

## MOŽNOSTI HYDROMETALURGICKÉHO SPRACOVANIA Zn BATÉRIÍ

*Tomáš Vindt<sup>1)</sup>, Martina Laubertová<sup>1)</sup>, Tomáš Havlík<sup>1)</sup>*

*<sup>1)</sup>Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko*

### Abstrakt

Cieľom práce je charakterizovať použité prenosné batérie s obsahom Zn, ich zloženie a princíp fungovania a definovať základné pojmy súvisiace s nakladaním s týmito použitými prenosnými batériami. Zámerom práce je taktiež popísať základné zloženie aktívnej hmoty batérií s obsahom Zn a zosumarizovať dostupné výsledky v oblasti laboratórneho výskumu hydrometalurgického spracovania týchto batérií.

**Kľúčové slová:** použité prenosné batérie, zinok-uhlíkové batérie, alkalické batérie, aktívna hmota, hydrometalurgické procesy, recyklácia

### 1 Úvod

Na Slovensku tvorí komunálny odpad približne jednu desatinu z celkového množstva vznikajúcich odpadov. Typické materiálové zloženie komunálneho odpadu v SR je nasledovné: 38 % bioodpad, 30 % zvyškový odpad, 13 % papier a lepenka, 8 % sklo, 7 % plasty, 3 % železné kovy, 1 % nebezpečný odpad. Nebezpečné zložky, ktoré majú svoje zastúpenie v komunálnom odpade je nutné identifikovať a zachytávať a to jednak z dôvodu ochrany zdravia obyvateľstva ako aj kvôli existencii cenných materiálov, ktoré tieto nebezpečné zložky môžu obsahovať. Medzi takéto nebezpečné zložky komunálneho odpadu patria aj niektoré typy batérií a akumulátorov. Prenosné batérie a akumulátory sa stali neodmysliteľnou súčasťou každodenného života. Stretávame sa s nimi v množstve elektrických a elektronických zariadení. V závislosti od zvýšeného používania týchto zariadení, dochádza tiež k neustálemu zvyšovaniu dopytu po prenosných batériách a akumulátoroch. Použité prenosné batérie a akumulátory sa po skončení svojej životnosti stávajú environmentálnym problémom, hlavne kvôli obsahu ťažkých kovov a preto nesmú končiť na skládkach odpadov. Naopak v dnešnej dobe, kedy dochádza k prudkému znižovaniu zásob nerastných surovín kovov sa tak stávajú cennou druhotnou surovinou. Podľa chemického zloženia možno prenosné batérie a akumulátory rozdeliť na zinkové, niklové, lítiové, teda podľa základného kovu ktorý obsahujú. Najväčšie zastúpenie až 95 % tvoria práve použité prenosné batérie na báze Zn a to konkrétne zinok-uhlíkové a alkalické batérie. Negatívnym faktorom ktorý ovplyvňuje samotné spracovanie požitých prenosných batérií na báze Zn je efektivita zberu týchto batérií. Hoci sa na trh EÚ uvádza ročne okolo 240 000 ton zinkových batérií ich vyzbierané množstvo ani zďaleka nedosahuje také vysoké číslo. Prenosné batérie na báze Zn obsahujú kovy v značne vysokých koncentráciách. Napríklad zastúpenie zinku v rude je menej ako 10 %, kým obsah zinku v zinok-uhlíkových a alkalických batériách sa pohybuje približne v rozmedzí 15-20 %. To iba potvrdzuje oprávnenosť recyklácie týchto batérií za účelom získavania zinku. Na získavanie zinku z použitých prenosných Zn batérií existuje niekoľko metód, či už fyzikálnych, pyrometalurgických, hydrometalurgických, alebo ich kombinácií. Pre úspešnú recykláciu sa použité prenosné zinkové batérie musia väčšinou podrobiť mechanickej úprave za účelom uvoľnenia a oddelenia aktívnej hmoty (prášku) od ostatných komponentov, ktorá obsahuje už spomínané zvýšené množstvo Zn. Hlavne v hydrometalurgii je veľmi dôležitý tento krok mechanickej úpravy keďže okrem

charakteru lúhovacieho činidla závisí konečná výtťažnosť zinku do roztoku aj od kvality získanej aktívnej hmoty, ale aj od jej dostatočného množstva.

## 2 Charakteristika batérií

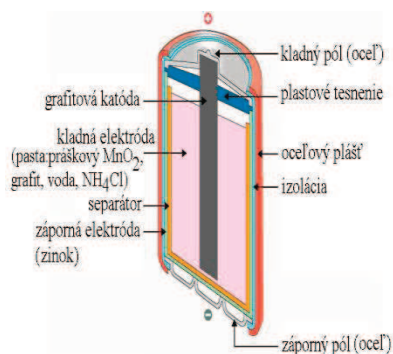
Zákon č. 386/2009 Z.z, ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov, definuje batérie ako akýkoľvek zdroj elektrickej energie vygenerovanej priamou premenou chemickej energie pozostávajúci z jedného, alebo viacerých primárnych nedobíjateľných článkov.

Použitá batéria je akákoľvek batéria, ktorá už nie je využiteľná na svoj pôvodný účel, teda je určená na zhodnotenie či zneškodnenie [1].

Zinok-uhlíkové a alkalické batérie, ktoré sú predmetom tejto práce teda patria medzi primárne články t.j. sú určené iba na jedno použitie. Majú obmedzené množstvo reaktantov. Vybíť článku sa reaktanty spotrebujú na produkty, ktoré nemožno previesť na pôvodné reaktanty a stávajú sa tak odpadom.

### 2.1 Zinok-uhlíkové batérie

Na nasledujúcom Obr. 1 je znázornený vertikálny rez zinok-uhlíkovou batériou.

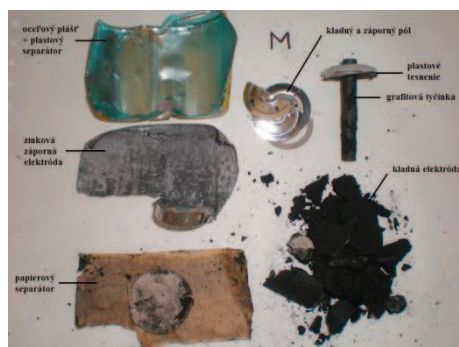


Obr. 1 Zinok-uhlíková batéria [2]

Zinok-uhlíkový článok tvorí zinková anóda (s hrúbkou od 0,3 do 0,5 mm) a katóda, pozostávajúca zo zmesi  $\text{MnO}_2$  (60 %),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10-20 %) a uhlíkového prášku. Uhlík je zmiešaný s burelom ( $\text{MnO}_2$ ), kvôli lepšej vodivosti a udržaniu vlhkosti. V štandardnej Zn-C batérii je elektrolytom zahustený roztok chloridu amónneho ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) a v batérii novšieho zloženia je ako elektrolyt použitý chlorid zinočnatý ( $\text{ZnCl}_2$ ) rozpustený vo vode. Tyčinka z uhlíkového prášku je umiestnená v strede článku a pôsobí ako kolektor elektrónov.

Separátor zo špeciálneho papiera sa vkladá medzi anódu a katódu, a umožňuje iónovú vodivosť v elektrolyte. Povrch valcovitých batérií býva pokrytý kovovým plášťom, ktorého úlohou je elektrická izolácia a zníženie možnosti priesaku elektrolytu, ale súčasne slúži aj ako farebná potlač, na ktorej sú uvedené údaje predpísané príslušnými normami. V súčasnosti väčšina výrobcov uprednostňuje ako povrchovú úpravu batérií plastové, alebo samolepiace fólie [3, 4].

Na Obr. 2 je zobrazená zinok-uhlíková batéria po ručnej demontáži.



Obr. 2 Zinok-uhlíková batéria po ručnej demontáži

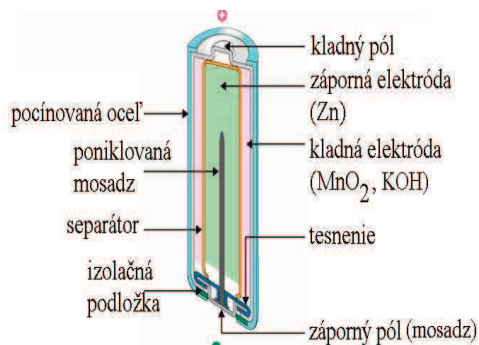
Typické kovové zloženie zinok-uhlíkových batérií je zobrazené v Tab. 1, z ktorej vyplýva, že zinok-uhlíková batéria obsahuje okolo 20 % zinku. Veľmi zaujímavý je aj obsah mangánu, ktorý predstavuje 15 % a tiež obsah ocele 16,8 %.

Tab. 1 Chemická analýza Zn-C batérií [2]

Obsah prvkov [%]	Zn	ocel'	Mn	Pb	Ni	C	iné kovy	papier	plasty	iné nekovy	alkálie	vlhkosť
Zn-C batéria	19,4	16,8	15	0,1	0	9,2	0,8	0,7	4	15,2	6	12,3

## 2.2 Alkalické batérie

Na Obr. 3 je znázornený vertikálny rez alkalickou batériou.



Obr. 3 Alkalická batéria [2]

Alkalické batérie pracujú na podobnom princípe ako zinok-uhlíkové batérie, a teda na reakcií medzi zinkom a uhlíkom. Avšak pri alkalických článkoch prebieha reakcia za prítomnosti alkalického elektrolytu. V tomto type batérií je anóda tvorená zinkovým práškom vysokej čistoty (99,85 – 99,00 %), so zrnitosťou od 75 do 750  $\mu\text{m}$ . Malé množstvo olova (400–500 ppm) sa pridáva na zamedzenie anodickej korózie.

Použitím zinkového prachu ako zápornej elektródy má elektróda väčšiu reakčnú plochu. Z toho vyplýva, že alkalické batérie majú väčšiu kapacitu a teda možno z batérie odoberať väčší prúd ako u zinok-uhlíkových batérií. Katóda je tvorená kompaktnou zmesou  $MnO_2$  (85 %), grafitu (10 %) a KOH (5 %). Elektrolyt tvorí silne koncentrovaný KOH ktorý obsahuje okolo 6 % ZnO kvôli zabráneniu anodickej korózií a uvoľneniu vodíka.

Membrána z umelých vlákien, napr. PVC, oddeľuje od seba anódu a katódu. Kladný pól alkalického článku predstavuje oceľová nádobka, záporný pól tvorí rúrka separátora, ktorou je zvyčajne papier. Mosadzná tyčka, na ktorej je upevnený záporný pól článku, plní úlohu kolektora elektrónov pre elektródu [3, 4, 5].

Typické kovové zloženie alkalických batérií je zobrazené v Tab. 2. Obsah zinku v týchto batériách predstavuje približne 15 %, veľmi zaujímavý je aj obsah mangánu 22,3 % a tiež vysoké zastúpenie má aj oceľ okolo 25 %.

Tab. 2 Chemická analýza alkalických batérií [2]

Obsah prvkov [%]	Zn	oceľ	Mn	Pb	Ni	C	iné kovy	papier	plasty	iné nekovy	alkálie	vlhkosť
alkalická batéria	14,9	24,8	22,3	0	0,5	3,7	1,3	1	2,2	14	5,4	10,1

Na Obr. 4 je zobrazená alkalická batéria po ručnej demontáži.



Obr. 4 Alkalická batéria po ručnej demontáži

### 2.3 Charakteristika aktívnej hmoty zinok-uhlíkových a alkalických batérií

Aktívna hmota Zn batérií, alebo tzv. prášok, predstavuje zmes anódy, katódy a elektrolytu, ktorá vzniká pri procesoch predúpravy (drvenie a mletie) batérií pred ich ďalším spracovaním. Po samotnom drvení a mletí batérií dochádza k odseparovaniu zvyšku oceľových obalov, plastových častí a papierových separátorov a produktom je už spomínaná jemnozrnná aktívna hmota, resp. čierny prášok, ktorý tvorí až 57 % z celkovej hmotnosti batérií [6].

Kovové zloženie aktívnej hmoty z alkalických a zinok-uhlíkových batérií zo štúdií od rôznych autorov je zosumarizované v nasledujúcej Tab. 3.

Tab. 3 Kovové zloženie aktívnej hmoty z alkalických a zinok-uhlíkových batériách

Prvky	Alkalické	Alkalické	Alkalické	Alkalické	Zn-C	Alkalické	Zmes (Zn-C + alkal.)
Zn	21 %	12-21 %	19,56 %	17,05 %	28,30 %	13,59 %	15,46 %
Mn	45 %	26-33 %	31,10 %	36,53 %	26,30 %	27,65 %	33,59 %
K	4,70 %	5,5-7,3 %	7,25 %	4,53 %	-	5,1 %	3,26 %
Fe	0,36 %	0,17 %	0,17 %	0,07 %	3,40 %	0,1 %	0,5 %
Pb	0,03 %	0,005 %	0,005 %	-		-	-
Cl						-	3,38 %
	De Souza and Tenorio (2004) [7]	De Souza et al. (2001) [5]	Salgado et al. (2003) [8]	Veloso et al. (2005) [9]	Peng et al. (2008) [10]	Furlani et al. (2009) [11]	De Michelis et al. (2007) [6]

Ako vyplýva z tejto tabuľky, obsah Zn sa v aktívnej hmote uvedených batérií pohybuje v rozmedzí 12 – 28 %. Ak si uvedomíme, že obsah Zn v primárnych rudách je pod 10 %, tak je zrejme že použité prenosné Zn batérie sa stávajú z tohto pohľadu významnou druhotnou surovinou spomenutého kovu. Nezanedbateľný je samozrejme aj obsah Mn, ktorý tvorí približne 26 – 45 % z celkového množstva prášku.

V alkalických batériách sa obsah K pohybuje okolo 5 %, keďže v spomínaných batériách sa ako elektrolyt používa KOH. Naopak ako uvádza Peng a kolektív [10], v aktívnej hmote Zn-C batérií draslík nemá zastúpenie, keďže v týchto batériách je elektrolyt tvorený NH<sub>4</sub>Cl resp. ZnCl<sub>2</sub>.

Bolo by určite veľmi zaujímavé sledovať aj obsah Cl v aktívnej hmote uvádzaných batérií, keďže môžeme predpokladať, že jeho zastúpenie by v tomto prípade vďaka použitému elektrolytu bolo významné, ale spomenutí autori vo svojich štúdiách obsah tohto prvku v aktívnej hmote nestanovovali.

De Michelis [6], síce uvádza obsah Cl okolo 3 %, ale v jeho prípade ide už o analýzu zmesi aktívnych hmôt Zn-C a alkalických batérií.

### 3 Laboratórny výskum v oblasti hydrometalurgického spracovania Zn batérií

Hydrometalurgické spracovanie použitých prenosných batérií predstavuje lúhovanie jemnozrnej aktívnej hmoty z týchto batérií získanej v procesoch drvenia a následnej separácií od zvyškov oceľového obalu, plastov a papiera.

Vo všeobecnosti možno uviesť, že hydrometalurgická recyklácia použitých zinok-uhlíkových a alkalických batérií pozostáva z nasledujúcich krokov:

1. Predúprava batérií (vrátane triedenia, demontáže a mletia);
2. Samotný proces lúhovania aktívnej hmoty,
3. Získavanie kovov z roztokov.

Podmienky lúhovania a výsledné výťažnosti zinku a mangánu získané z publikovaných štúdií pre rôzne typy batérií s obsahom Zn sú zosumarizované v nasledujúcej Tab. 4.

Tab. 4 Výťažnosť zinku a mangánu zo Zn batérií pri rôznych podmienkach lúhovania

Typ batérie	Činidlá	Podmienky lúhovania	Pomer K:P	Výťažnosť (%)	Referencie
Alkalické batérie	0,3-0,7% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60-180 min, 25-50°C	1/60	Zn: 100%	De Souza a kol. [5]
Alkalické, Zn-C batérie	0,9 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30 min, 50°C	1/10	Zn: 96%	Vatistas a kol. [12]
Alkalické batérie	0,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1/10 1/50 1/10 1/50	Zn:87%, Mn:35% Zn:92%, Mn:44% Zn:100%, Mn:43% Zn:100%, Mn:44%	Salgado a kol. [8]
Alkalické batérie	0,3-0,7% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,7% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120 min, 25-40°C 240 min, > 50°C	1/60 1/40-1/60	Zn:60-70% Zn:100%, Mn:40%	De Souza a Tenorio [7]
Zn-C batérie	HCl (1-2 M) s 3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 min, 50°C		Zn:60-75%	Li a Xi [13]
Alkalické batérie	0,2-5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2-5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> s 0,2-4% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10-120 min, 40-70°C	1/10-1/50	Zn:100%, Mn:40% Zn:100%, Mn:100%	Veloso a kol. [9]
Zn-C batérie	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,25-2 M) NaOH (2-6 M)	10-60 min, 40-60°C 40-80°C	1/50	Zn:93,3% Mn:82,2%	Avraamides a kol. [14]
Alkalické, Zn-C batérie	0,9-2,7 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> s 29,7-178 g/l kyseliny šťaveľovej	60-300 min, 40-80°C	1/10-1/20	Zn:100% Mn:70%	De Michelis a kol. [6]
MnO <sub>2</sub> -Zn batérie	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 M HCl	120 min, 50°C	1/3-1/10	Zn:74%, Mn:4,8% Zn:59%, Mn:5,1%	El-Nadi a kol. [15]

Ako vyplýva z Tab. 4. väčšina autorov sa vo svojich štúdiách zaoberá lúhovaním Zn a Mn z aktívnej hmoty použitých prenosných Zn batérií pomocou kyseliny sírovej. Možno konštatovať že, v závislosti od koncentrácie kyseliny a ostatných podmienok experimentov (doba lúhovania, teplota, pomer K:P) sa dosiahla vysoká výťažnosť Zn do roztoku, v niektorých prípadoch až 100 %. Výťažnosť mangánu je podstatne nižšia a pohybuje sa v rozmedzí 30 – 40 %. Avšak pri lúhovaní v kyseline sírovej s prídavkom redukčných činidiel ( kyselina šťaveľová, peroxid vodíka ) došlo k zvýšeniu výťažnosti Mn do roztoku na 70 – 100 % ako uvádzajú jednotliví autori.

#### 4 Záver

Medzi hlavné zásady vyspelých krajín patrí ochrana surovínových zdrojov súvisiaca s pozitívnym dopadom na životné prostredie. Pre splnenie týchto cieľov je potrebné stanoviť presné právne normy pre nakladanie s odpadmi. I keď sa Zn batérie nezaraďujú medzi nebezpečné odpady, obsahujú však určité nebezpečné látky, ktoré po vstupe do ekosystému ohrozujú životné prostredie ako aj zdravie ľudí. Okrem toho vďaka relatívne vysokému obsahu kovov ako je Zn a Mn sa stávajú významnou druhotnou surovinou týchto kovov. Súčasný výskum v oblasti hydrometalurgického spracovania Zn batérií sa zameriava práve na získavanie spomenutých kovov z týchto batérií. Ako vyplýva z tejto práce, hydrometalurgia sa stáva osvedčenou a efektívnou metódou pre získavanie spomenutých kovov z týchto batérií.

#### **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.

#### **5 Literatúra**

- [1] Zákon NR SR č. 386/2009 Z.z, ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 223/2001 Z. z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov v znení neskorších predpisov.
- [2] T. Havlík, Centrum spracovania odpadov Katedry neželezných kovov a spracovania odpadov Hutníckej fakulty Technickej university v Košiciach, In: Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov, Equilibria s.r.o., 2009, ISBN 978-80-89284-27-6
- [3] E. Sayilgan et. al., A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries, In Hydrometallurgy 97 (2009), pp 158-166
- [4] G. Gepardi et. al., Characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis, In Termochimica Acta 526 (2001) pp 169-177
- [5] C. C. B. M. De Souza et. al., Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching, In Journal of Power Sources 103 (2001) pp120-126
- [6] I. De Michelis et. al., Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries, In Journal of Power Sources 172 (2007), pp 975-983
- [7] C. C. B. M. De Souza et. al., Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, In Journal of power Sources 136 (2004), pp 191-196
- [8] A. L. Salgado et. al., Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272, In Journal of Power Sources 115 (2003), pp 367-373
- [9] L. R. S. Veloso et. al., Development of hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries, In Journal of Power Sources 152 (2005), pp.295-302
- [10] C. H. Peng et. al., Study of the preparation of Mn-Zn soft magnetic ferrite powders from waste Zn-Mn dry batteries. In Waste Management 28 (2008), pp 326-332
- [11] I. Furlani et. al., Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductiv acid leaching using carbohydrates as reductant, In Hydrometallurgy 99 (2009), pp 115-118
- [12] N. Vatisas et. al., The dismantling of the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc from the anodic material, In Journal of Power Sources 101 (2001), pp 182-187
- [13] Y. Li et. al., The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn-Mn batteries in HCl, In Journal of Hazardous Materials B 12 (2005), pp. 244-248
- [14] J. Avraamides et. al., Sulfur dioxide leaching of spent zinc-carbon-battery scrap. In Journal of Power Sources 159 (2006), pp 1488-1493
- [15] Y. A. El-Nadi et. al., Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO<sub>2</sub>-Zn dry cell batteries. In Journal of Hazardous Materials 143 (2007) pp.328-334