

MECHANICAL TREATMENT OF SPENT PORTABLE Zn BATTERIES

MECHANICKÉ SPRACOVANIE POUŽITÝCH PRENOSNÝCH Zn BATÉRIÍ

Tomáš Vindt^{1)*}, Zita Takáčová¹⁾, Martina Laubertová¹⁾, Tomáš Havlík¹⁾

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

* Corresponding author: e – mail: tomas.vindt@tuke.sk, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko

Abstract

Spent portable zinc batteries due to content of zinc are becoming one of the possible secondary raw materials of this metal. Zinc is concentrated in active mass these batteries, which consists of a mixture of materials, anode, cathode and electrolyte. The aim of this work was the mechanical treatment of spent portable zinc batteries in order to obtain a release of the active mass on the best quantitative and qualitative composition. Four possible methods of mechanical treatment on the facilities available and their various combinations were proposed. For the most effective mechanical treatment process zinc batteries can be described procedure, which consisted of crushing by double rotor crusher and subsequent grinding mill to milling. This process resulted in the greatest amount of active mass in which the zinc content depending on the type of zinc battery was between 18 – 22 %.

Keywords: zinc – carbon batteries, alkaline batteries, active mass, crushing, milling

Abstrakt

Použité prenosné zinkové batérie sa vďaka obsahu zinku stávajú jednou z možných druhotných surovín tohto kovu. Zinok je sústredený v aktívnej hmote spomínaných batérií, ktorá je tvorená zmesou materiálov anódy, katódy a elektrolytu. Cieľom tejto práce bola mechanická úprava použitých prenosných zinkových batérií za účelom uvoľnenia a získania aktívnej hmoty o najlepšom kvantitatívnom a kvalitatívnom zložení. Navrhli sa štyri postupy novej mechanickej úpravy na dostupných zariadeniach a v ich rôznych kombináciach. Za najefektívnejší mechanický proces spracovania zinkových batérií možno označiť postup, ktorý pozostával z drvenia pomocou dvojrotorového pomalobežného drviča a následného mletia na trecom mlyne. Týmto procesom sa získalo najväčšie množstvo aktívnej hmoty v ktorej sa obsah zinku v závislosti od typu zinkových batérií pohyboval v rozmedzí 18 – 22 %.

Kľúčové slová: zinok – uhlíkové batérie, alkalické batérie, aktívna hmota, drvenie, mletie,

1 Úvod

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. Podľa chemického zloženia možno prenosné batérie a akumulátory rozdeliť na zinkové, niklové, lítiové, atď, teda podľa základného kovu ktorý obsahujú. V súlade s vyhláškou MŽP SR č. 284/2001 Z.z. [1], ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov sa batérie a akumulátory delia do nasledovných skupín, ktoré sú zobrazené v Tab. 1.

Tab. 1: Skupiny odpadov, do ktorých sa zaraďujú batérie a akumulátory [1]

Číslo skupiny, podskupiny, a druhu odpadu	Názov skupiny, podskupiny, a druhu odpadu	Kategória odpadu
16 06	batérie a akumulátory	
16 06 01	olovené batérie	N
16 06 02	niklovo – kadmiové batérie	N
16 06 03	batérie obsahujúce ortuť	N
16 06 04	alkalické batérie iné ako uvedené v 16 06 03	O
16 06 05	iné batérie a akumulátory	O
16 06 06	elektrolyt z batérií a akumulátorov	N
20 01 33	batérie a akumulátory uvedené v 16 06 01, 16 06 02 alebo 16 06 03 a netriedené batérie a akumulátory obsahujúce tieto batérie	N
20 01 34	batérie a akumulátory iné ako uvedené v 20 01 33	O

Najvyššie zastúpenie na európskom trhu, až 95 %, majú použité prenosné batérie na báze Zn a to zinok – uhlíkové, alkalické batérie, gombíkové batérie zinok – vzduch a gombíkové batérie Ag/O₂. Tieto batérie obsahujú zaujímavé množstvá kovov zinku a mangánu, preto je dôležitá ich recyklácia za účelom získania spomínaných kovov. Keďže sme v posledných rokoch svedkami enormného zvýšenia dopytu najmä zinku, je táto problematika viac ako aktuálna.

Prenosné Zn batérie obsahujú kovy vo 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 zinok – uhlíkových a alkalických batérií možno použiť niekoľko metód, či už fyzikálnych, pyrometalurgických, hydrometalurgických, alebo ich kombinácií. Hydrometalurgické spôsoby spracovania prinášajú oproti pyrometalurgii niekoľko výhod:

- menšie vstupné investičné náklady
- nižšia energetická náročnosť
- jednoduchá preprava komodít na kvapalnej báze pomocou potrubia počas realizácie procesu
- možnosť regenerácie vylúhovadiel
- produkcia kovov vysokej čistoty
- nulová produkcia emisií a podobne. [2]

Pre úspešnú recykláciu sa použité prenosné zinkové batérie musia väčšinou podrobiť mechanickej úprave za účelom uvoľnenia a oddelenia aktívnej hmoty (prášku) od ostatných komponentov (oceľový obal, plasty, papier), ktoré možno spracovať osobitným spôsobom. Aktívna hmota obsahuje už spomínané zvýšené množstvo Zn. Hlavne v hydrometalurgii je veľmi dôležitý tento krok mechanickej úpravy, keďže okrem charakteru lúhovacieho činidla závisí konečná výťažnosť zinku do roztoku aj od kvality získanej aktívnej hmoty a tiež od jej dostatočného množstva.

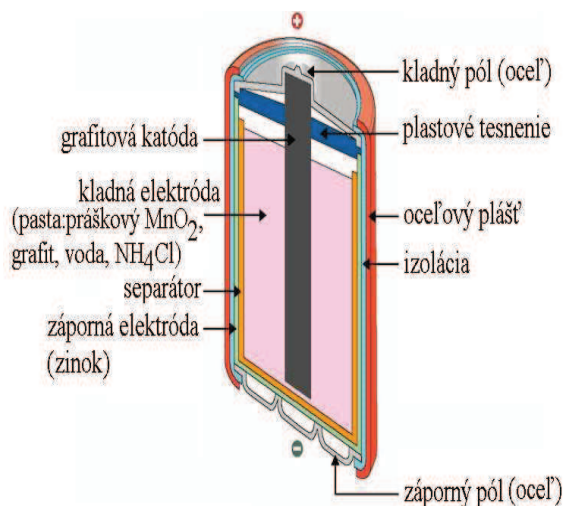
Cieľom experimentálnej časti tejto práce bolo venovať sa výskumu mechanického spracovania Zn batérií na dostupných zariadeniach za účelom získania aktívnej hmoty o najlepšom kvantitatívnom a kvalitatívnom zložení.

2 Experimentálna časť

2.1 Charakteristika Zn batérii

2.1.1 Zinok – uhľikové batérie

Na Obr. 1 je znázornený vertikálny rez zinok – uhľikovou batériou.



Obr. 1 Rez zinok – uhľikovou batériou [3]

Zinok – uhľikový článok tvorí zinková anóda (s hrúbkou od 0,3 do 0,5 mm) a katóda, pozostávajúca zo zmesi MnO_2 (60 %), NH_4Cl (10 – 20 %) a uhľikového prášku. Uhlík je zmiešaný s burelom (MnO_2), kvôli lepšej vodivosti a udržaniu vlhkosti. V štandardnej Zn – C batérii je ako elektrolyt použitý roztok chloridu amónneho (NH_4Cl) alebo chlorid zinočnatý (ZnCl_2) rozpustený vo vode. Tyčinka z uhľikového 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 [4, 5].

Na Obr. 2 je zobrazená Zn – C batéria po ručnej demontáži, ktorej cieľom bolo praktické oboznámenie sa s jej konštrukciou a materiálovým zložením.



Obr. 2 Zn – C batéria po ručnej demontáži

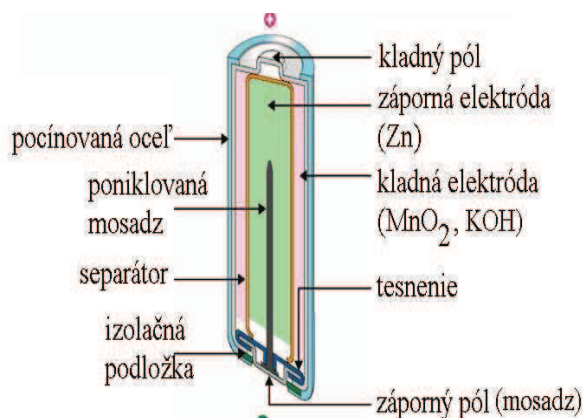
Materiálové zloženie demontovanej Zn – C batérie je zobrazené v Tab. 2, z ktorej vyplýva že aktívna hmota tvorí vyše 50 % z hmotnosti batérie.

Tab. 2 Materiálové zloženie Zn – C batérie

Obsah zložiek [%]	ocel'	papier	grafitová tyčinka	plasty	aktívna hmota
Zn – C batéria	22,15	12,78	6,58	2,47	56,02

2.1.2 Alkalické batérie

Na Obr. 3 je znázornený vertikálny rez alkalickou batériou.



Obr. 3 Rez alkalickou batériou [3]

V tomto type batérií je anóda tvorená zinkovým práškom vysokej čistoty (99.85 – 99.00 %), so zrnitosťou od 75 do 750 μm . 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 [4, 5].

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



Obr.4 Alkalická batéria po ručnej demontáži

Materiálové zloženie demontovanej alkalickéj batérie je zobrazené v Tab. 3, aktívna hmota aj v tomto prípade tvorí viac ako 50 % z hmotnosti batérie.

Tab. 3 Materiálové zloženie alkalickéj batérie

Obsah zložiek [%]	ocel'	papier	mosadzná tyčinka	aktívna hmota
Alkalická batéria	30.14	9.90	5.72	52.84

2.2 Charakteristika aktívnej hmoty Zn batérií

Aktívna hmota zinkových batérií predstavuje zmes materiálu 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].

Prvkové zloženie aktívnej hmoty z alkalických a zinok – uhlíkových batérií podľa rôznych autorov je zosumarizované v Tab. 4.

Tab. 4 Prvkové zloženie aktívnej hmoty Zn batérií

Prvky	Obsah [%]						Zmes (Zn – C + alkal.)
	Alkalické	Alkalické	Alkalické	Alkalické	Zn – C	Alkalické	
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	0	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	0	0	0	0
Cl	–	–	–	–	–	–	3.38
Zdroj	[8]	[6]	[9]	[10]	[11]	[12]	[7]

Ako vyplýva z Tab. 4, obsah zinku sa v aktívnej hmote uvedených batérií pohybuje v rozmedzí 12 – 28 %. Ak si uvedomíme, že obsah zinku v primárnych rudách je pod 10 %, tak je zrejmé, že použité prenosné zinkové batérie sa stávajú z tohto pohľadu významnou druhotnou surovinou spomenutého kovu. Nezanedbateľný je samozrejme aj obsah mangánu, ktorý tvorí približne 26 – 45 % z celkového množstva aktívnej hmoty.

2.3 Mechanická úprava Zn batérií

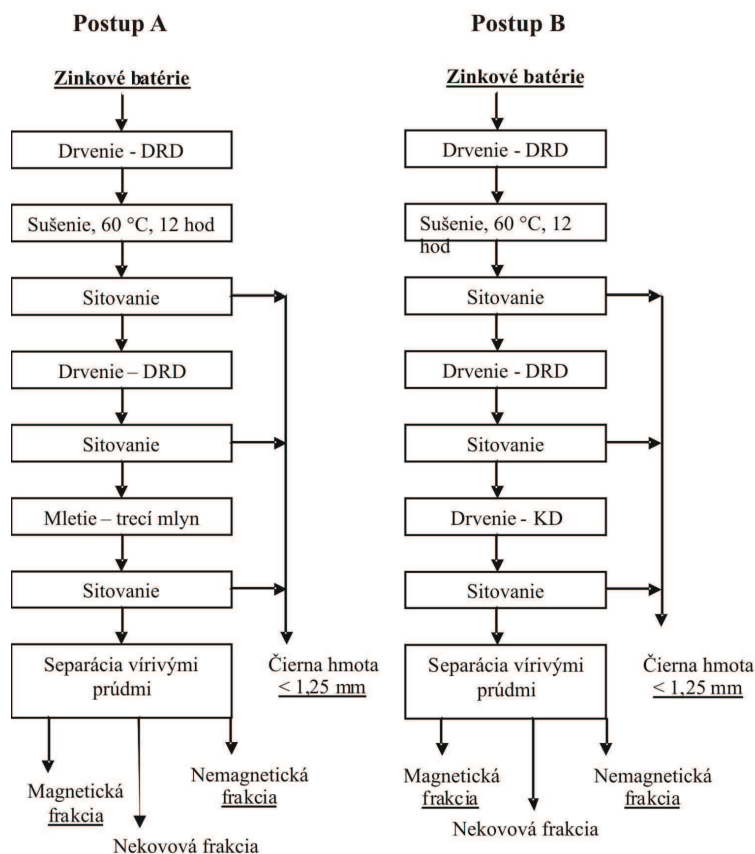
Na experimentálnu časť sa navrhli 4 postupy mechanickej predúpravy, ktoré sa odskúšali na každej jednej skupine zinkových batérií (Zn – C magnetické, Zn – C nemagnetické, alkalické batérie).

Pre všetky experimenty platil nasledovný spoločný postup:

1. odváženie 2000 kg vzorky Zn batérií
2. drvenie – dvojrotorový drvič,
3. sušenie – 12 hod, 60 °C,
4. sitovanie – 2 sitá (8 mm, 1.25 mm),
5. váženie frakcií,
6. odobratie najjemnejšej frakcie (aktívna hmota)

Po tomto kroku sa už jednotlivé postupy odlišovali v každom experimente. V jednotlivých experimentoch sa použil buď kladivový drvič alebo trecí mlyn, taktiež sa skúmal vplyv dvojnásobného drvenia na dvojrotorovom drviči na kvantitu uvoľnenej aktívnej hmoty. Po

každom drvení (resp. mletí), nasledovalo sitovanie a oddelila sa najjemnejšia frakcia ($-1.25 + 0 \text{ mm}$) t.j. aktívna hmota. Všeobecné schémy uvedených postupov sú znázornené na Obr. 5 a 6.

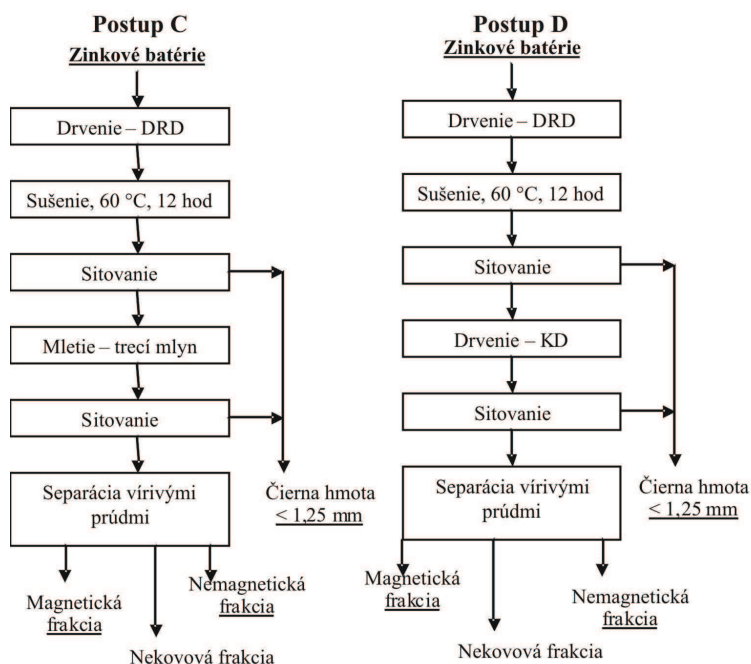


Obr. 5 Schémy realizovaných experimentov, Postup A a B

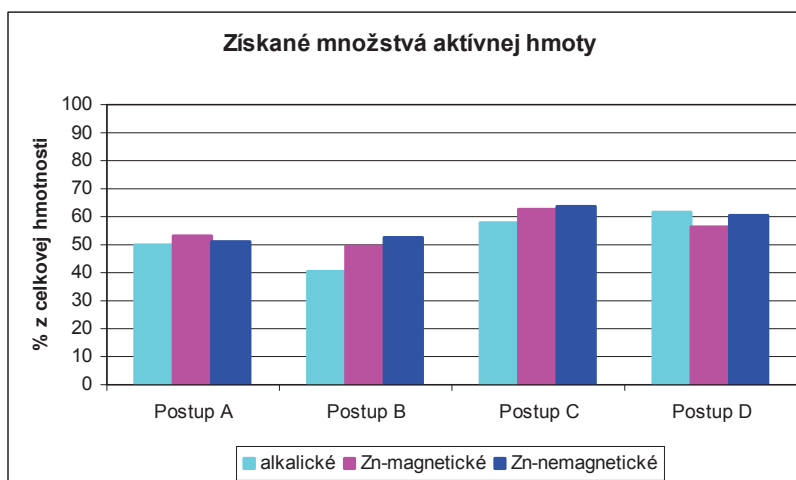
3 Výsledky a diskusia

Počas realizácie experimentov došlo k hmotnostným stratám v jednotlivých technologických krokoch. Tieto straty sú zapríčinené jednak netesnosťou drviacich zariadení, priľnavosťou častíc na stenách zariadeniach a nádob (vlhkosť materiálu po prvom drvení), stratou sušením a pod. Práve z dôvodu vlhkosti boli straty na alkalických batériách pomerne vysoké (12.4 %, 18.3 %, 9.9 %). Sumárne možno povedať, že s výnimkou experimentov s alkalickými batériami, celkové straty materiálu v ôsmich prípadoch nepresiahli 10 % a v dvoch prípadoch nepresiahli ani 5 %.

Hlavným cieľom týchto experimentov bolo nahromadiť čo najväčšie množstvo aktívnej hmoty do jednej frakcie, vzhľadom na jej charakter do najjemnejšej frakcie a oddeliť ju tak od ostatných zložiek. Z tohto dôvodu bol materiál po každom technologickom kroku drvenia či mletia sitovaný. Jednak preto, aby nedochádzalo k stratám aktívnej hmoty v nasledujúcom technologickom kroku a tiež z dôvodu prachového charakteru tejto frakcie, čím sa aspoň čiastočne eliminovala prašnosť počas experimentov. Zo získaných výsledkov možno vyhodnotiť, pri ktorom z navrhnutých postupov A – D (Obr. 1), došlo k separácii najväčšieho množstva aktívnej hmoty (frakcie $< 1.25 \text{ mm}$). Výsledky sú zobrazené graficky na Obr. 7.



Obr. 6 Schémy realizovaných experimentov, Postup C a D



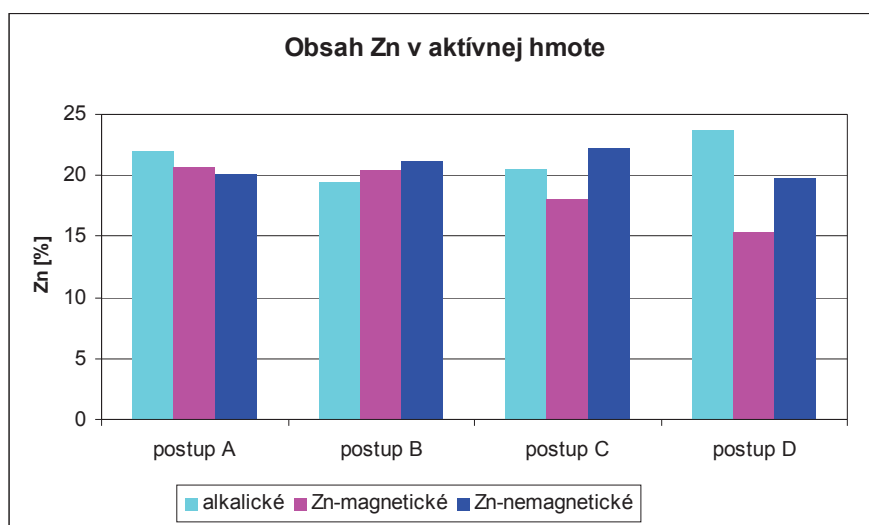
Obr. 7 Percentuálne zastúpenie frakcie < 1.25 mm vzhľadom k celkovej hmotnosti vzorky v jednotlivých technologických postupoch

Ako vyplýva z grafu, pri vzájomnom porovnávaní jednotlivých postupov je zrejmé, že väčšie množstvá najjemnejšej frakcie sa dosiahli z postupov C a D. Pri tom je zaujímavé že práve v týchto postupoch sa Zn batérie drvili na dvojrotorovom pomalobežnom drviči iba raz. Naopak pri postupoch A a B kde sa realizovalo dvojnásobné drvenie na dvojrotorovom drviči pred ďalším drvením a mletím, sa získali menšie množstvá aktívnej hmoty. Z toho vyplýva že použitím dvojnásobného drvenia na dvojrotorovom drviči nedošlo ku uvoľneniu väčšieho množstva aktívnej hmoty.

Z výsledkov možno taktiež usúdiť, že najviac aktívnej hmoty (frakcie < 1.25 mm) sa získalo postupom C, t.j. drvením na dvojrotorovom drviči nasledované mletím na trecom mlyne. Tento postup má oproti krokom kedy sa použil kladivový drvič, tiež výhodu minimálnej prašnosti pri realizácii experimentov.

Treba však povedať, že ani v jednom z postupov realizovaných pre jednotlivé typy zinkových batérií sa nedosiahol výrazný rozdiel vo výsledku oproti ostatným, takže ťažko možno prijať definitívny záver o tom, ktorý postup je pre získanie najväčšieho množstva aktívnej hmoty najvhodnejší. Preto sa z aktívnej hmoty získanej pri jednotlivých postupoch odobrali vzorky na chemickú analýzu (metódou AAS), za účelom stanovenia obsahu zinku.

Výsledky chemickej analýzy obsahu zinku v aktívnej hmote získanej postupmi mechanickej úpravy A – D u všetkých troch typov Zn batérií sú graficky znázornené na Obr. 8.



Obr.7 Obsah Zn v aktívnej hmote Zn batérií

Rovnako ako v prípade porovnania jednotlivých postupov z hľadiska najväčšieho množstva získanej aktívnej hmoty, ani v tomto prípade nie je vo výsledkoch čo sa týka obsahu zinku v aktívnej hmote výrazný rozdiel. V aktívnej hmote jednotlivých druhov zinkových batérií získanej postupmi A – D sa obsah zinku pohybuje v rozmedzí 15 až 23 %. To korešponduje s výsledkami prvkového zloženia aktívnej hmoty zinkových batérií udávanými rôznymi autormi, ktoré sú zosumarizované v Tab. 4. Najvyšší obsah zinku 23 %, bol analyzovaný v aktívnej hmote alkalických batérií získanej postupom D. Pri tomto postupe však bola získaná aj aktívna hmota s najnižším obsahom zinku len 15 % a to zo Zn – C magnetických batérií. Tento postup navyše využíva kladivový drvič ktorého nevýhodou je vysoká prašnosť. Výrazný kvalitatívny rozdiel nebol zaznamenaný ani v aktívnej hmote získanej postupmi A a B pri ktorých sa využíva dvojnásobné drvenie dvojrotorovým drvičom a teda sú energeticky náročnejšie ako postupy C a D.

Po zohľadnení všetkých podmienok a výsledkov ako sú hmotnostné straty materiálov, prašnosť pri realizácii experimentov, energetická náročnosť jednotlivých navrhnutých postupov a samozrejme množstvo a tiež kvalita získanej aktívnej hmoty, možno za najefektívnejšiu mechanickú úpravu zinkových batérií označiť postup C. Tento postup pozostáva z drvenia zinkových batérií pomocou dvojrotorového pomalobežného drviča a následného mletia na trecom mlyne. Po sitovaní a odseparovaní aktívnej hmoty (frakcie < 1.25 mm), postupuje zvyšný materiál na ECS separátor kde sa od seba oddelí kovová magnetická, kovová nemagnetická

a nekovová frakcia. Týmto procesom sa získalo najväčšie množstvo aktívnej hmoty v ktorej sa obsah zinku v závislosti od typu zinkových batérií pohyboval v rozmedzí 18 – 22 %.

4 Záver

V prvom kroku experimentálnej časti tejto práce sa realizovala ručná demontáž vybraných typov zinkových batérií ktorej cieľom bolo praktické oboznámenie sa s ich konštrukciou a materiálovým zložením. Zistilo sa že aktívna hmota (v ktorej sa nachádza zinok o obsahu okolo 20 %) tvorí viac ako 50 % z hmotnosti celej batérie. V ďalšom kroku sa navrhli štyri postupy mechanického spracovania zinkových batérií za účelom uvoľnenia a získania čo najväčšieho množstva spomínanej aktívnej hmoty. Na experiment sa použili tieto zariadenia: dvojrotorový pomalobežný drvič, kladivový drvič, trecí mlyn, ECS separátor a to v rôznych kombináciách. Vsádzku tvorili zinkové batérie a to konkrétne zinok – uhlíkové magnetické, zinok – uhlíkové nemagnetické a alkalické batérie. Na každý jeden druh batérií sa aplikovali všetky štyri navrhnuté postupy, teda spolu sa realizovalo 12 experimentov. Sledovali sa podmienky ako hmotnostné straty materiálov (t.j. batérií), prašnosť pri realizácii experimentov, energetická náročnosť jednotlivých navrhnutých postupov a hlavne získané množstvo a tiež kvalita aktívnej hmoty jednotlivých druhov zinkových batérií. Za najefektívnejší mechanický proces spracovania zinkových batérií možno označiť postup C, ktorý pozostával z drvenia pomocou dvojrotorového pomalobežného drviča a následného mletia na trecom mlyne. Po sitovaní a odseparovaní aktívnej hmoty (frakcie < 1.25 mm), postupuje zvyšný materiál na ECS separátor kde sa od seba oddelí kovová magnetická, kovová nemagnetická a nekovová frakcia. Týmto procesom sa získalo najväčšie množstvo aktívnej hmoty v ktorej sa obsah zinku v závislosti od typu zinkových batérií pohyboval v rozmedzí 18 – 22 %.

PodĎakovanie

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

5 Použitá literatúra

- [1] Vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z.z. ktorou sa ustanovuje katalog odpadov.
- [2] T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova: Waste Management, 31, 2011, p. 1542 – 1546.
- [3] T. Havlík: *Centrum spracovania odpadov Katedry neželezných kovov a spracovania odpadov Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach*, In: Medzinárodná konferencia – Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov, 21. – 24. apríl 2009, Sklené Teplice, p. 120 – 132, ISBN 978-80-89284-27-6.
- [4] E. Sayilgan et. al: Hydrometallurgy 97, 2009, p. 158 – 166.
- [5] G. Gepardi et al.: Termochimica Acta 526, 2001, p. 169 – 177.
- [6] C. C. B. M. De Souza et al: Journal of Power Sources 103, 2001, p. 120 – 126.
- [7] I. De Michelis et al: Journal of Power Sources 172, 2007, p. 975 – 983.
- [8] C. C. B. M. De Souza et al: Journal of power Sources 136, 2004, p. 191 – 196.
- [9] A. L. Salgado et al: Journal of Power Sources 115, 2003, p. 367 – 373.
- [10] L. R. S.Veloso et al: Journal of Power Sources 152, 2005, p. 295 – 302.
- [11] C. H. Peng et al: Waste Management 28, 2008, p. 326 – 332.
- [12] I. Furlani et al: Hydrometallurgy 99, 2009, p. 115 – 118.