadik ioncserélő műgyanta kimenetén kapott oldatot a negyedik ioncserélő műgyantába való vezetés előtt szűrőn vezetjük át és ezzel az oldatból a sókat leválasztjuk, vagy egy további szinten előnyös megvalósítási módnak megfelelően a második oldatból a higanyionok és a rézionok kiválasztása után kapott folyadékot előnyösen többfokozatú folyékony/folyékony extrahálóegységen vezetjük át és ezzel a cinkionokat oldatba visszük, amivel cinkben feldúsult oldatot nyerünk.

A folyékony/folyékony extrahálóegységből kapott, cinkben feldúsult oldat hasznos összetevőinek kinyerési feltételeit javítja a találmány szerinti eljárásnak az a különösen előnyös megvalósítási módja, amelynél a cinkben feldúsult oldatot újból extrahálóegységbe vezetjük, és ezzel a cinkionokat tartalmazó savas kémhatású oldatot állítunk elő, amelyet szerves maradványt leválasztó egységen átvezetve a folyékony/folyékony extrahálóegységben alkalmazott extrahálóközeg szerves maradványait kiválasztjuk, és a folyadék pH-értékét beállítva elektrolizálóegység dializálóegységébe vezetjük.

A visszanyerni kívánt összetevők kiválasztási hatékonyságát tovább növelhetjük a találmány szerinti eljárásnak az a

rásnak azzal a célszerű megvalósítási módjával, amelynél az elektrolizálóegységeket elhagyó és az adott nehézfémionokat csökkentett koncentrációban tartalmazó oldatok koncentrációját dializálóegységben és/vagy fordított ozmózis egységben megnöveljük, és a réz-szulfátban feldúsult eluátumhoz, a réz-szulfát-tartalmú oldathoz, a kadmiumban és a nikkelben feldúsult eluátumhoz adagolva az elektrolizálóegységekbe visszavezetjük.

10 Ugyancsak a találmány szerinti eljárás eredményessége szempontjából előnyös annak az a megvalósítási módja, amelynél a higany-, réz-, cink-, nikkel- és kadmiumionoktól mentes oldatot mangán-dioxid leválasztására elektrolizálóegységbe vezetjük. Szintén ebből a szempontból igen célszerű, ha a javasolt eljárás megvalósítása során a higanytól és egyes nehézfémionoktól, valamint mangán-dioxidtól mentes oldat koncentrációját célszerűen dializálóegységben megnöveljük, ezután savas vagy lúgos kezelővel a megnövelt koncentrációjú oldat pH-értékét beállítjuk, és célszerűen kétfokozatú sótalánítóegységben sótartalmát teljes mértékben eltávolítjuk. Ennek az intézkedésorozatnak hatásosságát tovább növeli a találmány szerinti eljárásnak az az igen célszerű továbbfejlesztése, amelynél a

25 sótalánítóegységben az oldatban maradt nehézfémionokat ioncserélő műgyantás kezeléssel leválasztjuk, majd bipoláris membránnal végzett elektrodialízissal a visszamaradó alkálifémsókat megfelelő savakra és lúgokra bontjuk fel.

30 Igen célszerű a találmány szerinti eljárásnak az a megvalósítási módja, amelynél a nehézfémek kinyerésére a higany eltávolítása után maradt higanymentes második oldatból a mangán-dioxid visszanyerése előtt a visszanyerhető nehézfémeket leválasztjuk, amikor is

35 először a rézt, aztán a cinket, majd a nikkelt és a kadmiumot nyerjük ki.

Az itt meghatározott sorrend fontos, mégpedig az, hogy a mangán-dioxid elektrolízissal történő kinyerése előtt hajtjuk végre a nehézfémek leválasztását, mivel ezek egymásra gyakorolt hatása különben az elválasztási lépéseket rendkívüli módon megnehezíti.

A találmány szerinti eljárás az elhasznált, illetve kimerült telepekből és elemekből származó elektrolit feldolgozására tisztán hidrometallurgiai intézkedéseket javasol, ezért az egyes összetevők nagy tisztaságban nyerhetők ki, hiszen a különböző eljárási lépcsők közötti visszavezetésük biztosított.

Igen nagy előnye a találmány szerinti eljárásnak az, hogy az szinte a lakott területeken vagy azok közvetlen közelében hajtható végre, mivel benne melegítési folyamatra nincs feltétlenül szükség, ezért termikus kibocsátással nem kell számolni, és az eljárási lépésekben bevitt víz zárt körfolyamatban áramlik. A feleslegessé vált vizet teljes sótalánítás után juttathatjuk vissza a környezetbe, a bipoláris elektrodialízis a különböző folyadékok hatásos feldolgozását teszi lehetővé.

A találmány tárgyát a továbbiakban példakénti megvalósítási módok kapcsán, a csatolt rajzra hivatkozással ismertetjük részletesen. A rajzon az

1. ábra: kiindulási hulladék mechanikai előkészítésére szolgáló eljárás egyszerűsített vázlatos folyamatábrája, a
2. ábra: a mechanikus előkészítéssel nyert finom frakció nedves kémiai előkészítéssel való feldolgozásának egyszerűsített vázlatos folyamatábrája, a
3. ábra: a 2. ábra szerinti nedves kémiai előkészítéssel nyert anyagból az összetevők visszanyerésére szolgáló első feldolgozási lépés egyszerűsített vázlatos folyamatábrája, a
4. ábra: a 2. ábra szerinti nedves kémiai előkészítéssel nyert anyagból az összetevők visszanyerésére szolgáló második feldolgozási lépés egyszerűsített vázlatos folyamatábrája, az
5. ábra: a 2. ábra szerinti nedves kémiai előkészítéssel nyert anyagból az összetevők visszanyerésére szolgáló harmadik feldolgozási lépés egyszerűsített vázlatos folyamatábrája, a
6. ábra: a 2. ábra szerinti nedves kémiai előkészítéssel nyert anyagból az összetevők visszanyerésére szolgáló negyedik feldolgozási lépés egyszerűsített vázlatos folyamatábrája, a
7. ábra: a 2. ábra szerinti nedves kémiai előkészítéssel nyert anyagból az összetevők visszanyerésére szolgáló ötödik feldolgozási lépés egyszerűsített vázlatos folyamatábrája, a
8. ábra: a 2. ábra szerinti nedves kémiai előkészítéssel nyert anyagból az összetevők visszanyerésére szolgáló hatodik feldolgozási lépés egyszerűsített vázlatos folyamatábrája, míg a
9. ábra: a 2. ábra szerinti nedves kémiai előkészítéssel együtt végrehajtható bipoláris elektrodialízis vázlatos folyamatábrája.

A találmány értelmében háztartásokból és egyéb helyekről származó elhasznált elektrokémiai telepekből, mint elemekből és akkumulátorokból álló 10 kiindulási hulladékot dolgozunk fel, amelyet először megfelelően nagy szemméretű 11 szűrőn vezetünk át abból a célból, hogy belőle a nagy higanytartalmú gombelemeket és más idegen anyagokat, tárgyakat, az újrahasznosítandó elektrokémiai telepeket, mint elemeket és akkumulátorokat tartalmazó 12 kiválasztott anyagtól leválasszuk. Ezzel a 10 kiindulási hulladékból a higany jelentős részét hordozó hulladékot eltávolítottuk, hiszen a 12 kiválasztott anyag már csak kis mennyiségben tartalmazhat higanyt.

A nagy higanytartalmú gombelemeket a kiválasztás után külön folyamatban, a higany visszanyerésére irányuló, például a jelen találmány tárgyát nem képező hatékony eljárásban alakítjuk át.

A 10 kiindulási hulladékból kapott 12 kiválasztott anyagot (1. ábra) 13 mechanikai előkészítő egységben dolgozzuk fel, mégpedig úgy, hogy először igen mély hőmérsékletre hűtjük le, és ezzel összetevőit merevvé tesszük. A lehűtéshez és merevvé tevéshez célszerűen folyékony nitrogént használunk, vagyis a 10 kiindulási hulladékot lényegében mintegy  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  és mintegy  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  közötti hőmérsékletre tudjuk lehűteni. A lehűtött 10 kiindulási hulladékot ezután felaprítjuk, például

aprítógéppel vagy ütköztetéssel, például golyósmalommal, aminek eredményeként az elektrokémiai telepek köpenyanyagát és a többi fémes összetevőt az elektrolitól, illetve az elektrokémiai aktív összetevőktől szétválasztjuk.

A 13 mechanikai előkészítő egységben a feldolgozandó anyag melegítését kerüljük. Ez a találmány szerinti eljárás minden mechanikai lépésére igaz, mivel ezzel az az előny kapcsolódik, hogy az elektrokémiai telepek és elemek elektrolitjaiból az egészségre, illetve környezetre veszélyes gázok nem tudnak elpárologni. Ennek az az alapja, hogy az igen mély hőmérsékleten a szobahőmérsékleten esetleg könnyen párologó összetevők gőznyomása igen kicsi. A 12 kiválasztott anyag hűtéséhez használt folyékony nitrogén további előnye az, hogy a feldolgozás környezetében védőgázt alkot, amely a mechanikai feldolgozás környezetre való veszélyességét csökkenti.

Az igen mély hőmérsékletekre történő lehűtéssel az a kedvező hatás ugyancsak együtt jár, hogy a hulladékba került nem teljesen kimerült telepek és elemek által egyébként előidézett reakciók nem tudnak beindulni.

A 13 mechanikai előkészítő egységből kapott tört és felaprított 12 kiválasztott anyagot ezután 14 szűrővel 15 durva frakcióra és 16 finom frakcióra osztályozzuk. A 15 durva frakció lényegében az elektrokémiai telepek és elemek köpenyanyagát tartalmazza, míg a 16 finom frakció lényegében az elektrolitok anyagából alakul ki. A 16 finom frakcióból 17 mágneses elválasztó segítségével a 14 szűrőben nem megfogott ferromágneses fémes összetevőket kiemeljük, ezzel ferromágneses anyagtól mentes 18 elektrolitot kapunk, amely szilárd halmazállapotú, és azt 19 aprítóban szemcsés anyaggá alakítjuk. A ferromágneses anyag 26 mágneses frakciót alkot, amit külön gyűjtünk össze.

A 19 aprító ennek megfelelően az elektrokémiai telepek és elemek belsejében levő anyagot, tehát a 18 elektrolitot dolgozza fel, és olyan különböző méretű hengeres törögegységeket és szűrőket tartalmaz, amelyek együttesen egy előre meghatározott szemcseeloszlású por előállítására alkalmasak. Ez a porított anyag 21 nedves kémiai előkészítőbe kerül.

A 14 szűrőből kapott 15 durva frakciót 22 mosóban tisztítjuk meg, ahol teljes mértékben sóalanított vizet használunk, és ezzel azt a 15 durva frakcióban levő hulladék összetevőikhez, mint a telepköpenyek maradékaihoz tapadt maradék elektrolitól megtisztítjuk. Ezután a mosott 15 durva frakcióból 23 szelelő osztályozóban 24 könnyű összetevőket választunk le, például műanyagot és kartonpapírt, vagyis a továbbiakban lényegében csak a 10 kiindulási hulladék fémes összetevőit vesszük tovább. Ezeket 25 mágneses elválasztóban szeparálva egyrészt a 26 mágneses frakciót kiegészítő anyagot, másrészt 27 színesfém frakciót nyerünk.

Az előbb bemutatott intézkedésekkel a feldolgozandó 10 kiindulási hulladékból önmagában véve is néhány piacképes termék nyerhető vissza.

A 19 aprító, mint említettük, a szilárd elektrolitból előre meghatározott szemcseeloszlást mutató finomszemcsés 20 porított elektrolitot állít elő, amelyet a

2. ábra szerinti elrendezésben alakítunk tovább. A 20 porított elektrolit feldolgozását a 21 nedves kémiai előkészítőben kezdjük meg, majd 28 vízdoldó egységben belőle az oldható összetevőket oldatba visszük. Célszerűen erre a célra teljes mértékben sótalanított vizet használunk. Az oldási művelet révén 29 első szuszpenziót nyerünk, amelyhez a 15 durva frakciót tisztító 22 mosóban nyert 30 mosóvizet adjuk hozzá. Ezután a 30 mosóvízzel kiegészített 29 első szuszpenziót 31 szilárd/folyékony szétválasztásnak vetjük alá, és így 32 első oldatot, továbbá 33 oldhatatlan összetevőket kapunk. A 33 oldhatatlan összetevők vízben nem oldhatók. A vizes alapú 32 első oldatot ezután 34 közbenső tartályban tartjuk, és ebben gyűjtjük össze az egyes hulladékadagokból kapott 32 első oldatokat, vagyis a koncentrációk kiegyenlítését biztosítjuk, majd a 34 közbenső tartályból 35 ammóniás kigőzöltetőoszlopba vezetjük. Ebben 36 kigőzöltetőgázt a 32 első oldattal érintkeztetünk. Így 36' ammóniás kigőzöltetőgázt kapunk, amelyet 37 ammónialeválasztóban dolgozunk fel, és belőle az ammóniát visszanyerjük. Így 36'' tiszta kigőzöltetőgázt és 38 ammónium-szulfátot kapunk, ez utóbbit tartályban gyűjtjük össze.

A 35 ammóniás kigőzöltetőoszlop kimenetén 39 oldatot kapunk, amelyből 40 szűrővel a kivált sókat elkülönítjük, és ez utóbbiakat 41' szilárd anyagáramként a 33 oldhatatlan összetevőkhöz adagoljuk. A 40 szűrő kimenetéről így 41 ammóniamentes oldatot vezethetünk tovább, amelynek pH-értékét 42 savas kezelőben célszerűen kénsav felhasználásával állítjuk be, majd 43 szűrővel a kapott folyadékot feldolgozzuk.

A 43 szűrőben a folyadékból 44 sók válnak ki, amelyeket külön összegyűjtve bipoláris elektrodialízissel vagy ehhez hasonló módszerrel dolgozunk fel.

A 43 szűrő kimenetén ammóniától és szilárd összetevőktől mentes 45 vizes oldat jelenik meg, amely kivált pH-értékre van beállítva, és így a 46 első ioncserélő műgyantában belőle szelektív módon a higany leválasztható, amely a 47 higanytartalmú műgyantában gyűlik össze. A 46 első ioncserélő műgyanta hatására 48 higanymentes oldat keletkezik, amelyet a 49 második ioncserélő műgyantán átvezetve tovább tisztítunk, és belőle egyéb kationokat választunk le. A 2. ábrán az áttekinthetőség érdekében nem mutatjuk be, hogy a 49 második ioncserélő műgyantához mosóvizet és regenerálóoldatot vezetünk, aminek eredményeként 50 sóoldatot nyerünk, és ez az ioncserélési folyamatban nem résztvevő alkálifémek halogénos sóit tartalmazza. Ezzel egyidejűleg 51 eluátumot is kapunk, amely alapvetően a nehézfémek szulfátjait viszi magával. Az 50 sóoldatot bipoláris elektrodialízis segítségével megfelelő savakra és lúgokra bontjuk fel.

Az 51 eluátumot 52 második oldathoz adagoljuk, amelyet a 33 oldhatatlan összetevőkből 55 oldóberendezésben és a 40 szűrőből 41' szilárd anyagáramként kapott szemcsés anyag hozzáadásával nyert 54 második szuszpenziót feldolgozó 53 szilárd/folyékony szétválasztó kimenetén vezetünk el.

Az 55 oldóberendezésben a 33 oldhatatlan összetevőket és a 41' szilárd anyagáramot célszerűen két lépés-

ben visszük oldatba, ehhez kénsavat használunk, és előnyösen mindkét oldási lépésben 56 gázbevezetőn át az 55 oldóberendezésbe kén-dioxidot vezetünk, hogy ezzel a mangán-dioxidot redukálós módon vigyük az oldatba.

Az 53 szilárd/folyékony szétválasztóban az 55 oldóberendezésben kapott savas kémhatású 54 második szuszpenziót folyadék és szilárd fázisra bontjuk fel, és az utóbbit 57 elvezetésen át 58 szétválasztóberendezésbe juttatjuk, amelyben belőle grafitot, kis mennyiségben egyéb alkotórészt, illetve az oldódási folyamatban nem résztvevő mangán-dioxidot nyerünk. A folyadék az 52 második oldatot alkotja, amely savas kémhatású.

Az 52 második oldatot, amihez, mint említettük az 51 eluátumot adagoljuk hozzá, először 53' higanyleválasztó egységen vezetjük át, amivel a higanyt nyerjük ki belőle, ezután 54' rézleválasztó egységgel a rézet választjuk ki a maradékból, amit 55' cinkleválasztó egységben feldolgozva a cinktől szabadítunk meg, és az így keletkezett oldatot 56' nikkell- és kadmiumleválasztó egységben megmunkálva a nikkelt és a kadmiumot kapjuk. A nehézfémek jelentős részétől így megtisztított oldatot ezután 57' mangánleválasztó egységben kezelve az 58' szétválasztóegységben a még megmaradó nehézfémionokban feldúsult oldatot és vizet, célszerűen teljesen sótalanított vizet (VE-víz) eredményező folyadékot kapunk. A teljesen sótalanított vizet a találmány szerinti eljárás különböző lépéseinél újra felhasználjuk.

Az 53' higanyleválasztó, az 54' rézleválasztó, az 55' cinkleválasztó, az 56' nikkell- és kadmiumleválasztó, az 57' mangánleválasztó és az 58' szétválasztóegység működését és az ott végrehajtott lépéseket a 3., 4., 5., 6., 7. és 8. ábra kapcsán ismertetjük.

A 3. ábra szerint a savas kémhatású 52 második oldatot és az 51 eluátumot tartalmazó keverék pH-értékét 59 lúgos vagy savas kezelőben lúggal vagy adott esetben savval beállítjuk, és ezután a keveréket 60 ioncserélős higanyleválasztóba vezetjük. Itt szelektív módon a higanyionokat összegyűjtjük, és ezzel 47' higanytartalmú műgyantát, valamint higanymentes 61 higanymentes második oldatot kapunk.

A 60 ioncserélős higanyleválasztóban a 46 első ioncserélő műgyantához hasonló összetételű és felépítésű kationcserélő műgyantát alkalmazunk, amely a higanyval szemben szelektív hatású, és miután belőle telített 47' higanytartalmú műgyanta keletkezik, azt regenerálhatjuk. Mind a 47, mind a 47' higanytartalmú műgyanta regenerálását ismert módon hajthatjuk végre, illetve azt termikus módon feldolgozhatjuk.

A savas kémhatású 61 higanymentes második oldatot a 4. ábra szerint 62 ioncserélős rézleválasztóba juttatjuk, amelyben rézionokkal szemben szelektív műgyantát rendezünk el. Ennek a műgyantának a regenerálása során viszonylag nagy koncentrációjú 63 rézszulfátban feldúsult eluátum keletkezik, amelyből 64 elektrolizálóegységben réz nyerhető ki. A 64 elektrolizálóegységben savas kémhatású 65 réz-szulfátban szegény oldat keletkezik, amelyet 66 dializálóegységben és ennek kiömléséhez csatlakozó 67 fordított ozmózis egységben dolgozunk fel, benne a réz-szulfát koncentrációját megnö-

veljük, és így 68 réz-szulfát-tartalmú oldatot kapunk, amelyet a 64 elektrolizálóegységben újból feldolgozhatunk, mégpedig célszerűen úgy, hogy feldolgozás előtt a 63 réz-szulfátban feldúsult eluátumhoz adagoljuk.

A 64 elektrolizálóegység, a 66 dializálóegység és a 67 fordított ozmózis egység rendszeréhez a 66 dializálóegységen keresztül teljesen sótalanított vizet adagolunk. A rendszer működésének eredményeként a 64 elektrolizálóegységben az elektrolitikusan leválasztott rézen kívül 69 kénsavas diffúziós termék, míg a 67 fordított ozmózis egységben 70 ozmózissal kapott víz keletkezik. Mind a 69 kénsavas diffúziós termék, mind pedig a 70 ozmózissal kapott víz a találmány szerinti eljárás néhány lépésében a következőkben leírt módon felhasználható.

A 62 ioncserélős rézleválasztót 71 oldat hagyja el, amely lényegében higanytól és réztől mentes. Ezt a 71 oldatot az 5. ábrán látható folyamatábrával jellemzett elrendezésben további, immár a cink kiválasztását eredményező feldolgozásnak vetjük alá.

Először a 71 oldat pH-értékét 72 savas kezelőben a további lépésekhez szükséges értékre állítjuk be, mégpedig sav segítségével. Az így kapott anyagot 73 szűrőn átvezetve belőle a sókat kiválasztjuk, amelyeket bipolaris elektrodialízissal szükség szerint feldolgozunk. A kapott folyadékot 74 folyékony/folyékony extrahálóegységbe vezetjük, ahol megfelelő szelektív fázist tartalmazó szerves 75 extrahálóközeggel többfokozatú, előnyösen háromszintű keverőegységgel homogenizáljuk. Így a kevert oldatból a cinkionokat extraháljuk és a kimeneten 76 oldatot kapunk, amelyet nikkellel és kadmium leválasztására alkalmas lépéseket végrehajtó egységbe továbbítunk.

A 74 folyékony/folyékony extrahálóegységben 77 cinkben feldúsult oldat is keletkezik, amelyet 78 újból extrahálóegységben 79' beömlésen bevezetett savval, célszerűen kénsavval kezelünk, és így a cinkionokat tartalmazó savas kémhatású 79 oldatot állítunk elő. Ezt az oldatot 80 szűrőbe juttatjuk, ahol belőle 81 sókat választunk le, és a folyékony frakciót a 74 folyékony/folyékony extrahálóegységbe vezetjük, hogy onnan a még megmaradt cinkionokat kiválasszuk. A 79 oldatot 82 szerves maradványt leválasztó egységben a 75 extrahálóközeg maradványaitól megszabadítjuk, és ennek során 83 aktív szenet nyerünk, amelyet a rendszerből kiszállítunk. A folyékony fázist 84 dializálóegységen és 85 elektrolizálóegységen vezetjük át.

A 84 dializálóegység működése során, amihez 86 sótalanított vizet vezetünk be és ennek hatására 87 kénsavas diffúziós termék alakul ki, kívánt pH-értéket mutató, elektrolízishez előkészített 88 elektrolizálható oldatot kapunk.

A 85 elektrolizálóegység a 88 elektrolizálható oldatból a cinket leválasztja, és így olyan 89 oldat keletkezik, amely cinkionokat csak kis mennyiségben tartalmaz. Ezt 90 dializálóegységgel és 91 fordított ozmózis egységgel feldolgozva a cinkionokban feldúsult oldatot kapunk, amelyet a 88 elektrolizálható oldathoz keverünk, és így a 84 dializálóegységben, valamint a 85 elektrolizálóegységben újból feldolgozzuk.

A 85 elektrolizálóegység, a 90 dializálóegység és a 91 fordított ozmózis egység olyan rendszert képez, amelynek üzemfeltételeit megfelelően beállítva a dialízis és a fordított ozmózis az elektrolízishez optimális feltételeket képes teremteni, vagyis a 85 elektrolizálóegységben a 90 dializálóegységben és a 91 fordított ozmózis egységben előállított anyagból a cink hatékonyan leválasztható. A 90 dializálóegység másik kimenetén 92 kénsavas diffúziós termék keletkezik, míg a 91 fordított ozmózis egység kimenetén 93 ozmózisból származó vizet kapunk. A 84 dializálóegység 87 kénsavas diffúziós terméket ad le, és ezek az említett folyadékok szükség szerinti előkészítés után a találmány szerinti folyamat egyes lépéseihez értelemszerűen visszavezethetők.

A 85 elektrolizálóegység igen nagy tisztaságú, nagy piaci értékű cinket állít elő.

A 6. ábra azt mutatja be, hogy az immár higanytól, réztől és cinktől lényegében mentes 76 oldatot hogyan dolgozzuk fel. A feldolgozás első lépésében a 76 oldat pH-értékét 94 savas kezelőben szükség szerinti mennyiségű sóval beállítjuk, majd 95 szűrőben az oldatból a sókat kiválasztjuk és a kapott folyadékot 96 harmadik ioncserélő műgyantán átvezetve a nikkeltől és kadmiumtól mentesítjük. A 96 harmadik ioncserélő műgyantába vezetett 97 oldat ezután 98 szűrőn halad át, ahol a belőle kivált sókat leválasztjuk, majd a folyadékot 99 negyedik ioncserélő műgyantával dolgozzuk fel, és így a nikkellel és kadmium maradékát szintén leválasztjuk. A 96 harmadik és a 99 negyedik ioncserélő műgyanta összetételét és a feldolgozási folyamatot úgy választjuk meg, hogy az nagy hatékonysággal nikkellel és kadmiummal szemben hatékony módon legyen megvalósítható. Az ioncserélés folyamatának eredményeként nikkellel- és kadmiumionokkal telített műgyantát savval regeneráljuk, és így 100 kadmiumban és 101 nikkellel feldúsult eluátumot állítunk elő, amelyeket rendre 102 és 102' dializálóegységben, 103 és 103' elektrolizálóegységben, valamint 104 és 104' fordított ozmózis egységben dolgozunk fel, ahol az egyik sorban kadmiumot, a másik sorban nikkelt kapunk. A 102 és 102' dializálóegységek kimenetén kénsavas diffúziós oldat keletkezik, míg a 104 és 104' fordított ozmózis egységekkel ozmózis vizet kapunk, ahol mind a diffúziós oldat, mind az ozmózis vizet a találmány szerinti eljárás egyes lépéseiben értelemszerűen felhasználható.

A 102 és 102' dializálóegységből, 103 és 103' elektrolizálóegységből, valamint 104 és 104' fordított ozmózis egységből álló elektrolitikus kör ennek megfelelően 105 első leválasztófokozatot alkot, és hasonló módon felépített 105' második leválasztófokozatot is alkalmazunk, hogy a nikkelt és a kadmiumot a feldolgozandó eluátumokból kinyerjük. Ennek megfelelően az 56' nikkellel- és kadmiumleválasztó egység olyan többfokozatú ioncserélős feldolgozórendszert képez, amelyben a nikkellel és a kadmium a bevezetett oldatokból kinyerhető, és itt azonos felépítésű, 96 harmadik, illetve 99 negyedik ioncserélő műgyantát tartalmazó részegységet, valamint 105 első, illetve 105' második leválasztófokozatot alkalmazunk.

Az 56' nikkel- és kadmiumleválasztó egységből kapott, immár higanytól, réztől, cinktől, nikkeltől és kadmiumtól lényegében megszabadított 106 oldatot a 7. ábra szerinti elrendezésben dolgozzuk fel, ahol a feldolgozás első lépésében 107 savas vagy lúgos kezelőben a 106 oldat pH-értékét savval és/vagy lúggal beállítjuk, a kapott anyagot 108 elektrolizálóegységbe vezetjük és ott belőle a mangán-dioxidot leválasztjuk. A 108 elektrolizálóegységben a megmunkálási folyamat feltételeit megfelelően beállítva igen jó minőségű barnakövet ( $MnO_2$ ) állíthatunk elő. Erre a minőségre különösen a 108 elektrolizálóegységbe vezetett 106 oldat pH-értéke van befolyással, például 1,5 pH-val jellemzett 106 oldat esetén az elektrolízishez mintegy 75 °C és mintegy 90 °C közötti technológiai hőmérsékletet kell beállítani.

A 108 elektrolizálóegység kimenetén olyan 109 oldatot kapunk, amelyben mangán-dioxid, higany, réz, nikkel és kadmium lényegében nincs jelen. Ezt a sók maradványainak feldolgozása érdekében 58' szétválasztóegységbe vezetjük, amelynek részleteit a 8. ábra mutatja.

Mivel a 109 oldalon a sómaradványok koncentrációja általában igen alacsony, ezt a 109 oldatot először 110 dializálóegységbe vezetjük, ahol koncentrációját megnöveljük, az így kapott oldat pH-értékét 111 savas vagy lúgos kezelőben sav vagy lúg felhasználásával beállítjuk, majd belőle 112 sótalánítóegységben egyrészt 115 sótalánított vizet, másrészt 113 regenerálóoldatot állítunk elő. A 112 sótalánítóegység kétfokozatú, az első fokozatban kationcserélő műgyantával a 109 oldatban maradt nehézfémionokat kötjük meg, míg második fokozatban elektrodialízissel, bipoláris membránok felhasználásával a visszamaradó alkálifémsókat megfelelő savakká és lúgokká bontjuk fel. A 112 sótalánítóegységet elhagyó 113 regenerálóoldat a kationcserélő műgyanta regenerálására szolgál, amelyben egyebek között a vas, az alumínium, a kalcium és a magnézium ionjait gyűjtjük össze. A 112 sótalánítóegységben ezzel savas és lúgos folyadékot is nyerünk, amelyeket a találmány szerinti eljárás megfelelő lépéseiben újrahasznosíthatunk. A 112 sótalánítóegységbe a 111 savas vagy lúgos kezelőből kapott 109' megnövelt koncentrációjú oldatot és 114 ozmózisból származó vizet vezetünk, végeredményben 115 sótalánított vizet eredményez, amely szintén a találmány szerinti eljárás egyes lépésdöiben értelemszerűen hasznosítható.

A 9. ábra 120 bipoláris elektrodializálóegység részleteit mutatja, amely bipoláris membránokkal dolgozik, és segítségével 121'' beömlésen át az egyes szűrési lépésekből nyert sókat, továbbá a 49 második ioncserélő műgyantát (2. ábra) elhagyó sóoldatot, valamint az ammónia leválasztása után kapott ammónium-szulfátot dolgozzuk fel. Ezeket a sókat megfelelő savakká és lúgokká bontjuk fel. Az egyes anyagokat 121, 122, 123, 124 és 125 közbenső tartályokban tartjuk, és azokból megfelelő időközönként 121', 122', 123', 124', 125' koncentráló- vagy hígítóegységen át a szükséges mennyiségeket elvezetjük. Az így kapott anyagokat, tehát a kénsavat, a sósavat, a nátrium-hidroxidot, az am-

móniát és a kálium-hidroxidot a találmány szerinti eljárás egyes lépéseiben értelemszerűen hasznosíthatjuk, illetve ezek tisztaságukra tekintettel kereskedelmi forgalomban is értékesíthetők.

5 A dialízises lépésekben általában kénsavas diffúz termék keletkezik, amelyeket összegyűjtve 126 beömlésen keresztül közvetlenül a 121 közbenső tartályba vezetünk.

10 A 120 bipoláris elektrodializálóegység segítségével a találmány szerinti eljárásnál lehetővé válik a pH-értékek beállításához szükséges savak és lúgok előállítására, továbbá a sókkal terhelt vizekből a tiszta víz visszanyerése.

15

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás nyersanyagok visszanyerésére válogatott hulladékból, különösen elhasznált elektrokémiai telepekből és akkumulátorokból, amikor is kiindulási hulladékot (10) mechanikailag feldolgozzuk és legalább egy durva frakcióra (15) és legalább egy finom frakcióra (16) osztályozzuk, amelyeket egymástól függetlenül dolgozzuk fel, *azzal jellemezve*, hogy a finom frakcióból (16) visszanyerni kívánt anyagokat nedves kémiai előkészítőben (21) lépésenként első és második oldószerrel oldatba visszük, és ezután az első és második oldószerrel kapott oldatokból egymást követően visszanyerjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiindulási hulladékból (10) az idegennek számító anyagokat kiválasztjuk, és az így nyert kiválasztott anyagot (12) további feldolgozás előtt merevvé tesszük, amit célszerűen hűtéssel hajtunk végre.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiválasztott anyagot (12) további feldolgozás előtt célszerűen folyékony nitrogénbe való merítéssel lehűtjük, és ezzel merevvé tesszük.

4. A 2. vagy 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiválasztott anyagot (12) -100 °C és -200 °C közötti hőmérsékletre lehűtve tesszük merevvé.

5. A 2-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiválasztott anyagot (12) merevvé tevés után mechanikusan, célszerűen aprítógéppel és/vagy ütköztetéssel felaprítjuk.

6. A 2-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiválasztott anyagot (12) merevvé tevés után alacsony hőmérsékleten felaprítjuk.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kiválasztott anyagot (12) szűrővel (14) osztályozzuk a legalább egy, durva frakcióra (15) és a legalább egy, finom frakcióra (16).

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az osztályozással kapott legalább egy durva frakciót (15) és legalább egy finom frakciót (16) vízzel, előnyösen teljes mértékben sótalánított vízzel mosóban (22) átmoszuk.

9. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az osztályozással kapott legalább egy durva frakciót (15) adott esetben vízzel átmoszuk,

és belőle a könnyű összetevőket (24), különösen kartonpapírt és műanyagot szelelő osztályozóval (23) kiválasztjuk.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az osztályozással kapott legalább egy durva frakciót (15) a könnyű összetevők (24) eltávolítása után mágneses elválasztóban (25) mágneses frakcióra (26) és színesfém frakcióra (27) választjuk szét.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az osztályozással kapott legalább egy finom frakciót (16) a nedves kémiai előkészítőben (21) végzett megmunkálás előtt mágneses elválasztóba (17) vezetjük, és belőle a mágneses anyagokat leválasztjuk.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a mágneses anyagok leválasztása után a legalább egy, finom frakció (16) maradékát, különösen elektrokémiai telepekből és akkumulátorokból származó elektrolitot (18) aprítóval (19) előre meghatározott eloszlású szemcsenagysággal jellemzett porított elektrolittá (20) alakítjuk át.

13. Az 1–12. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a legalább egy, finom frakcióból (16) kapott porított elektrolitot (20) első oldószerezrel, célszerűen teljesen sótalánított vízzel első szuszpenzióvá (29) alakítjuk, amely első oldatból (32) és vízben, illetve az első oldatban (32) oldhatatlan összetevőket (33) tartalmaz, amelyhez adott esetben a legalább egy, durva frakció (15) mosóban (22) végzett mosásakor kapott mosóvizet (30) hozzáadjuk, ezt követően az első oldatból (32) az első szuszpenzió (29) oldhatatlan összetevőit célszerűen szilárd/folyékony szétválasztással (31) leválasztjuk, az első oldatból (32) leválasztott oldhatatlan összetevőket (33) második oldószerezrel, előnyösen savval, adott esetben hígított kénsavval keverjük össze, ezzel második oldatból (52) és a második oldószerezben nem oldódó összetevőkből (57') álló második szuszpenziót (54) képezünk, ahol a nem oldódó összetevőket (57') a második szuszpenzióból (54) előnyösen szilárd/folyékony szétválasztóval (53) leválasztjuk, és az első és második oldatot (32, 52) egymástól elkülönítve feldolgozva a bennük oldott visszanyerendő összetevőket szeparáljuk.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy második oldószerezként hígított kénsavat használunk, amelyhez kén-dioxidot ( $\text{SO}_2$ ) adagolunk és ezzel a magnézium-dioxidot ( $\text{MnO}_2$ ) oldatba visszük.

15. A 13. vagy 14. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az első oldatot (32) célszerűen első ioncserélő műgyantán (46) keresztül és a második oldatot (52) higanyleválasztó egységbe (53') vezetjük, az utóbbi kiömlésén kapott anyagból ioncserélős higanyleválasztóval (60) a higanyionokat leválasztjuk, és az ezután, mind az első, mind a második oldatból (32, 52) létrejött oldatból legalább egy további lépésben, célszerűen második ioncserélő műgyantán (49), ioncserélős rézleválasztón (62), valamint harmadik és negyedik ioncserélő műgyantán (96, 99) való átvezetéssel legalább egy nehézfémet ionjait leválasztjuk.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ioncserélős higanyleválasztóba való bevezetés előtt az első és/vagy második oldat (32, 52) pH-értékét beállítjuk.

5 17. A 13–15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az első oldatot (32) az első szuszpenzióból (29) való leválasztás után, célszerűen közbenső tartályban (34) pihentetjük.

10 18. A 15–17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az első oldatot (32) ammóniás kigőzölgötgetőoszlopon (35) vezetjük át, belőle a sókat, és adott esetben az ammóniát ( $\text{NH}_3$ ) leválasztjuk, majd a leválasztott sókat szűrjük, és az első szuszpenzióból (29) leválasztott oldhatatlan összetevőkhöz (33) adagoljuk.

15 19. A 16–18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az első oldat (32) pH-értékét savas kezelőben (42) beállítjuk, belőle a sókat (44) szűrővel (43) kiválasztjuk, a kiválasztott sókat (44) bontóberendezésben, célszerűen bipoláris elektrodializálóegységben (120) kezeljük, és így a sókat (44) egymáshoz tartozó savakká és lúgokká bontjuk fel.

20 20. A 15–18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az első oldatból (32) az ioncserélő higanyleválasztóban (60) való megmunkálás után kapott folyadékot a második ioncserélő műgyantán (49) a benne maradt katódoktól megtisztítjuk, amikor is a nem ioncserélő alkálifémek klórt tartalmazó sóit a nehézfémelek szulfátjaitól elválasztjuk, és a klórt tartalmazó sókból álló sóoldatot (50) bontóberendezésbe, célszerűen bipoláris elektrodializálóegységbe (120) vezetjük, míg a nehézfémelek szulfátjait a második oldatba (52) visszük.

30 21. A 15–20. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a második oldatból (52) az ioncserélő higanyleválasztóban (60) való megmunkálás után kapott folyadékból több lépésben egymás után, célszerűen rézleválasztó egységen (54'), cinkleválasztó egységen (55'), nikkell- és kadmiumleválasztó egységen (56') és a nem oldódó összetevők (57') közül mangánt leválasztó egységen átvezetve több nehézfémet ionjait kinyerjük, és a maradék oldatot (109) sótalánítóegységben (112) teljes mértékben sótalánítjuk.

35 22. A 15–21. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a második oldatból (52) a higanyionok kiválasztása után kapott folyadékból a réz-, a cink-, a nikkell-, a kadmiumionokat és a mangánt leválasztjuk, és minden leválasztási lépés előtt a kezelendő folyadék pH-értékét savas kezelőben (72, 94), illetve savas vagy lúgos kezelőben (107, 111) sav, illetve lúg hozzáadásával beállítjuk.

40 23. A 22. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a savas kezelővel (72, 94) beállított pH-értékű folyadékot adott esetben szűrőn (73, 95) vezetjük át, és a pH-érték beállításával keletkező sókat bontóberendezésben, például bipoláris elektrodializálóegységben (120) felbontjuk.

45 24. A 15–23. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a második oldatból (52) a higanyionok kiválasztása után kapott folyadékból a réz-

ionokat, a cinkionokat, a nikkelt- és a kadmiumionokat leválasztjuk, és az így keletkezett rézszulfátban feldúsult eluátumot (63), cinkben feldúsult oldatot (77), kadmiumban feldúsult eluátumot (100) és nikkeltben feldúsult eluátumot (101) elektrolizálóegységen (64, 85, 103, 103') vezetjük át, amivel a megfelelő nehézfémeket kinyerjük.

25. A 15–24. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a második oldatból (52) a higanyionok kiválasztása után kapott folyadékból a rézionokat, illetve a nikkelt- és a kadmiumionokat szelektív kationcseréléssel, célszerűen az ioncserélős rézleválasztóban (62), valamint a harmadik és a negyedik ioncserélő műgyantával (96, 99) leválasztjuk, és így a rézszulfátban feldúsult eluátumot (63), a kadmiumban feldúsult eluátumot (100) és a nikkeltben feldúsult eluátumot (101) nyerjük.

26. A 24. vagy 25. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a második oldatból (52) a higanyionok kiválasztása után kapott folyadékból a nikkelt- és a kadmiumionokat a harmadik és negyedik ioncserélő műgyantával (96, 99) úgy választjuk le, hogy a harmadik ioncserélő műgyanta (96) kimenetén kapott oldatot (97) a negyedik ioncserélő műgyantába (99) való vezetés előtt szűrőn (98) vezetjük át, és ezzel az oldatból a sókat leválasztjuk.

27. A 24. vagy 25. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a második oldatból (52) a higanyionok és a rézionok kiválasztása után kapott folyadékot előnyösen többfokozatú folyékony/folyékony extrahálóegységen (74) vezetjük át, és ezzel a cinkionokat oldatba visszük, amivel cinkben feldúsult oldatot (77) nyerünk.

28. A 27. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a folyékony/folyékony extrahálóegységből (74) kapott cinkben feldúsult oldatot (77) újbóli extrahálóegységbe (78) vezetjük, és ezzel a cinkionokat tartalmazó savas kémhatású oldatot (79) állítunk elő, amelyet szerves maradványt leválasztó egységen (82) átvezetve a folyékony/folyékony extrahálóegységben (74) alkalma-

zott extrahálóközeg (75) szerves maradványait kiválasztjuk, és a folyadék pH-értékét beállítva elektrolizálóegység (85) dializálóegységbe (84) vezetjük.

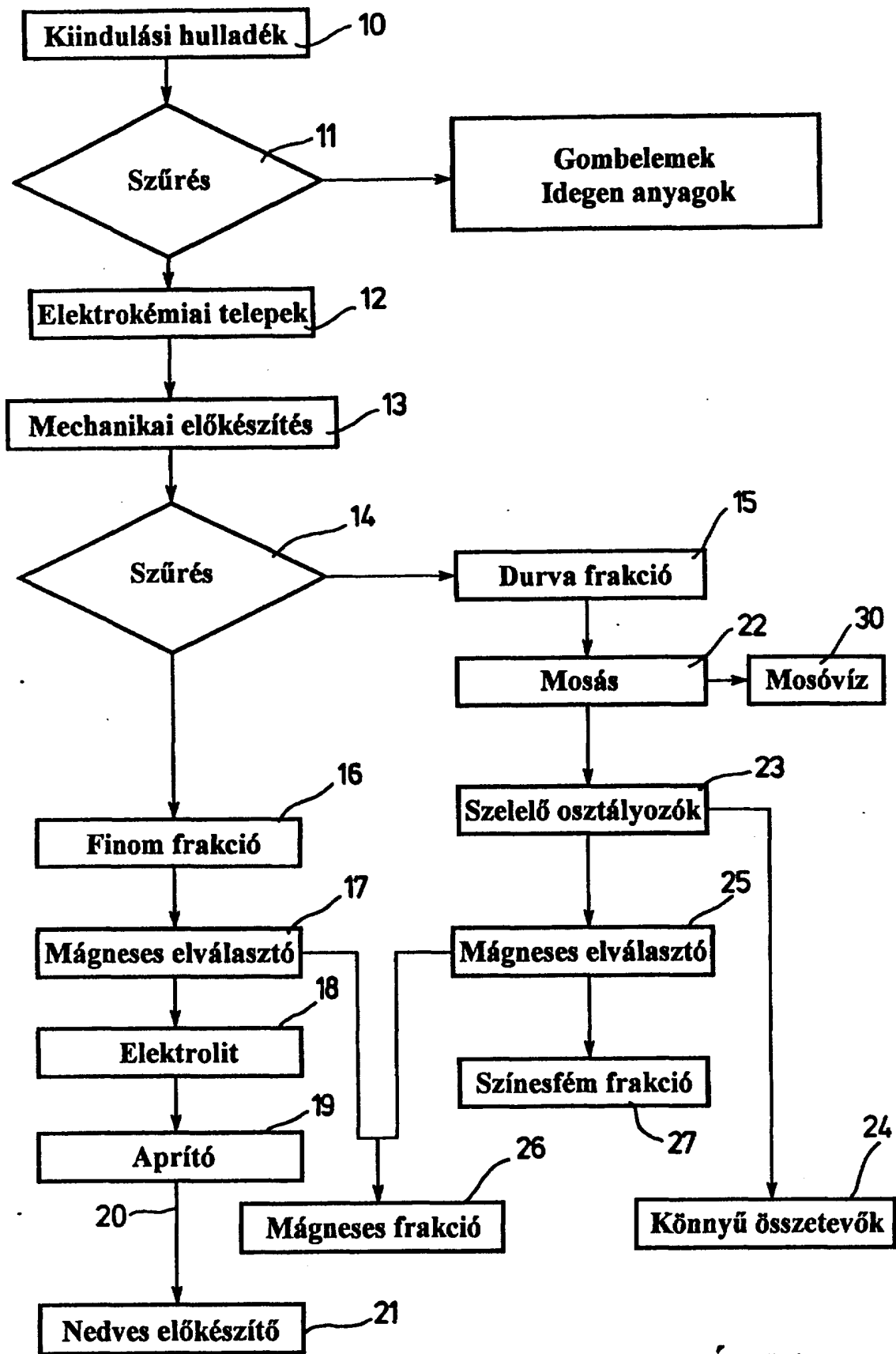
29. A 24–28. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az elektrolizálóegységeket (64, 85, 103, 103') elhagyó és az adott nehézfémionokat csökkentett koncentrációban tartalmazó oldatok koncentrációját dializálóegységben (66, 90) és/vagy fordított ozmózis egységben (67, 91, 104, 104') megnöveljük, és a rézszulfátban feldúsult eluátumhoz (63), a réz-szulfát-tartalmú oldathoz, a kadmiumban és a nikkeltben feldúsult eluátumhoz (100, 101) adagolva az elektrolizálóegységekbe (64, 85, 103, 103') visszavezetjük.

30. A 21–29. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a higany-, réz-, cink-, nikkelt- és kadmiumionoktól mentes oldatot (106) mangándioxid ( $MnO_2$ ) leválasztására elektrolizálóegységbe (108) vezetjük.

31. A 21–30. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a higanytól és egyes nehézfémionoktól, valamint mangándioxidtól ( $MnO_2$ ) mentes oldat (109) koncentrációját célszerűen dializálóegységben (110) megnöveljük, ezután savas vagy lúgos kezelővel (111) a megnövelt koncentrációjú oldat (109') pH-értékét beállítjuk, és célszerűen kétfokozatú sótalánítóegységben (112) sótartalmát teljes mértékben eltávolítjuk.

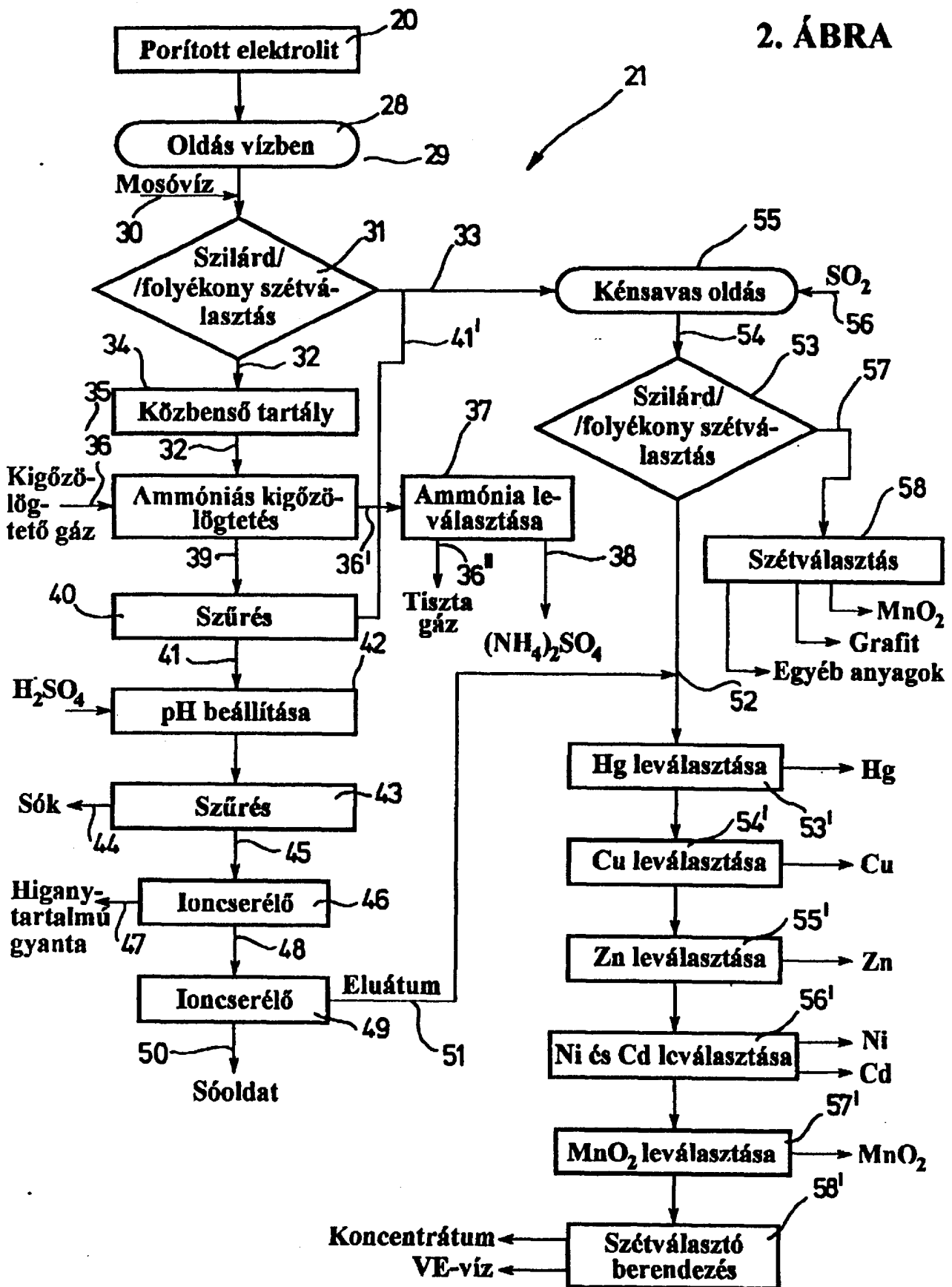
32. A 31. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a sótalánítóegységben (112) az oldatban maradt nehézfémionokat ioncserélő műgyantás kezeléssel leválasztjuk, majd bipoláris membránnal végzett elektrodialízissal a visszamaradó alkálifémsókat megfelelő savakra és lúgokra bontjuk fel.

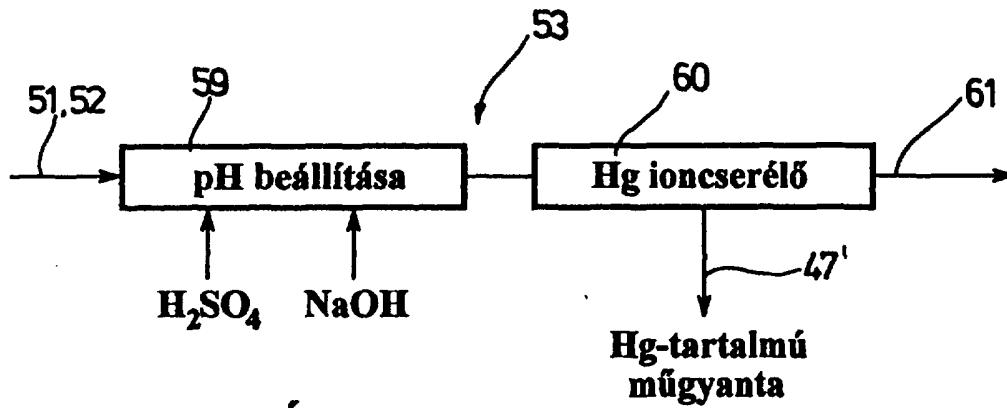
33. A 21–32. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a higany eltávolítása után maradt higanymentes második oldatból (61) a mangándioxid ( $MnO_2$ ) visszanyerése előtt a visszanyerhető nehézfémeket leválasztjuk, amikor is először a rézet, aztán a cinket, majd a nikkelt és a kadmiumot nyerjük ki.



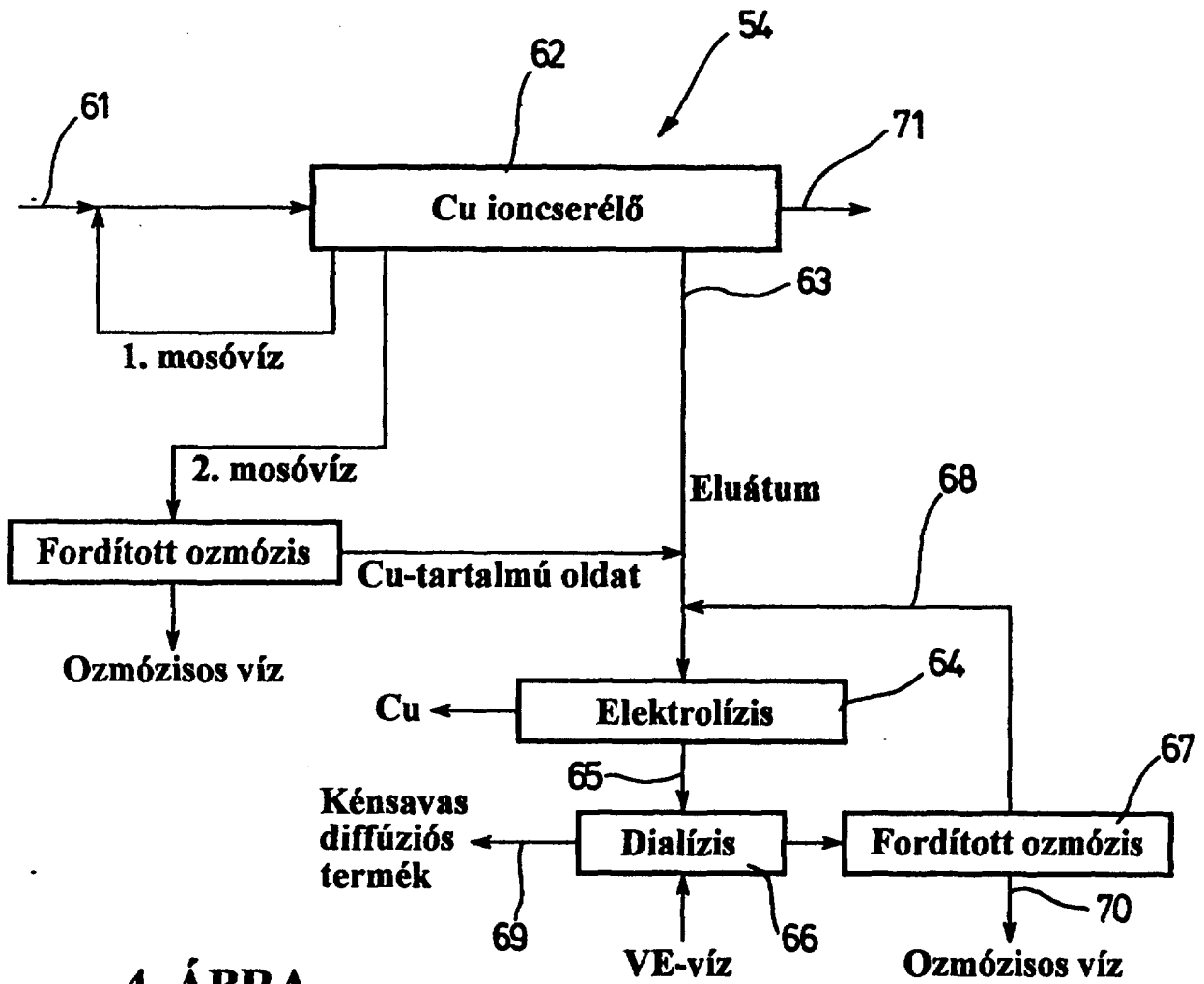
1. ÁBRA

2. ÁBRA

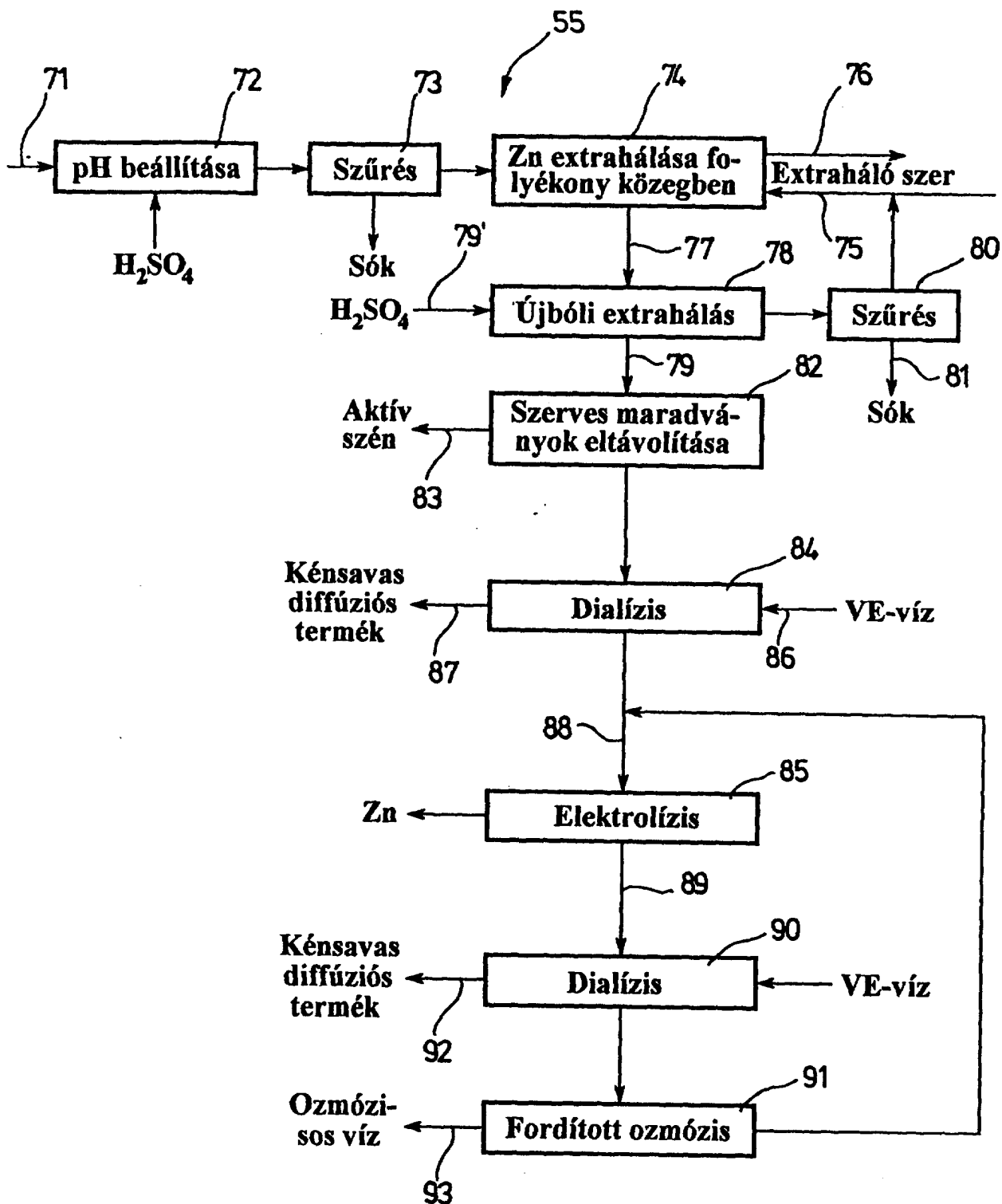




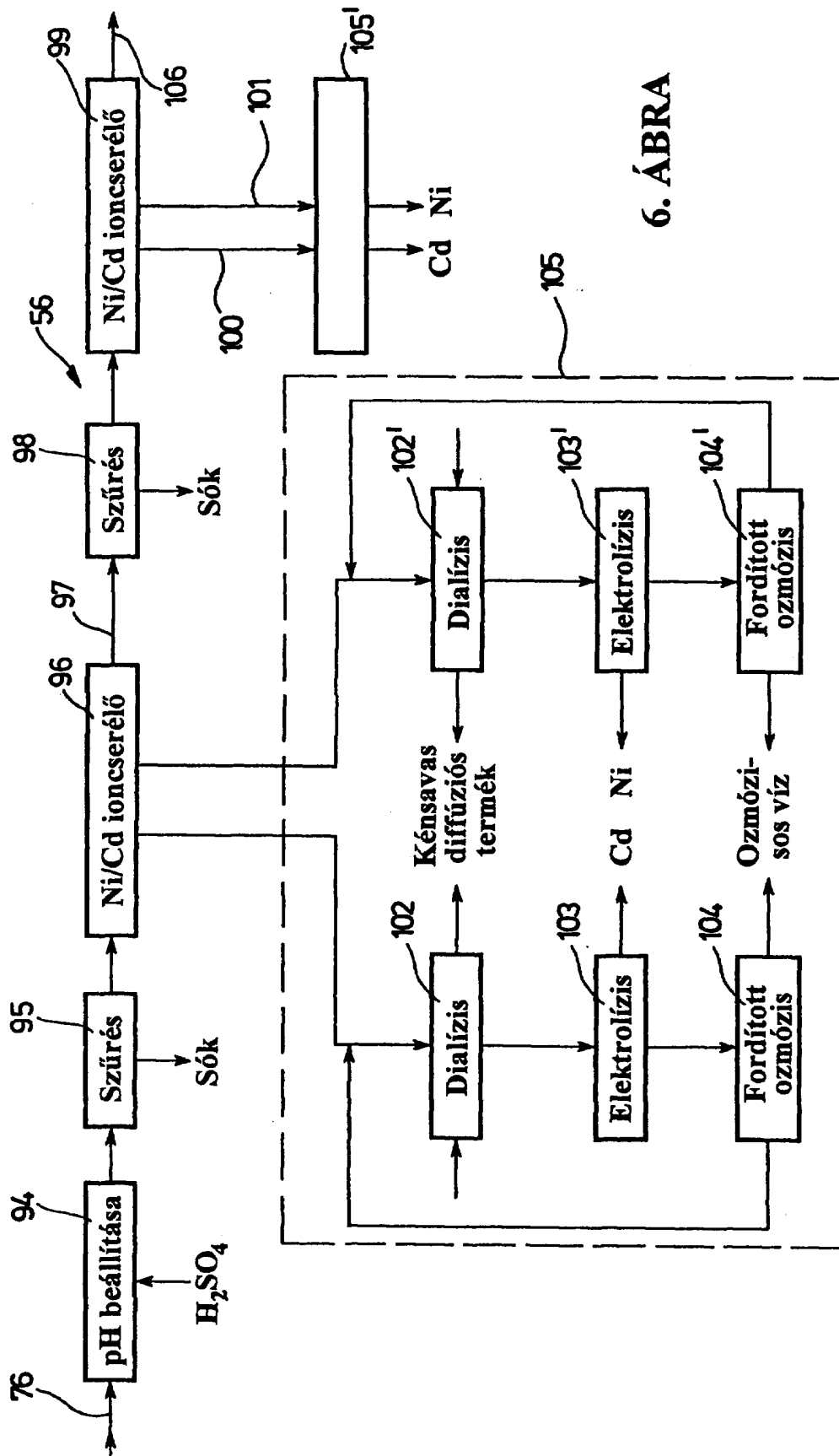
3. ÁBRA



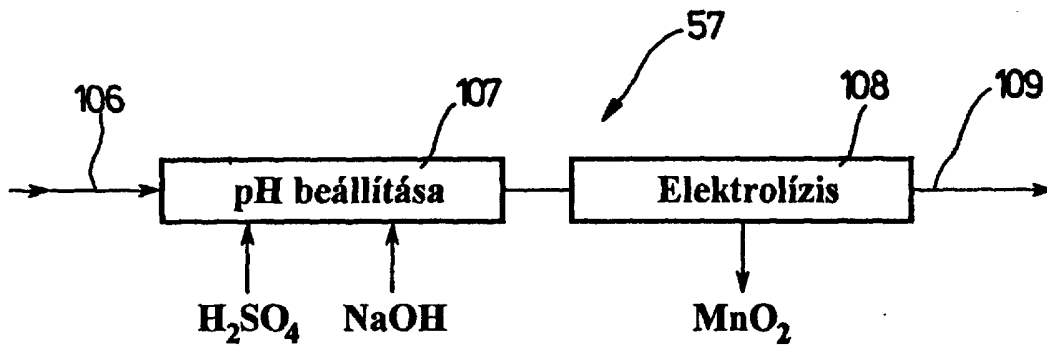
4. ÁBRA



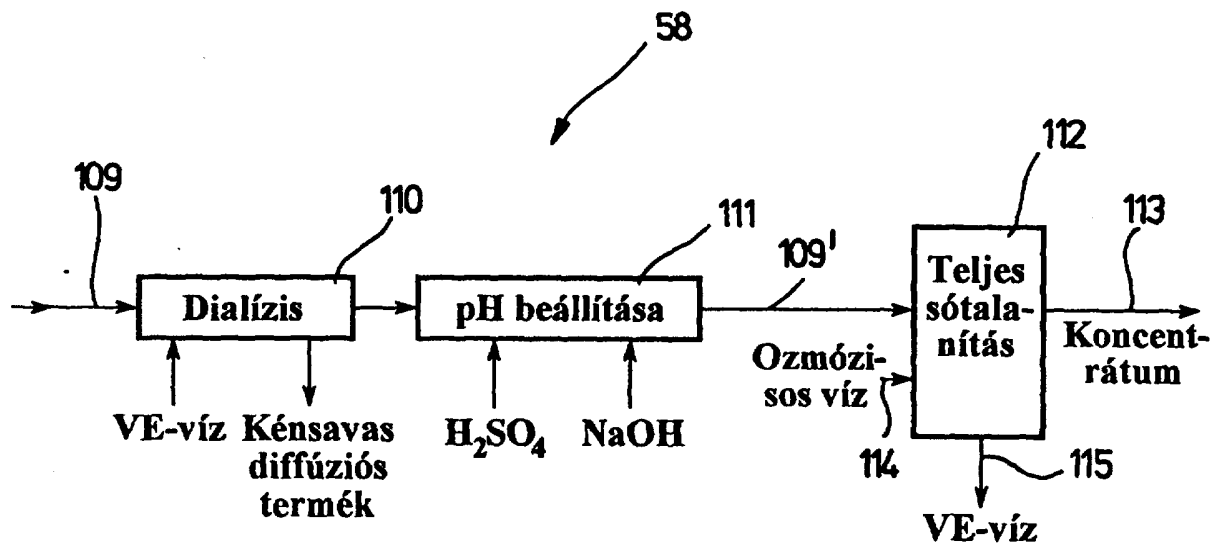
5. ÁBRA



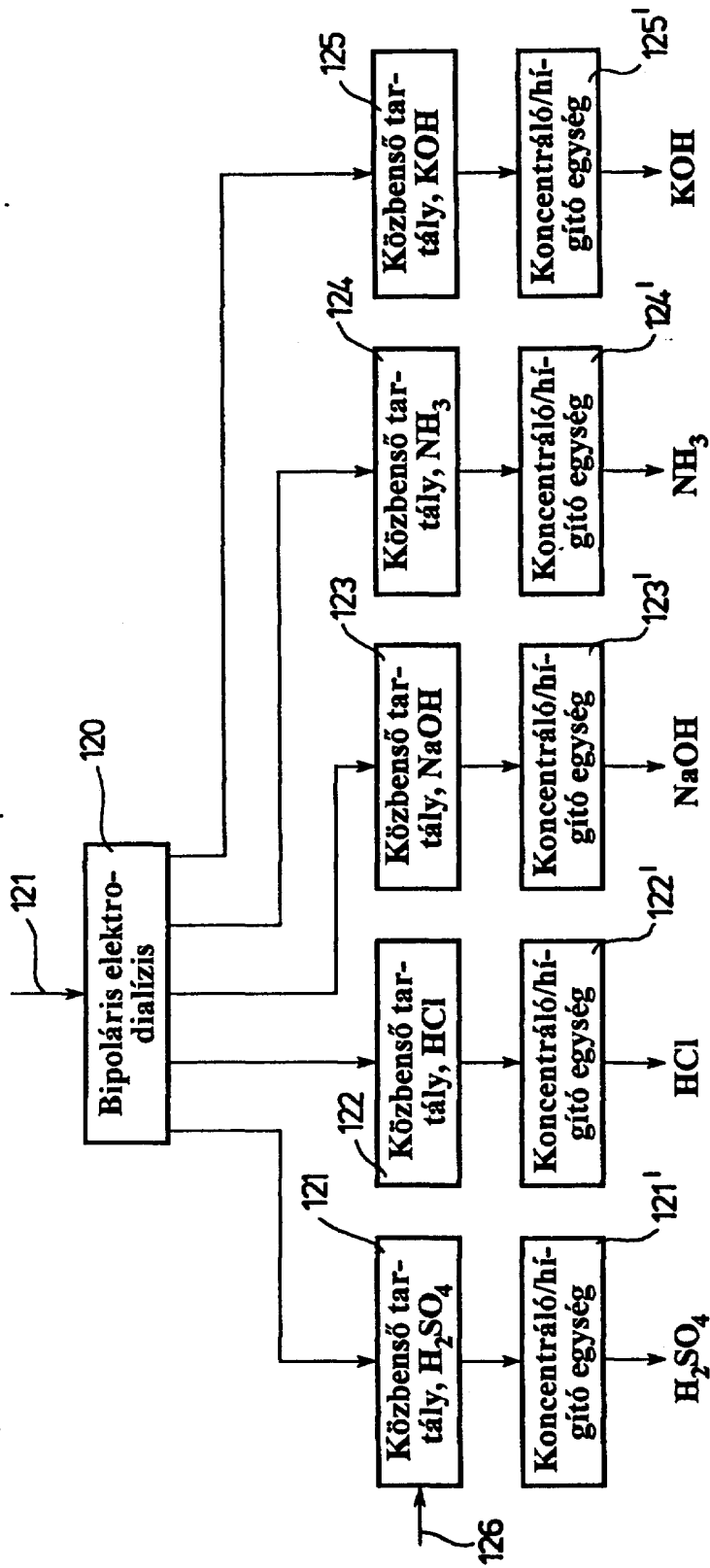
6. ÁBRA



7. ÁBRA



8. ÁBRA



9. ÁBRA