

INSTYTUT INŻYNIERII OCHRONY ŚRODOWISKA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

PRACA DOKTORSKA

Odzysk cynku i manganu z baterii Zn-C i Zn-Mn.

Wykonała: mgr inż. Agnieszka Sobianowska-Turek
Promotor: prof. dr hab. inż. Włodzimierz Szczepaniak

WROCŁAW 2009

Spis treści

1	Wprowadzenie.....	1
2	Charakterystyka baterii i ich odpadów	2
3	Podstawy formalnoprawne gospodarki odpadami baterii	15
4	Implementacja Dyrektywy 2006/66/WE w krajach Unii Europejskiej - przykłady	21
5	Technologie zagospodarowania odpadów baterii.....	27
5.1	Metody separacyjne	27
5.2	Metody pirometalurgiczne	29
5.2.1	Technologie pirometalurgiczne w praktyce przemysłowej	29
5.2.1.1	Przeróbka baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i cynkowo-manganowych (Zn-Mn)..	29
5.2.1.2	Przeróbka baterii niklowo-kadmowych (Ni-Cd).....	31
5.3	Metody hydrometalurgiczne	34
5.3.1	Technologie hydrometalurgiczne stosowane w praktyce przemysłowej.....	34
5.3.2	Przegląd badań nad nowymi technologiami przeróbki hydrometalurgicznej.....	39
6	Cel pracy	44
7	Materiał poddawany badaniom	45
7.1	Frakcja paramagnetyczna.....	51
7.1.1	Frakcja paramagnetyczna $\phi \leq 2$ mm.....	53
8	Odmywanie.....	57
9	Ługowanie 4 M kwasem siarkowym(VI) – stopień wyługowania Zn, Mn, Fe w funkcji ładunku kwasu	59
10	Ługowanie kwasem siarkowym(VI) – zależność stopnia wyługowania Zn, Mn, Fe od rozcieńczenia kwasu (proporcji faz surowiec /woda – s/l).....	68
11	Ługowanie kwasem siarkowym(VI) – stopień wyługowania Zn, Mn, Fe w funkcji czasu ługowania.....	75
12	Ługowanie kwasem siarkowym(VI) – stopień wyługowania Zn, Mn, Fe w funkcji dodatku reduktora.....	77
13	Podsumowanie badań procesu ługowania.....	88
14	Eksperyment w skali powiększonej	90
14.1	Płukanie/ługowanie H ₂ O frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm.....	90
14.2	Ługowanie odmytej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm 95 % kwasem siarkowym(VI) z dodatkiem kwasu szczawowego jako reduktora.....	92
14.3	Odmywanie H ₂ O wyługowanej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm	95
14.4	Suszenie wyługowanej i odmytej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm.....	97

15	Dobór metody wydzielenia wyługowanych metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu	98
15.1	Elektrochemiczny odzysk cynku i manganu z roztworu po kwaśnym ługowaniu	98
15.2	Strącanie metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu	99
15.2.1	Współstrącanie metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu metodą wodorotlenkową	105
15.2.2	Współstrącanie metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu metodą węglanową.....	108
16	Wnioski	111
17	Literatura	113

1 Wprowadzenie

Zgodnie z dyrektywą dotyczącą baterii i akumulatorów oraz ich odpadów [1], wszystkie kraje członkowskie UE zobowiązane są do osiągnięcia 50 %-ego poziomu recyklingu baterii stosowanych przez konsumentów do 26 września 2010 r. Dodatkowo muszą osiągnąć 65 %-owy poziom recyklingu akumulatorów ołowiowo-kwasowych oraz 75 %-owy akumulatorów nikielowo-kadmowych.

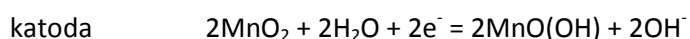
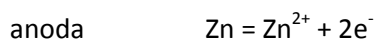
Dyrektywa ta, obowiązująca w UE od 26 września 2006 roku, ustanawia również minimalne poziomy zbierania baterii na 25 % do 26 września 2012 r. i 45 % do 26 września 2016 r. W celu osiągnięcia podanych wyżej poziomów producenci baterii i akumulatorów będą musieli ponieść koszty zbierania, przetwarzania i recyklingu odpadów baterii oraz koszty kampanii podnoszącej świadomość społeczną w tym zakresie. Dyrektywa zakazuje też sprzedaży baterii i akumulatorów zawierających więcej niż 0,0005 % wagowych rtęci oraz 0,002 % kadmu (za wyjątkiem baterii specjalnego przeznaczenia i ogniw guzikowych, w których zawartość rtęci nie powinna przekroczyć 2 % wagowych).

Jednocześnie w art. 13 dyrektywy stwierdzono, iż „państwa członkowskie zachęcają do opracowywania nowych technologii recyklingu i przetwarzania oraz wspierają badania nad przyjaznymi dla środowiska naturalnego i opłacalnymi metodami recyklingu wszystkich rodzajów baterii i akumulatorów”. Niniejsza praca odnosi się do tego właśnie artykułu dyrektywy i dotyczy badania procesów przetwarzania w roztworach wodnych oryginalnego materiału, będącego surowcem metalonośnym, po wstępnym mechanicznym rozdrobnieniu w dużej skali odpadów baterii i separacji frakcji stali oraz frakcji energetycznej (lekkiej), do odrębnego zagospodarowania.

2 Charakterystyka baterii i ich odpadów

Stosowane obecnie elektrochemiczne źródła energii można podzielić na trzy zasadnicze grupy. Tworzą je ogniwa: pierwszego rodzaju (tzw. pierwotne, nieodwracalnie wykorzystujące proces elektrochemiczny), drugiego rodzaju (tzw. odwracalne, wykorzystujące odwracalne w praktyce procesy elektrochemiczne, inaczej nazywane akumulatorami) oraz paliwowe (spalające paliwa w reakcjach elektrochemicznych).

O ogniwach pierwszego rodzaju mówimy, jeżeli procesy zachodzące w nich mają charakter nieodwracalny, czyli gdy po zakończonym okresie rozładowania, wytworzonych produktów nie można za pomocą zewnętrznego źródła prądu przeprowadzić z powrotem w substraty, odtwarzając w ten sposób stan wyjściowy ogniwa. Do tego typu ogniw zaliczamy przede wszystkim najbardziej popularne dzisiaj ogniwa „suche”, cynkowo-węglowe i alkaliczne, cynkowo-manganowe [2]. Budowa tych ogniw oraz ich ogólny skład materiałowy i elementarny ukształtowane zostały dość dawno, a ich pierwowzorem było ogniwo Leclanché'go. Składało się ono z anody cynkowej i katody z ditlenku manganu, uformowanej z dodatkiem grafitu, zanurzonych w roztworze chlorku amonu. Na początku dziewiętnastego wieku zostało ono zmodyfikowane poprzez zastąpienie płynnego elektrolitu pastą z częściowo odwodnionego gipsu i chlorku amonu, z dodatkiem chlorku cynku. W tzw. „suchym” ogniwie węglowo-cynkowym elektrodą dodatnią (katodą) jest pręt grafitowy otoczony mieszaniną tlenku manganu (MnO_2) i sproszkowanego grafitu, a elektrodą ujemną (anodą) kubeczek cynkowy służący jednocześnie jako pojemnik. Elektrolit stanowi wodny roztwór skrobi nasycony chlorkiem amonu (NH_4Cl) i chlorkiem cynku ($ZnCl_2$), oddzielony od katody przekładką papierową. Ze względu na zużywanie się pojemnika cynkowego i możliwość „wylewania się” agresywnego elektrolitu, ogniwa te mogą stanowić znaczne zagrożenie dla sprzętu elektronicznego. Materiałem anodowym w alkalicznym ogniwie cynkowo-manganowym jest pył cynkowy w matrycy żelowej (np. skrobiowej). Proces produkcji pyłu cynkowego prowadzony jest w starannie dobranych warunkach, zapewniających jego wysoką czystość chemiczną oraz odpowiednią wielkość ziaren. Gwarantuje to uzyskanie dużej powierzchni dostępnej w trakcie reakcji zachodzących podczas pracy ogniwa. Pozwala również na zmniejszenie wewnętrznych oporów, co przekłada się na większe gęstości prądowe. Natomiast materiałem katodowym jest uzyskiwany na drodze procesów elektrochemicznych dwutlenek manganu (MnO_2), zmieszany z węglem (grafitem lub sadzą). Ogniwo zamknięte jest w stalowym pojemniku, pełniącym jednocześnie rolę katodowego kolektora prądu. Elektrolitem jest stężony roztwór wodorotlenku potasu (KOH), do którego dodaje się tlenku cynku w celu zahamowania korozji cynku metalicznego, stanowiącego materiał anodowy. W niektórych przypadkach stosowany jest elektrolit w formie żelu. Roztwór wodorotlenku potasu gwarantuje dużą ruchliwość jonów przy utrzymaniu dużego zakresu temperatur, w którym ogniwa te mogą być stosowane. Dla ogniw cynkowo-manganowych ($Zn-MnO_2$) zaproponować można następujące reakcje elektrodowe:



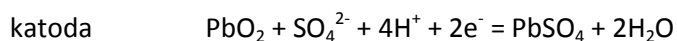
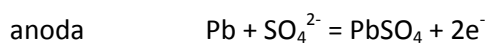
Przeciętne udziały głównych składników w bateriach alkalicznych cynkowo-manganowych przedstawiono w tabeli T_1.

T_ 1. Podstawowy skład surowcowy alkalicznych baterii cynkowo-manganowych, według [3].

Składnik	Udział, % wag.
Dwutlenek manganu (MnO ₂)	32 - 38
Stal	19 - 23
Cynk	11 - 16
Wodorotlenek potasu (KOH)	5 - 9
Grafit	3 - 5
Siarczan baru	< 5
Woda, papier, tworzywa sztuczne, inne	reszta

Ogniwa drugiego rodzaju. Jeżeli procesy zachodzące w ogniwie są odwracalne, czyli po zakończonym okresie rozładowania wytworzone produkty możemy za pomocą zewnętrznego źródła prądu przeprowadzić z powrotem w substraty i uzyskać stan wyjściowy ogniwa, to wtedy ogniwo takie nazywane jest odwracalnym (akumulatorem) lub ładowalnym. Jako przykłady tego typu ogniw wymienić można klasyczny akumulator ołowiowo-kwasowy, niklowo-kadmowy czy niklowo-wodorkowy.

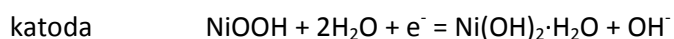
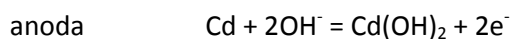
Akumulator ołowiowo – kwasowy (Pb). Jest to rodzaj akumulatora energii elektrycznej z elektrodami wykonanymi z ołowiu (Pb) i tlenku ołowiu (PbO₂), w którym elektrolitem jest 37 %-owy roztwór kwasu siarkowego. Znajduje zastosowanie przede wszystkim w motoryzacji jako źródło energii dla rozrusznika i innych urządzeń elektrycznych w samochodzie, często wykorzystywany jest również jako rezerwowe źródło zasilania dla urządzeń stacjonarnych. Akumulatory tego rodzaju zaczęto budować ponad 160 lat temu i nadal należą do najpopularniejszych. Ze względu na stosunkowo niską cenę typowy akumulator samochodowy wydawałby się najlepszy w domowych zastosowaniach do magazynowania energii elektrycznej, jednakże nie jest to prawdą. Zadaniem jego jest, bowiem oddanie dużej dawki prądu w chwili rozruchu silnika w celu poruszenia rozrusznikiem. Dlatego zbudowany jest on z wielu cienkich płytek o dużej powierzchni. Głębokie rozładowywanie doprowadza do powstania licznych mechanicznych naprężeń, które powodują ich niszczenie. Proces ten za każdym razem trwale zmniejsza pojemność akumulatora. W trakcie poboru prądu w ogniwie zachodzą następujące reakcje chemiczne na elektrodach:



i na obu elektrodach wydziela się siarczan ołowiu (IV) (PbSO₄). Stan całkowitego rozładowania akumulatora polega na pełnym przekształceniu obu elektrod w stały siarczan ołowiu i jest to proces nieodwracalny. W praktyce zapobiega się tzw. zasiarczeniu elektrod stosując specjalną ich konstrukcję, która utrudnia osadzanie się na ich powierzchni nieprzenikalnej warstwy kryształów siarczanu ołowiu. Istotne jest, że akumulatory samochodowe nie są generalnie zaprojektowane do częstego całkowitego rozładowania, lecz raczej do funkcjonowania w stanie pełnego naładowania. Ich wadą jest ryzyko wycieku kwasu siarkowego oraz parowanie wody, powodujące zbyt duże stężenie kwasu w elektrolicie. Rozwiązaniem jest zastosowanie bardzo szczelnej, nierozbieralnej obudowy i/lub elektrolitów żelowych. Te ostatnie są nadal wodnymi roztworami kwasu siarkowego, jednak zawierającymi środek żelujący (np. preparaty silikonowe). Zapobiega to jednocześnie parowaniu wody i wyciekom. Oba typy akumulatorów – uszczelnione i żelowe nazywa się „bezbosługowymi”, gdyż nie wymagają kontrolowania składu i ilości elektrolitu. Żadna forma elektrolitu nie zapobiega jednak problemom wynikającym z częstego rozładowywania akumulatora. Obudowy akumulatorów

nie są nigdy absolutnie szczelne, bo powodowałyoby to niebezpieczeństwo wybuchu na skutek dużego wzrostu ciśnienia we wnętrzu w efekcie wydzielania wodoru w trakcie przeładowywania [4]. Zbieranie i przetwarzanie akumulatorów ołowiowych odbywa się według odrębnego systemu i technologii.

Baterie niklowo-kadmowe (Ni-Cd) to najstarszy typ tzw. „akumulatorów”, obecnie sporadycznie wykorzystywanych w telefonach bezprzewodowych, radiotelefonach, kamerach, zabawkach czy sprzęcie gospodarstwa domowego. Cechuje je stosunkowo mała pojemność przy sporych wymiarach i wadze. Jednocześnie podczas ich użytkowania należy uważać na tzw. efekt pamięciowy i aby go uniknąć, należy całkowicie rozładować akumulator przed ponownym przystąpieniem do procesu ładowania. W przypadku niestosowania takiej procedury, gdy bateria będzie doładowywana, doprowadzi to do stopniowego zmniejszania się jej pojemności. Zbudowane są one z pojedynczych ogniw o napięciu 1,2 V. Przy odpowiednim użytkowaniu ich żywotność wynosi zaledwie 1000 cykli (ładowanie-rozładowanie). Ogniwo składa się z elektrody dodatniej (katody), wykonanej z wodorotlenku niklu (Ni(OH)_2), oraz elektrody ujemnej (anody), wykonanej z kadmu (Cd). Aktywny materiał anodowy stanowi metaliczny kadm z dodatkiem około 20 % żelaza oraz małych ilości niklu i grafitu. Całe ogniwo wypełnione jest elektrolitem, 6-molowym wodorotlenkiem potasu (KOH) lub wodorotlenkiem sodu (NaOH), jego skład materiałowy przytoczono w tabeli T_ 2. Na elektrodach ogniw tego typu zachodzą następujące reakcje:

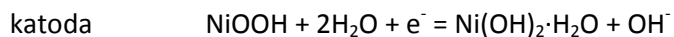
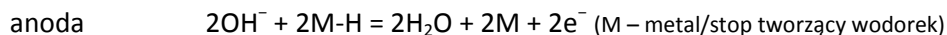


Baterie niklowo-kadmowe produkowane są w dwóch wersjach – jako ogniwa wentylowane lub szczelne. W pierwszym przypadku w procesie ładowania, po całkowitej regeneracji reagentów, na elektrodach przebiega elektroliza wody. Wydzielający się tlen i wodór są usuwane z baterii przez wentyl, który otwiera się przy odpowiednim ciśnieniu gazów. W ogniwach szczelnych ilość masy anodowej (Cd(OH)_2) jest większa od potrzebnej stechiometrycznie do masy katodowej (NiOOH). Po pełnym naładowaniu elektrody dodatniej zaczyna wydzielać się tlen, a na elektrodzie ujemnej zamiast pojawienia się wodoru zachodzi redukcja kadmu z drugiego stopnia utlenienia (Cd^{2+}) do kadmu metalicznego (Cd). Przy odpowiedniej konstrukcji baterii tlen powstający na katodzie dociera do anody, utleniając ponownie metaliczny kadm (Cd) do wodorotlenku kadmu (Cd(OH)_2), który w trakcie ładowania ponownie ulega redukcji do metalicznego kadmu (Cd). Stosowane od ponad 100 lat baterie niklowo-kadmowe (Ni-Cd) ze względu na obecność toksycznego kadmu zastępowane są coraz częściej przez baterie niklowo-wodorkowe (Ni-MH) [4].

T_ 2. Podstawowy skład surowcowy akumulatorów niklowo-kadmowych (Ni-Cd), według [3].

Składnik	Udział, % wag.
Nikiel (Ni) i jego związki	20 - 30
Stal	15 - 25
Kadm (Cd) i jego związki	12 - 25
Wodorotlenek potasu (KOH)	5 - 10
Wodorotlenek sodu (NaOH)	< 4
Wodorotlenek litu (Li(OH)_2)	< 4
Kobalt (Co) i jego związki	< 2
Woda, papier, tworzywa sztuczne, inne	reszta

Baterie niklowo-wodorkowe (Ni-MH) to przykład ogniwi drugiego rodzaju, które w swojej budowie zbliżone są do baterii niklowo-kadmowych (Ni-Cd), a różnią się od nich materiałem anody, którym w tym przypadku jest stop metaliczny absorbujący wodór. W jego skład wchodzi metale zdolne do tworzenia wodorków, zazwyczaj są to metale ziem rzadkich. Jako substancję aktywną katody stosuje się wodorotlenek niklu Ni(OH)_2 , który w trakcie ładowania przekształca się w NiOOH . Elektrolitem jest wodorotlenek potasu (KOH). Pojedyncze ogniwo niklowo-wodorkowe pozwala na uzyskanie około 1,2 V napięcia. Reakcje elektrodowe ogniwa zapisać można następująco:



Katoda zbudowana jest z porowatego polimeru, zaimpregnowanego „pastą” zawierającą aktywne związki niklu (Ni(OH)_2) i inne metale, mające na celu stabilizację elektrody, a także dodatki poprawiające jej przewodność, np. grafit lub proszek niklowy. Anoda baterii niklowo-wodorkowych (Ni-MH) składa się, podobnie jak katoda, z porowatego polimeru, zaimpregnowanego mieszaniną zawierającą metale zdolne do tworzenia wodorków. Wykazują one zdolność do absorpcji i desorpcji wodoru w trakcie ładowania i rozładowywania baterii. Skład materiałowy baterii niklowo-wodorkowych (Ni-MH) przedstawiono w tabeli T_ 3. W praktyce stosuje się dwa rodzaje mieszanek chłonnych. Pierwszą z nich jest AB_2 , gdzie A reprezentuje pierwiastek tworzący wodorek, którym może być cyrkon lub tytan, natomiast B to nikiel, kobalt, wanad, mangan, chrom lub glin. Drugą mieszanek stanowi typ AB_5 , w której A reprezentuje lantan lub inne pierwiastki ziem rzadkich, natomiast B to nikiel, kobalt lub glin. Anoda oraz katoda w baterii niklowo-wodorkowej rozdzielone są syntetyczną błoną porowatą, pełniącą dwojaką funkcję – izoluje ona elektrody, a zarazem umożliwia kontakt elektrolitu zawartego w obu przestrzeniach elektrodowych [5,6].

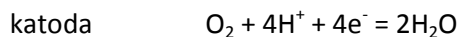
T_ 3. Podstawowy skład surowcowy baterii niklowo-wodorkowych (Ni-MH), według [3].

Składnik	Udział, % wag.
Nikiel (Ni) i jego związki	30 - 40
Stal	15 - 25
Wodorotlenek potasu (KOH)	10 - 15
Kobalt (Co) i jego związki	4 - 8
Mangan	< 2
Glin	< 1
Lantanowce, cynk	5 - 20
Woda, papier, tworzywa sztuczne, inne	reszta

Ogniwa paliwowe to trzeci typ opisywanych ogniw. Zasada ich działania polega na ciągłym dostarczaniu substratów w postaci paliwa ulegającego reakcjom utleniania za pomocą utleniacza (tlenu) i jednocześnie na odprowadzeniu produktów utleniania. Zestawienie głównych typów ogniw paliwowych przedstawiono w tabeli T_ 4. Podstawowym rodzajem ogniw paliwowych są ogniwa wodorowo-tlenowe, z membraną – elektrolitem o przewodnictwie jonami wodorowymi. Zwykle elektrody w takim ogniwie mają postać nawęglonego papieru pokrytego platyną w charakterze katalizatora, a elektrolitem mogą być membrany polimerowe. Gazowy wodór wprowadzany jest w obszar porowatej anody, gdzie przebiega reakcja:



Na katodzie przebiega proces redukcji, w którym uczestniczy drugi z reagentów, tlen:



Ostatecznym produktem jest woda, w stanie skupienia odpowiednim dla zastosowanego rozwiązania technicznego.

Oprócz omówionego wyżej, najczęściej stosowanego podziału ogniw galwanicznych na pierwotne, odwracalne (akumulatory) i paliwowe, można dokonać ich klasyfikacji w zależności od zastosowanego materiału, z którego wykonane są elektrody, składu elektrolitu, kształtu i budowy lub przeznaczenia. W tabeli T_ 5 , za opracowaniem [7], przedstawiono takie zestawienie.

T_ 4. Rodzaje ogniw paliwowych, według [8].

Ogniwo	Elektrolit	Elektrody	Paliwo	Temperatura pracy, zastosowanie ogniwa
Ogniwo alkaliczne, AFC (Alkaline Fuel Cell)	Roztwór wodorotlenku potasu: stężony 85 % (temperatura pracy < 250 °C), rozcieńczony 35-40 % (temperatura pracy < 120 °C)	Różne metale	Wodór (H ₂), hydrazyna (N ₂ H ₄), metan (CH ₄) Paliwo i utleniacz muszą być pozbawione CO ₂	Temperatura pracy: 100 – 200 °C Zastosowanie - technika kosmiczna i wojskowa (łodzie podwodne i pojazdy pancerne), transport
Ogniwo polimerowe (membranowe) (Solid Polymer Fuel Cell)	Jonowymienna membrana z polimeru sulfonofluorowęglowego	Platynowe	Wodór (H ₂), metanol (CH ₃ OH) Paliwo musi być pozbawione CO	Temperatura pracy: poniżej 120 °C Zastosowanie - głównie transport, pojazdy kosmiczne i wojskowe
Ogniwo z kwasem fosforowym PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	Stężony kwas fosforowy (100 %)	Platyna naniesiona na podłoże węglowe spajane teflonem	Wodór (H ₂), gaz ziemny, nafta, metanol (CH ₃ OH), biogaz Paliwo musi być odsiarczowane i pozbawione CO	Temperatura pracy: 150 – 200 °C Zastosowanie - jako źródło energii elektrycznej i ciepłej w obiektach użyteczności publicznej (szpitale, biura, hotele, niewielkie osiedla mieszkaniowe)
Ogniwa węglanowe (stopione węglany) MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	Mieszanka węglanów litowców (Li, K, Na)	Anoda – porowaty nikiel z dodatkiem chromu Katoda – porowaty tlenek niklu dotowany litem	Gaz ziemny, metanol CH ₃ OH, biogaz. Paliwo musi być konwertowane na gaz zawierający wodór H ₂ w odrębnym urządzeniu (reforming zewnętrzny lub reforming wewnętrzny z wykorzystaniem ciepła reakcji elektrochemicznej). Utleniacz to powietrze z dodatkiem CO ₂	Temperatura pracy: 600 – 700 °C Wysokotemperaturowe ogniwa węglanowe umożliwiają wykorzystanie produkowanego ciepła do celów grzewczych i w procesach technologicznych.
Ogniwa tlenkowe SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	Nieporowaty stały tlenek metalu, najczęściej cyrkonu ZrO ₂ stabilizowany tlenkiem itru Y ₂ O ₃		Gaz ziemny, biogaz. Paliwo musi być konwertowane na gaz zawierający wodór H ₂ w odrębnym urządzeniu (reforming zewnętrzny lub reforming wewnętrzny z wykorzystaniem ciepła reakcji elektrochemicznej).	Temperatura pracy: 900 – 1000 °C Ogniwa te znajdują się ciągle w fazie prac badawczych i ich zastosowanie w większej skali jest jeszcze odległe.

T_ 5. Handlowa klasyfikacja oraz typowe cechy głównych rodzajów baterii, według [7]

Najczęściej używana nazwa	Inne nazwy	Nazwa IEC ^{a)}	Nazwa ASI/NEDA ^{b)}	Typowa pojemność (mAh)	Napięcie nominalne (V)	Kształt	Ułożenie kontaktów	Wymiary [mm]	Uwagi
123	Bateria do kamer CR123	CR17354 (Li)	5018LC (Li)	1500 (Li) 700 (Li-jonowa)	3	Cylindryczny	+ cylindryczna wypustka - płaski koniec baterii	Długość 34,5 Średnica 17	Bateria oparta na ogniwie litowym
4,5-woltowa	Bateria płaska 1203 4,5V	3LR12 (Zn-MnO ₂) 3R12 (Zn-C)	MN 1203 (manganowa)	6100 (Zn-MnO ₂) 1200 (Zn-C)	4,5	Sześcienny	+ krótki pasek kontaktowy - długi pasek kontaktowy	Wysokość 65 Długość 61 Szerokość 21	Bateria typowa dla Europy, rzadko spotykana w innych częściach Świata
9-woltowa	PP3 9-Woltowa Bateria Radiowa MN 1604 Bateria kwadratowa	6LR61 (Zn-MnO ₂) 6F22 (Zn-C) 6KR61 (Ni-Cd)	1604A (Zn-MnO ₂) 1604D (Zn-C) 1604LC (Li) 7.2H5 (Ni-MH) 11604 (Ni-Cd)	565 (Zn-MnO ₂) 400 (Zn-C) 1200 (Li) 175 (Ni-MH) 120 (Ni-Cd) 500 (Li-polimerowa)	9, 7,2 (Ni-MH lub Ni-Cd) 8,4 (niektóre Ni-MH lub Ni-Cd)	Sześcienny	+ „męski” zatrzask - „żeński” zatrzask	Wysokość 48,5 Długość 26,5 Szerokość 17,5	Niektóre z baterii tego typu są złożone z 6 połączonych ze sobą akumulatorów typu AAAA
A23	23A 3LR50 MN21	3LR50 (Zn-MnO ₂)	1181A (Zn-MnO ₂)	40 (Zn-MnO ₂)	12	Cylindryczna lub „stos” guzikowych	+ cylindryczna wypustka - płaski koniec baterii	Długość 29 Średnica 10	Najczęściej wykorzystywana w urządzeniach zdalnego sterowania. Dla „stosu” baterii guzikowych wykorzystuje się 8 baterii typu LR932

AA	„Paluszek” MN 1500 MX 1500	LR6 (Zn-MnO ₂) R6 (Zn-C) FR6 (Li-SO ₂) HR6 (Ni-MH) KR157/51 (Ni-Cd) ZR6 (Ni-Mn)	15A (Zn-MnO ₂) 15D (Zn-C) 15LF (Li-SO ₂) 1.2H2 (Ni-MH) 10015 (Ni-Cd)	2700 (Zn-MnO ₂) 1100 (Zn-C) 3000 (Li-SO ₂) 1700-2900 (Ni-MH) 600-1000 (Ni-Cd)	1,5 1,2 (Ni-MH oraz Ni-Cd)	Cylindryczny	+ cylindryczna wypustka - płaski koniec baterii	Długość 50,5 mm Średnica 13,5 – 14,5 mm	C7/HP7
AAA	„Paluszek” MN2400 MX2400	LR03 (Zn-MnO ₂) R03 (Zn-C) FR03 (Li-SO ₂)	24A (Zn-MnO ₂) 24D (Zn-C) 24LF (Li-SO ₂)	1200 (Zn-MnO ₂) 540 (Zn-C) 800-1000 (Ni-MH)	1,5 1,2 (Ni-MH oraz Ni-Cd)	Cylindryczna	+ cylindryczna wypustka - płaski koniec baterii	Długość 44,5 Średnica 10,5	C16/HP16
AAAA	MX2500	LR8D425 (Zn-MnO ₂)	25A (Zn-MnO ₂)	625 (Zn-MnO ₂)	1,5	Cylindryczna	+ cylindryczna wypustka - płaski koniec baterii	Długość 42,5 Średnica 8,3	Marginalny typ baterii, wykorzystywany czasem w latarkach oraz glukometrach. Najczęściej wykorzystywany jako element konstrukcyjny baterii 9V
C	MN 1400 MX 1400	LR14 (Zn-MnO ₂) R14 (Zn-C)	14A (Zn-MnO ₂) 14D (Zn-C)	8000 (Zn-MnO ₂) 3800 (Zn-C) 4500-6000 (Ni-MH)	1,5 1,2 (Ni-MH)	Cylindryczna	+ cylindryczna wypustka - płaski koniec baterii	Długość 50 Średnica 26,2	C11/SP11/HP11; może być zastępowana baterią typu AA po zastosowaniu przejściówki z tworzywa sztucznego

CR927				30 (Li)	3	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 9,5 Wysokość 2,7	Używane w niewiel- kich świecących gad- żetach.
CR1220		CR1220 (Li)		40 (Li)	3	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 12,5 Wysokość 2,0	Standardowe natęże- nie pracy 0,1 mA
CR1225		CR1225 (Li)		50 (Li)	3	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 12,5 Wysokość 2,5	Standardowe natęże- nie pracy 0,2mA Maksymalne natęże- nie pracy 1 mA Maksymalne impul- sowe natężenie pracy 5 mA
CR1616		CR1616 (Li)		50 (Li)	3	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 16 Wysokość 1,6	Standardowe natęże- nie pracy: 0,1 mA
CR1620		CR1620 (Li)		78 (Li)	3	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 16 Wysokość 2,0	Standardowe natęże- nie pracy: 0,1 mA
CR2016	DL2016	CR2016 (Li)	5000LC (Li)	90 (Li)	3	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 20 Wysokość 1,6	Standardowe natęże- nie pracy: 0,1 mA Często wykorzystywa- ne w parach w urząd- zeniach wymagają- cych napięcia więk- szego niż 3V zamiast baterii CR2032

CR2025	DL2025	CR2025 (Li)	5003LC (Li)	160 (Li)	3	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 20 Wysokość 2,5	Standardowe natężenie pracy 0,2mA
CR2032	DL2032	CR2032 (Li)	5004LC (Li)	225 (Li)	3	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 20 Wysokość 3,2	Standardowe natężenie pracy 0,2 mA Maksymalne natężenie pracy: 3 mA Maksymalne impulsowe natężenie pracy 15 mA Bateria wykorzystywana w komputerach do podtrzymania prądu na płycie głównej
CR2450	DL2450	CR2450 (Li)	5029LC (Li)	610 (Li)	3	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnia 24,5 Wysokość 5,0	
CR-V3	CRV3 RCR-V3 (Lit-jonowa)			2000 (Li) 1300 (Lit-jonowa)	3	Sześcienna	+ i – po jednej stronie baterii	52,2 x 28.05 x 14,15	Bateria przeznaczona do kamer i cyfrowych aparatów fotograficznych
D	U2 MN1300 MX1300	LR20 (Zn-MnO ₂) R20 (Zn-C)	13A (Zn-MnO ₂) 13D (Zn-C)	19500 (Zn-MnO ₂) 8000 (Zn-C) 9000-11500 (Ni-MH)	1,5 1,2 (Ni-MH)	Cylindryczna	+ cylindryczna wypustka - płaski koniec baterii	Średnica 34,2 Długość 61,5	C2/SP2/HP2; może być zastąpiona baterią AA po zastosowaniu przejściówki z tworzywa sztucznego
Duplex	2R10				3	Cylindryczna	+ cylindryczna wypustka - płaski koniec baterii	Średnica 21,8 Długość 74,6	Złożona z 2 akumulatorów 1,5V

F					1,5	Cylindryczna	+ cylindryczna wypustka - płaski koniec baterii	Średnica 33 Długość 91	
J	7K67	4LR61 (Zn-MnO ₂)	1412A (Zn-MnO ₂)	625 (Zn-MnO ₂)	6	Sześcienna z wyciętym „rogiem”	Płaskie kontakty: - wierzchnia strona + brakujący róg	Wysokość 48,5 Długość 35,6 Szerokość 9,18	Stosowana w glukometrach oraz ciśnieniomierzach.
Lantern (Sprężynowa)	Lantern Spring Top MN908	4R25Y (Zn-MnO ₂) 4R25 (Zn-C)	908A (Zn-MnO ₂) 908D (Zn-C)	26000 (Zn-MnO ₂) 10500 (Zn-C)	6	Sześcienna	Kontakty w kształcie sprężyn: + w rogu - na środku	Wysokość 115 Długość 68,2 Szerokość 68,2	
Lantern (Screw)	Lantern Screw Top	4R25Y (Zn-MnO ₂) 4R25 (Zn-C)	915A (Zn-MnO ₂) 908 (Zn-C)	26000 (Zn-MnO ₂) 10500 (Zn-C)	6	Sześcienna	Kontakty w formie portów na śruby: + w rogu - na środku	Wysokość 115 Długość 68,2 Szerokość 68,2	
Lantern (Big)	918 R25-2 MN918	4LR25-24 (Zn-MnO ₂) 4R25-2 (Zn-C) 8R25 (Zn-C)	918A (Zn-MnO ₂) 918D (Zn-C)	52000 (Zn-MnO ₂) 22000 (Zn-C)	6	Sześcienna	Kontakty w formie portów na śruby	Wysokość 127 Długość 136,5 Szerokość 73	

N	MN9100	LR1 (Zn-MnO ₂)	910A (Zn-MnO ₂)	1000 (Zn-MnO ₂)	1,5	Cylindryczna	+ cylindryczna wypustka - płaski koniec baterii	Średnica 12 Długość 30,2	Wykorzystywana we wskaźnikach laserowych, pilotach do bram, mikrofonach bezprzewodowych etc.
SR41	AG3 LR41 D384/392	LR41 (Zn-MnO ₂) SR41 (Zn-Ag ₂ O)	1135SO (Zn-Ag ₂ O) 1134SO (Zn-Ag ₂ O)	32 (Zn-MnO ₂) 42 (Zn-Ag ₂ O)	1,50 (Zn-MnO ₂) 1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 7,9 Wysokość 3,6	
SR43	AG12 LR43 D303/357	LR43 (Zn-MnO ₂) SR43 (Zn-Ag ₂ O)	1133SO (Zn-Ag ₂ O) 1132SO (Zn-Ag ₂ O)	80 (Zn-MnO ₂) 120 (Zn-Ag ₂ O)	1,5 (Zn-MnO ₂) 1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 11,6 Wysokość 4,2	
SR44	AG13 LR44 D303/357	LR4 4 (Zn-MnO ₂) SR44 (Zn-Ag ₂ O)	1166A (Zn-MnO ₂) 1107SO (Zn-Ag ₂ O) 1131SOP (Zn-Ag ₂ O)	150 (Zn-MnO ₂) 200 (Zn-Ag ₂ O)	1,50 (Zn-MnO ₂) 1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 11,6 Wysokość 5,4	
SR48	AG5 D309/393	SR48 (Zn-Ag ₂ O)	1136SO (Zn-Ag ₂ O) 1137SO (Zn-Ag ₂ O)	70 (Zn-Ag ₂ O)	1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 7,9 Wysokość 5,4	
SR54	AG10 LR54 D389/390	LR54 (Zn-MnO ₂) SR54 (Zn-Ag ₂ O)	1138SO (Zn-Ag ₂ O)	100 (Zn-MnO ₂) 70 (Zn-Ag ₂ O)	1,50 (Zn-MnO ₂) 1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 11,6 Wysokość 3,1	

SR55	AG8 D381/391	SR55 (Zn-Ag ₂ O)	1160SO (Zn-Ag ₂ O)	40 (Zn-Ag ₂ O)	1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 11,6 Wysokość 2,1
SR57	SR927W AG7 D395/399	LR57 (Zn- MnO ₂) SR57 (Zn-Ag ₂ O)	1165SO (Zn-Ag ₂ O)	55 (Zn-Ag ₂ O)	1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 9,4 Wysokość 2,8
SR58	AG11 D361/362	SR58 (Zn-Ag ₂ O)	1158SO (Zn-Ag ₂ O)	24 (Zn-Ag ₂ O)	1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 7,9 Wysokość 2,1
SR59	AG2 D396/397	SR59 (Zn-Ag ₂ O)	1163SO (Zn-Ag ₂ O)	30 (Zn-Ag ₂ O)	1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 7,9 Wysokość 2,6
SR60	AG1 D364	SR60 (Zn-Ag ₂ O)	1175SO (Zn-Ag ₂ O)	20 (Zn-Ag ₂ O)	1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 6,8 Wysokość 2,15
SR66	AG4 D377	SR66 (Zn-Ag ₂ O)	1176SO (Zn-Ag ₂ O)	26 (Zn-Ag ₂ O)	1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 6,8 Wysokość 2,6
SR69	AG6 R371	SR69 (Zn-Ag ₂ O)			1,55 (Zn-Ag ₂ O)	Guzikowa	+ spód i bok baterii - góra baterii	Średnica 9,5 Wysokość 2,10

a) - International Electrotechnical Commission

b) - American National Standard Institute/National Electronic Distributors Associatio

3 Podstawy formalnoprawne gospodarki odpadami baterii

Ustawa (z dnia 24 kwietnia) 2009 o bateriach i akumulatorach [16] weszła w życie 12 czerwca 2009. Art. 11 ust. 2 i 3, art. 15 ust. 1 pkt 1 i ust. 2, art. 48, art. 49, art. 77, art. 86, art. 87 i art. 99 wchodzi w życie z dniem 28 sierpnia 2009 r.; art. 9 ust. 4 wchodzi w życie z dniem 26 września 2009 r.; art. 17-26 i art. 79 wchodzi w życie z dniem 1 października 2009 r.; art. 30, art. 32-43, art. 53-56, art. 65, art. 69, art. 72, art. 80, art. 82-85, art. 89, art. 90, art. 100, art. 111 pkt 1-13 i 15-20 oraz art. 114 pkt 2 wchodzi w życie z dniem 1 stycznia 2010 r.; art. 111 pkt 14 wchodzi w życie z dniem 1 maja 2010.; art. 15 ust. 1 pkt 2 i 3 wchodzi w życie z dniem 26 września 2011 r.; art. 66-68 wchodzi w życie z dniem 1 stycznia 2012 r. [16].

W Polsce do tego czasu nie było jednego aktu prawnego regulującego wszystkie sprawy związane z zagospodarowaniem zużytych baterii i akumulatorów. Przy rozwiązywaniu problemów dotyczących tego typu odpadów należało korzystać z następujących aktów prawnych:

- Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej [9]
- Ustawa z 27 kwietnia 2001 r. o odpadach [10]
- Ustawa z dnia 20 stycznia 2005 r. o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji [11]
- Ustawa z dnia 29 lipca 2005 r. o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym [12]
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 grudnia 2001 r. w sprawie zakresu informacji podawanych przy rejestracji przez posiadaczy odpadów zwolnionych z obowiązku uzyskiwania zezwoleń oraz sposobu rejestracji [13]
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 23 grudnia 2003 r. w sprawie rodzajów odpadów, których zbieranie i transport nie wymaga zezwolenia na prowadzenie działalności [14]
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów [15].

Zgodnie z rozporządzeniem Ministerstwa Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów [15], odpadowe baterie i akumulatory klasyfikowano, jako podgrupy 16 06 oraz 20 01 – odpady komunalne segregowane i gromadzone selektywnie. Wyszczególniano w nich następujące rodzaje odpadów:

- 160602* baterie i akumulatory niklowo-kadmowe
- 160603* baterie zawierające rtęć
- 160604 baterie alkaliczne (z wyłączeniem 160603)
- 160605 inne baterie i akumulatory
- 200133* baterie i akumulatory łącznie z bateriami i akumulatorami wymienionymi w 160602 lub 160603 oraz niesortowalne baterie i akumulatory zawierające baterie
- 200134 baterie i akumulatory inne niż wymienione w 200133

Obowiązujące akty prawne regulowały w sposób odmienny obowiązki producentów baterii pierwotnych, akumulatorów małogabarytowych, akumulatorów niklowo-kadmowych i producentów akumulatorów kwasowo-ołowiowych. Dobrze funkcjonował jedynie mechanizm prawny wprowadzający opłatę depozytową. Odnosiło się to jednak tylko do baterii i akumulatorów kwasowo-ołowiowych. Natomiast regulacje prawne w postaci opłat produktowych przynosiły

wymierne efekty ekonomiczne tylko w przypadku akumulatorów niklowo-kadmowych ze względu na wysokie ceny niklu. Pozostałe baterie i akumulatory były zbierane i przetwarzane przez funkcjonujący od kilku lat system, który nie jest jeszcze rozwinięty na skalę powszechną.

Przygotowanie projektu ustawy o zużytych bateriach i akumulatorach oraz jej uchwała, wynikała z konieczności transpozycji przez wszystkie kraje członkowskie dyrektywy 2006/66/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 6 września 2006 r. w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów oraz uchylającej dyrektywę 91/157/EWG [1]. Dyrektywa 2006/66/WE dotyczy wprowadzonych do obrotu baterii i akumulatorów (w tym zakazuje wprowadzenia baterii i akumulatorów zawierających powyżej 0.0005 % rtęci i powyżej 0.002 % kadmu, bez względu czy są wmontowywane do urządzeń, za wyjątkiem ogniw guzikowych o zawartości rtęci nie wyższej niż 2 % wagowo) oraz zbierania, przetwarzania recyklingu i unieszkodliwiania zużytych baterii i akumulatorów. Przedmiotowa dyrektywa obejmuje swym zakresem wszystkie baterie i akumulatory wprowadzone do obrotu na obszarze Wspólnoty Europejskiej, niezależnie od ich rodzajów, kształtu, pojemności, masy, składu materiałowego i sposobu użycia. Jednocześnie w art. 2 ust. 2 dyrektywy 2006/66/WE ustanowiono dwa wyjątki, do których nie mają zastosowania jej przepisy. Należą do nich baterie i akumulatory używane w urządzeniach związanych z ochroną podstawowych interesów bezpieczeństwa państw członkowskich, broni, amunicji i urządzeniach wojennych, z wyjątkiem produktów, które nie są przeznaczone specjalnie do celów wojskowych, a także w urządzeniach przeznaczonych do wysłania w przestrzeń kosmiczną.

Poszczególne kraje członkowskie miały obowiązek wdrożenia postanowień dyrektywy do dnia 26 września 2008 roku, w Polsce dyrektywa ta została przyjęta w dniu 24 kwietnia 2009 roku. W świetle obowiązujących przepisów przedsiębiorcy wprowadzający do obrotu baterie i akumulatory podlegali przepisom ustawy z dnia 11 maja 2001 r. o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej [9]. Natomiast ustawa o bateriach i akumulatorach [16] reguluje obowiązki przedsiębiorców wprowadzających baterie i akumulatory i tym samym wyłącza ich z ustawy o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej [9]. Ponadto uchyla art. 41 ustawy o odpadach oraz dokonuje niezbędnych zmian przepisów o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym.

Przedmiotowa ustawa [16] określa wymagania dla baterii i akumulatorów, odpadów w postaci zużytych baterii i akumulatorów, jak również sprzętu, który jest w całości lub części zasilany bateriami i akumulatorami, albo jest przystosowany do takiego zasilania. Wprowadzający baterie i akumulatory lub działające w ich imieniu osoby trzecie ponoszą wszystkie koszty wynikające ze zbierania, przetwarzania i recyklingu wszystkich zużytych baterii i akumulatorów przenośnych, przemysłowych i samochodowych. Ponadto w ustawie zostały określone obowiązki dla wprowadzających baterie i akumulatory, użytkowników końcowych baterii i akumulatorów oraz obowiązki w zakresie zbierania i przetwarzania zużytych baterii i akumulatorów. W przedmiotowej ustawie zaproponowano trzy mechanizmy finansowania: opłatę produktową, opłatę depozytową oraz opłatę za wprowadzenie do obrotu baterii i akumulatorów przenośnych. Natomiast z ustawy wyłączone zostały baterie i akumulatory, które używane są w urządzeniach służących ochronie bezpieczeństwa lub porządku publicznego państw członkowskich Wspólnoty Europejskiej, jeżeli urządzenia te są przeznaczone wyłącznie do celów wojskowych oraz baterie i akumulatory, które są używane w urządzeniach służących do wysłania w przestrzeń kosmiczną.

Dla zapewnienia określonych przepisami prawnymi poziomów zbierania baterii i akumulatorów przenośnych, w ustawie zobowiązano sprzedawców detalicznych baterii i akumulatorów przenośnych w jednostkach detalicznych, których powierzchnia sprzedaży przekracza 25 m², sprzedawców hurtowych baterii i akumulatorów przenośnych oraz prowadzących usługi w zakresie wymiany zużytych baterii i akumulatorów do przyjmowania tego rodzaju odpadów. Ponadto wskazano, że mogą zostać stworzone miejsca odbioru zużytych baterii i akumulatorów. Zgodnie z ustawą użytkownik końcowy baterii i akumulatorów może oddać zużyte baterie i akumulatory przenośne do:

- sprzedawcy detalicznego
- sprzedawcy hurtowego
- podmiotu świadczącego usługi w zakresie wymiany baterii i akumulatorów (zwanego w ustawie punktami serwisowymi)
- innych miejsc odbioru, np. szkoły, urzędy itp.
- punktów zbierania odpadów prowadzonych przez zbierającego zużyte baterie i akumulatory

Zebrane u sprzedawcy detalicznego, sprzedawcy hurtowego oraz w innych miejscach odbioru zużyte baterie i akumulatory powinny trafiać do zbierającego zużyte baterie i akumulatory. Natomiast w przypadku punktów serwisowych oraz zakładów przetwarzania zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego, podmioty te mogą oddać zużyte baterie i akumulatory albo bezpośrednio do zbierającego zużyte baterie i akumulatory albo do zakładu przetwarzania, w którym prowadzone są procesy polegające na sortowaniu zużytych baterii i akumulatorów. Następnie tak przygotowane baterie powinny zostać odpowiednio zagospodarowywane.

W przypadku baterii i akumulatorów samochodowych ich użytkownik zobowiązany jest do oddania powstałych z nich odpadów do sprzedawcy detalicznego akumulatorów kwasowo-ołowiowych, do punktów serwisowych lub do punktów zbierania odpadów prowadzonych przez zbierającego zużyte baterie i akumulatory. Sprzedawca detaliczny będzie natomiast przekazywał zebrane zużyte baterie i akumulatory samochodowe do zbierającego zużyte baterie i akumulatory, natomiast punkt serwisowe będą mogły przekazać zebrane odpady albo do zbierającego, albo do zakładu przetwarzania zużytych baterii i akumulatorów. Baterie zebrane w punktach serwisowych będą mogły być przekazywane zbierającym zużyte baterie i akumulatory lub bezpośrednio do zakładu przetwarzania. Do zbierających zużyte baterie i akumulatory będą również trafiać zużyte baterie i akumulatory zebrane w stacjach demontażu, o których mowa w ustawie o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji. Wszystkie zużyte baterie i akumulatory samochodowe, zebrane przez zbierającego, będą przekazywane do zakładów przetwarzania. Również wprowadzający baterie i akumulatory samochodowe będzie zobowiązany odebrać na własny koszt zużyte baterie i akumulatory.

W przypadku użytkowników baterii i akumulatorów przemysłowych, powstałe z nich odpady będą oni zobowiązani przekazać do punktów serwisowych, sprzedawcy detalicznego akumulatorów przemysłowych lub bezpośrednio do zakładu przetwarzania, gdzie zostaną poddane procesom recyklingu. Również wprowadzający baterie i akumulatory przemysłowe będzie zobowiązany odebrać na własny koszt zużyte baterie i akumulatory.

W ustawie zrezygnowano z możliwości funkcjonowania tzw. osób trzecich, jak obecnie funkcjonujących organizacji odzysku na podstawie ustawy o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz opłacie produktowej i opłacie depozytowej [16].

Założeniem przepisów jest położenie większego nacisku na rozszerzoną odpowiedzialność podmiotów wprowadzających do obrotu baterie i akumulatory, od momentu wprowadzenia na rynek do ostatecznego jego zagospodarowania odpadu. Ustawa przewiduje możliwość uczestniczenia podmiotów pośredniczących w realizacji obowiązków (tzw. osób trzecich), które na podstawie umów z podmiotami wprowadzającymi do obrotu baterie i akumulatory będą mogły funkcjonować na zasadach określonych podobnie jak dla organizacji odzysku.

W ustawie zrezygnowano również z funkcjonujących do tej pory w ustawie o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i o opłacie depozytowej [9] dokumentów potwierdzających odzysk i recykling wydawanych przez prowadzących odzysk lub recykling baterii i akumulatorów. Dyrektywa 2006/66/WE nie wymaga od wprowadzających baterie i akumulatory osiągnięcia poziomów recyklingu, wymaga natomiast osiągnięcia poziomów zbierania zużytych baterii i akumulatorów, nie mniejszych niż 25 % do dnia 26 września 2012 r. i 45 % do dnia 26 września 2016 r.

Poziomy recyklingu, o których mowa w dyrektywie 2006/66/WE, i które powinna Polska osiągnąć najpóźniej do 26 września 2010 r., odnoszą się jedynie do efektywności procesów recyklingu zużytych baterii i akumulatorów, które muszą być przeprowadzone w instalacjach i przy zastosowaniu technologii pozwalających osiągnąć te poziomy (65 % w przypadku akumulatorów kwasowo-olowiowych, 75 % w przypadku akumulatorów niklowo-kadmowych i 50 % w przypadku innych zużytych baterii i akumulatorów). Zgodnie z przepisami ustawy tylko takie instalacje i technologie będą mogły uzyskać odpowiednie zezwolenia i uczestniczyć w systemie przetwarzania zużytych baterii i akumulatorów.

Należy przy tym zaznaczyć, że podmioty prowadzące działalność w zakresie gospodarowania odpadami w postaci zużytych baterii i akumulatorów są zobowiązane uzyskać niezbędne decyzje administracyjne i spełniać wymagania przepisów odrębnych.

Prowadzący działalność w zakresie wytwarzania, zbierania lub innych form zagospodarowania odpadów w postaci zużytych baterii i akumulatorów są zobowiązani uzyskać niezbędne decyzje administracyjne.

Na podstawie przepisów ustawy o odpadach, wytwórca odpadów w postaci zużytych baterii i akumulatorów, w zależności od masy wytworzonych odpadów oraz rodzaju działalności, jest zobowiązany do:

- uzyskania decyzji zatwierdzającej program gospodarki odpadami niebezpiecznymi, jeżeli wytwarza odpady niebezpieczne w ilości powyżej 0,1 Mg, nie dotyczy to wytwórcy odpadów prowadzącego instalacje, na której prowadzenie wymagane jest pozwolenie zintegrowane, nie dotyczy również wytwarzania zużytych baterii i akumulatorów powstających w gospodarstwach domowych i klasyfikowanych jako odpad komunalny

lub

- przedłużenia informacji o wytwarzanych odpadach oraz o sposobach gospodarowania wytworzonymi odpadami, jeżeli wytwarza odpady niebezpieczne w ilości do 0,1 Mg rocznie, albo powyżej 5 Mg rocznie odpadów innych niż niebezpiecznych (nie dotyczy jak wyżej)

lub

- uzyskania pozwolenia na wytworzenie odpadów, które powstają w związku z eksploatacją instalacji, jeżeli wytwarza powyżej 1 Mg odpadów niebezpiecznych rocznie lub powyżej 5 tysięcy Mg odpadów innych niż niebezpieczne rocznie (nie dotyczy jak wyżej).

Prowadzący miejsce odbioru (np. szkoła, urząd) nie jest zobowiązany do uzyskiwania decyzji w zakresie gospodarowania odpadami, gdyż na mocy ustawy o zużytych bateriach i akumulatorach jest zwolniony z obowiązku decyzji administracyjnych określonych w przepisach ustawy o odpadach.

Na podstawie przepisów ustawy o odpadach prowadzący działalność w zakresie zbierania zużytych baterii i akumulatorów jest zobowiązany do uzyskania zezwolenia na prowadzenie działalności w zakresie zbierania odpadów natomiast, jeżeli posiada pozwolenie na wytworzenie odpadów lub decyzję zatwierdzającą program gospodarki odpadami niebezpiecznymi jest zwolniony z obowiązku uzyskania odrębnego zezwolenia na prowadzenie działalności w zakresie zbierania odpadów, jeżeli zbieranie jest uwzględnione w pozwoleniu na wytworzenie odpadów, lub w innych decyzjach dotyczących na gospodarowaniem odpadami. Ponadto nie jest wymagane zezwolenie na prowadzenie działalności w zakresie zbierania odpadów komunalnych, wytwarzanych na terenie nieruchomości przez władającego nieruchomością, dla podmiotu zgłoszonego do rejestru prowadzonego przez starostę właściwego ze względu na miejsce prowadzenia zbierania.

Zbierający zużyte baterie i akumulatory, jest jednocześnie odbierającym odpady komunalne, zgodnie z ustawą o utrzymaniu czystości i porządku w gminach, jest zobowiązany do uzyskania zezwolenia na prowadzenie działalności w zakresie odbierania odpadów komunalnych od właścicieli nieruchomości.

Posiadacz odpadów prowadzący działalność w zakresie przetwarzania i recyklingu zużytych baterii i akumulatorów, na podstawie przepisów ustawy o odpadach, jest zobowiązany do:

- uzyskania pozwolenia na wytworzenie odpadów, które powstają w związku z eksploatacją instalacji, jeżeli w wyniku przetwarzania zużytych baterii i akumulatorów wytwarza powyżej 1 Mg odpadów niebezpiecznych rocznie lub powyżej 5 tysięcy Mg odpadów innych niż niebezpieczne rocznie (poza prowadzącymi instalacje wymagające uzyskanie pozwolenia zintegrowanego)

lub

- uzyskania decyzji zatwierdzającej program gospodarki odpadami niebezpiecznymi, jeżeli w wyniku przetwarzania zużytych baterii i akumulatorów wytwarza odpady niebezpieczne w ilości powyżej 0,1 Mg rocznie (poza prowadzącymi instalacje wymagające uzyskania pozwolenia zintegrowanego)

lub

- przedłużenia informacji o wytwarzanych odpadach oraz o sposobach gospodarowania wytworzonymi odpadami, jeżeli wytwarza odpady niebezpieczne w ilości do 0,1 Mg rocznie albo powyżej 5 Mg rocznie odpadów inne niż niebezpieczne (poza prowadzącymi instalacje wymagające uzyskania pozwolenia zintegrowanego).

Ponieważ w procesie przetwarzania zużytych baterii i akumulatorów, zachodzi również proces odzysku, posiadacz odpadów jest zobowiązany do uzyskania zezwolenia na prowadzenie działalności w zakresie odzysku.

Ponadto posiadacze odpadów zobowiązani są do prowadzenia ilościowej i jakościowej ewidencji odpadów oraz przedkładania odpowiednim organom ochrony środowiska zbiorczych informacji o ich gospodarowaniu.

4 Implementacja Dyrektywy 2006/66/WE w krajach Unii Europejskiej - przykłady

Na dotychczasowej podstawie prawnej w krajach UE powstała zwykle jedna lub dwie specjalistyczne organizacje dla realizacji celów dyrektywy. Zajmują się one kompleksowo zbiórką baterii, kierując następnie cały ich strumień do zakładów, gdzie poddawane są recyklingowi. System finansują opłaty wnoszone przez producentów (importerów) baterii, obejmujące całą ich ilość docierającą na rynek. Poniżej przedstawiono kilka wybranych systemów funkcjonujących w krajach UE.

W **Niemczech** sprawami baterii zajmuje się założona w 1998, GRS Batterien. Jej działalność oparta jest na rozporządzeniu BATTV z lipca 2001 roku, zakładającym zmniejszenie ilości baterii w odpadach komunalnych poprzez: produkowanie akumulatorów, wyłączenie ze sprzedaży ogniwo zawierających związki szkodliwe oraz zbiórkę, recykling i utylizację zużytych ogniwo. Ponadto powyższe rozporządzenie nakłada obowiązek nieodpłatnego zwrotu zużytych akumulatorów i baterii oraz umieszczenia w punktach sprzedaży informacji o oznaczeniach stosowanych na bateriach i konieczności ich zwrotu po zużyciu. Dla zapewnienia realizacji tych zapisów GRS podpisała umowy z ponad 600 podmiotami wprowadzającymi baterie na rynek. Współpraca z podmiotami i przepływ informacji odbywa się na kodowanej płaszczyźnie internetowej. W ogólnie dostępnym serwisie [17] można znaleźć wszelkie informacje dla użytkowników baterii i zgłosić się do prowadzonych konkursów. Organizacja, której roczny budżet wynosi prawie 300 mln euro, prowadzi bardzo intensywne kampanie zwiększające świadomość użytkowników baterii i informujące o możliwościach i potrzebie zbiórki baterii. Wykorzystuje w tym celu znane postacie ze świata mediów i filmu. Prowadzi też bezpośrednią akcję objazdową BATT-X-PRESS. Stworzona przez GRS sieć zbiórki opiera się na ogólnie dostępnych 140 tysiącach punktów w urzędach, centrach handlowych i miejscach prowadzących sprzedaż akumulatorów i baterii. Zebrane odpady gromadzone są w dwóch centrach sortowniczych, gdzie rozdzielane są na poszczególne rodzaje. Następnie wysyłane są do zakładów poddających je procesom odzysku i recyklingu w Niemczech, Francji i Austrii.

W **Belgii** od 1995 roku funkcjonuje jedna organizacja odpowiedzialna za zbiórkę i recykling baterii – Bebat. Zadanie to ułatwia obowiązkowa opłata „eko-tax”, nałożona na producentów i importerów ogniwo, a wynosi ona 0,5 euro za każdą sztukę. Jest to jedyne takie rozwiązanie w całej Wspólnocie europejskiej. To obciążenie finansowe można zmniejszyć pod warunkiem włączenia się w system zbiórki i recyklingu Bebat. Wpłaca się wtedy 0,12 euro. Użycie tego narzędzia umożliwia „oznakowanie” każdego ogniwa trafiającego na rynek, a przez to włączenie go w łańcuch recyklingu. Zarządzenie systemem prowadzone jest poprzez serwis internetowy, zaś jego obsługę powierzono, dla zapewnienia poufności danych handlowych, zewnętrznej firmie. System zbiórki rozwijany jest poprzez sieć punktów zbiórki w szkołach, szpitalach i przemyśle, w klubach i stowarzyszeniach, przy urzędach oraz poprzez komunalne pojemniki na odpady niebezpieczne. Dla wygody mieszkańców wysyła im się pocztą woreczki do domowej zbiórki odpadów baterijnych, a raz w roku do punktów zbiórki dostarcza się nowe pojemniki na te odpady. Ponadto, w celu podnoszenia świadomości ekologicznej społeczeństwa, corocznie prowadzone są ogólnokrajowe kampanie medialne. Biorą w nich udział gwiazdy sportu i ekranu, zachęcając do segregacji elektrochemicznych źródeł prądu. Uzyskane akumulatory i baterie poddawane są sortowaniu w zakładzie w Antwerpii, a następnie wysyłane do firm zajmujących się ich recyklingiem. Baterie cynkowo-węglowe i alkaliczne trafiają do

firmy Revatech w Liege oraz Erachem Comilog w Tertre. Inne rodzaje są wysyłane do Francji i Szwajcarii.

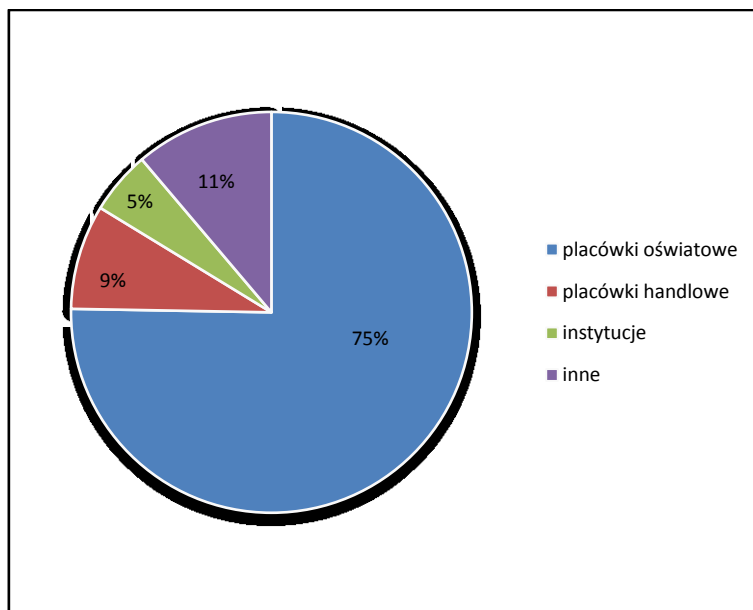
Republika Czeska. Ciekawe rozwiązania w zakresie zbierania i odzysku baterii wprowadzono u naszych południowych sąsiadów. W latach 1999 - 2000 powstało Czeskie Stowarzyszenie Baterii Małogabarytowych, które w rok później zawarło dobrowolne porozumienie z czeskim Ministerstwem Środowiska. W lutym 2002 roku na mocy ustawy o odpadach wprowadzono prawny obowiązek odbioru zużytych baterii, a we wrześniu tego samego roku powstała krajowa organizacja ds. zbierania i recyklingu baterii, pod nazwą Ekobat. Jest to spółka z o.o., utworzona przez sześciu producentów baterii. Kluczowe postanowienia czeskiego prawa dotyczące baterii są następujące: istnieje obowiązek zbierania wszystkich rodzajów baterii, koszty organizowania zbiórki i odzysku oraz recyklingu ponoszą producenci i importerzy baterii, a placówki handlu detalicznego mają obowiązek współpracy z producentami i bezpłatnego odbierania zużytych baterii od użytkowników. Zebrane w systemie zbiórki baterie kierowane są do centralnej sortowni w miejscowości Kladno, skąd poszczególne ich rodzaje trafiają do odzysku i recyklingu w kraju oraz we Francji i Austrii.

W **Polsce** istnieje kilka systemów zbierania baterii i akumulatorów małogabarytowych, których zasięg i skala są bardzo różne. Reba Organizacja Odzysku S.A jest spółką, która w kraju w najlepszym stopniu wyspecjalizowała się w tworzeniu systemu zbiórki i odzysku baterii oraz akumulatorów małogabarytowych. Została ona założona w 2003 roku przez pięciu największych producentów baterii obecnych na polskim rynku: Energizer Group Polska Sp. z o.o., GP Battery Poland Sp. z o.o., Procter&Gamble DS. Polska Sp. z o.o., Varta Baterie Sp. z o.o. i Panasonic Energy Sales Europe N.V, wprowadzających na rynek krajowy 60 % baterii i akumulatorów. Jako główny cel spółka postawiła sobie stworzenie systemu zbiórki baterii o zasięgu ogólnokrajowym. System ten miałby umożliwić przedsiębiorcom i organizacji odzysku Reba poddawanie odzyskowi (w kolejnych latach) takich ilości baterii, które w możliwie niewielkim stopniu odbiegałyby od wskaźników ustalonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 24 maja 2005 roku w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i pożytkowych [18].

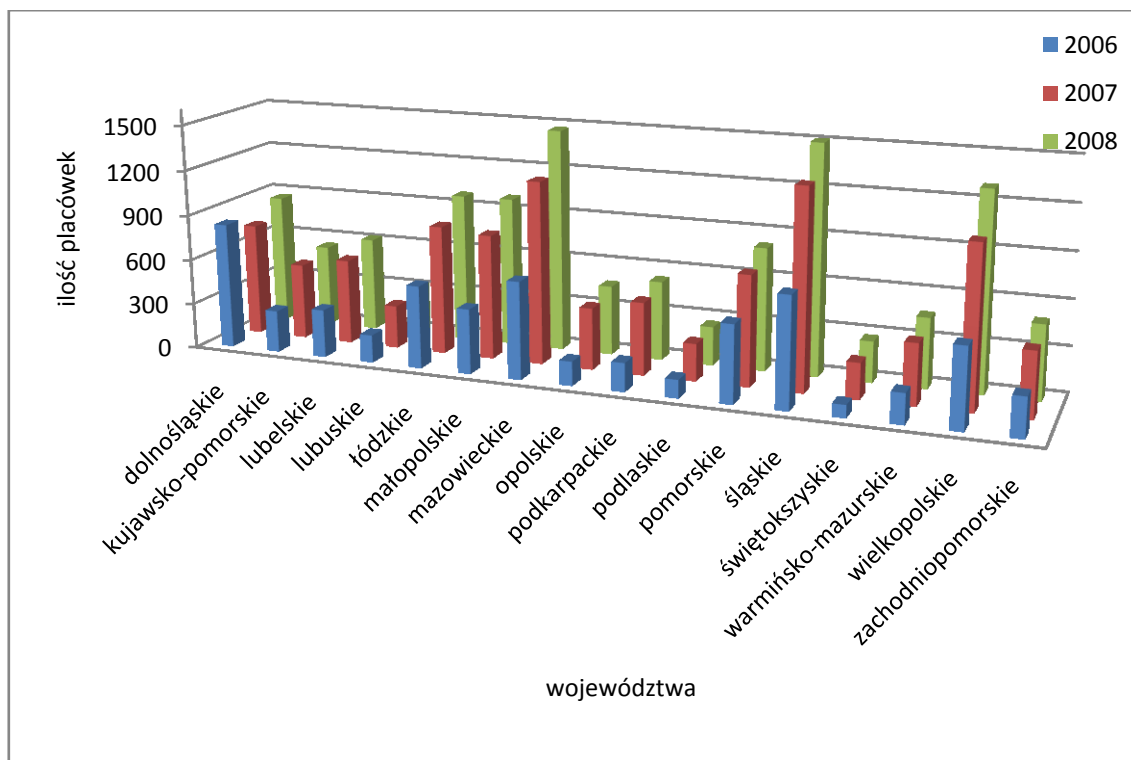
Na wykresie W_1 przedstawiono źródła pozyskiwania odpadu bateryjnego przez organizację odzysku Reba. Jak łatwo zauważyć najwięcej odpadu tego typu pozyskują placówki oświatowe przekazujące średnio 75 % masy zużytych baterii zebranych w skali roku przez organizację [19]. Ponadto Reba Organizacja Odzysku współpracuje z wieloma innymi instytucjami, dla przykładu w roku 2005 przy zbiórce baterii nawiązała współpracę z 1800 placówkami handlowymi (supermarkert, hipermarkety), 175 jednostkami administracji samorządowej (starostwa, gminy, komunalne związki gmin) i kilkudziesięcioma szpitalami, a także z elektrowniami, zakładami energetycznymi i firmami robót drogowych [20].

Tak duże zaangażowanie szkół w zbiórkę zużytych baterii związane jest z realizowanym na szeroką skalę Programem Szkolnym Reba. Edycja 2008/2009 przebiega pod hasłem *Zbieraj baterie, chroń Ziemię, chroń siebie*, do którego mogła przystąpić każda placówka oświatowa zarówno szkoła, jak i przedszkole [21]. Każdy zebrany kilogram zużytych baterii przekazany do Reby to 1 punkt na koncie utworzonym przez daną placówkę w internetowym systemie. Punkty te można wymienić na nagrody z katalogu. W zamian za zbiórkę zużytych baterii Reba oferuje nieodpłatne dostarczanie pojemników w ilości określonej przez koordynatorów zbiórki (w przypadku placówek oświatowych koordynatorami zbiórki są nauczyciele), dostarczanie materiałów edukacyjnych oraz bezpłatny odbiór zebranych

baterii przez firmy operatorskie. W Programie Szkolnym Reba uczestniczy 8,5 tysiąca szkół z całej Polski, rozwój placówek w nim uczestniczących w latach 2006-2008 przedstawia wykres W_2.

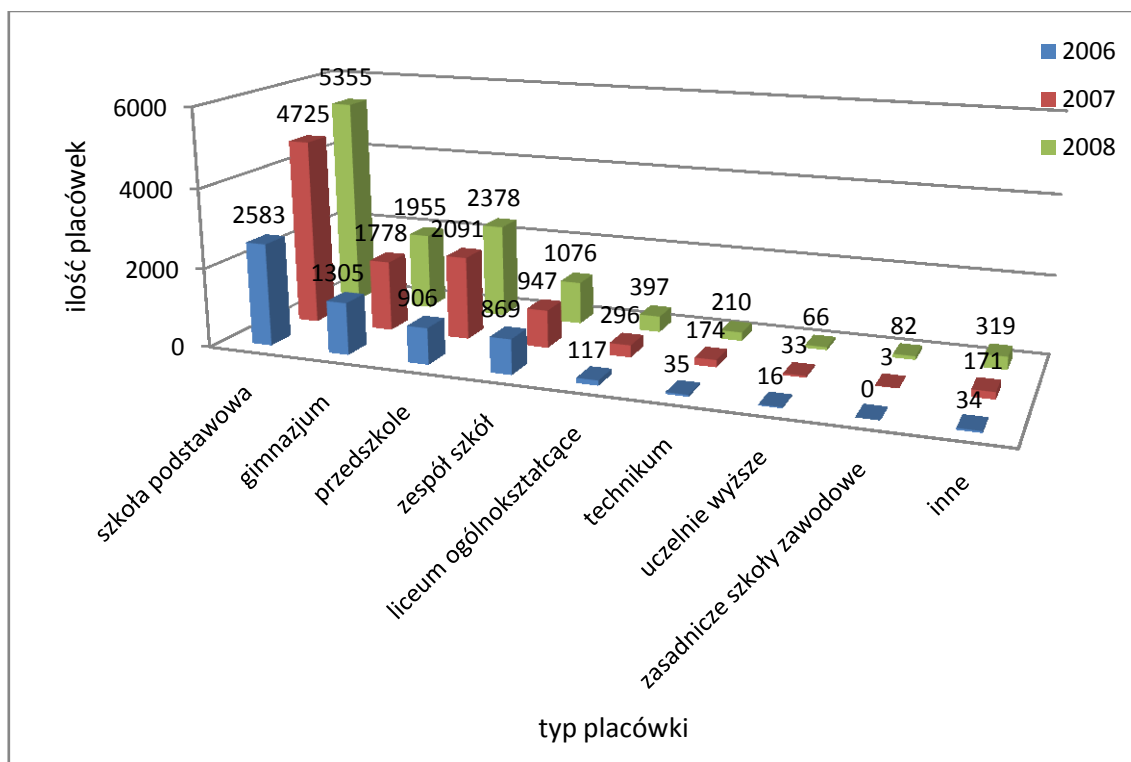


W_1. Źródła pozyskiwania odpadów bateryjnych przez Reba Organizacja Odzysku [19].



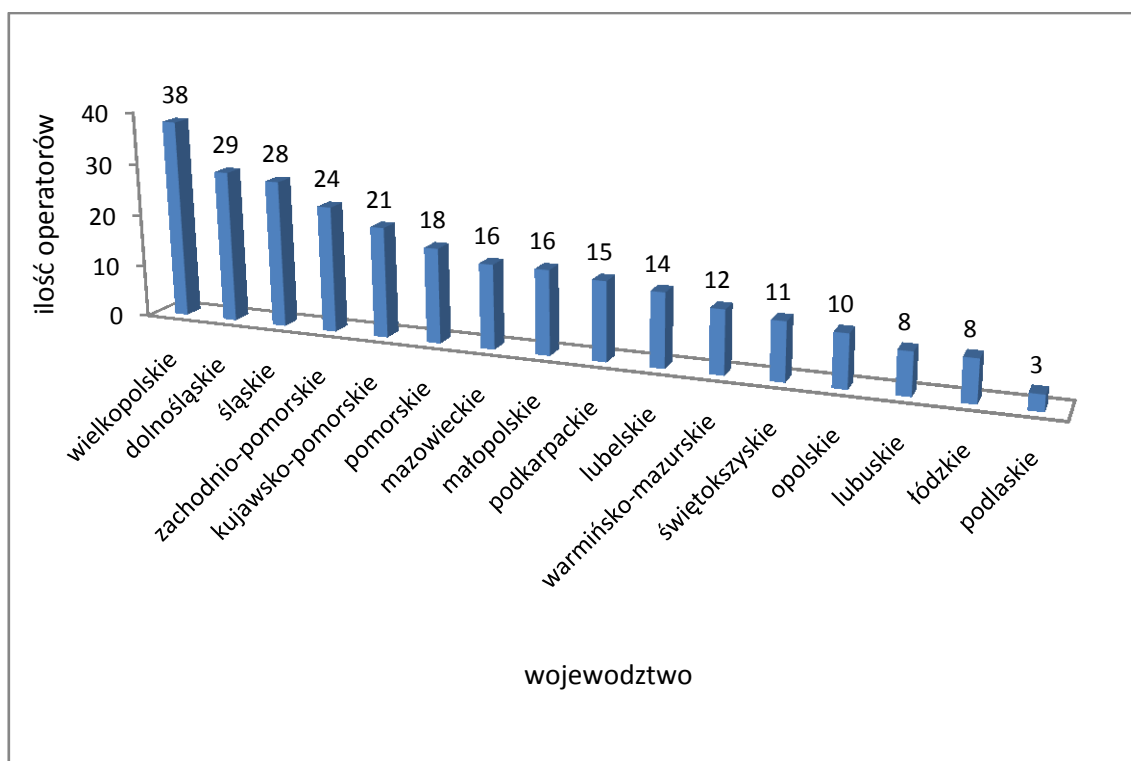
W_2. Rozwój ilości placówek uczestniczących w Programie Szkolnym Reba Organizacja Odzysku w poszczególnych województwach w latach 2006 – 2008 [22].

Jednocześnie przy współpracy z władzami samorządowymi oraz organizacjami pozarządowymi związanymi z ochroną środowiska Reba organizuje seminaria szkoleniowe dla nauczycieli promujące zbiórkę zużytych baterii w placówkach oświatowych. W 2008 roku Program Szkolny Reba najlepiej rozwinął się w szkołach podstawowych w programie uczestniczyło 5355 placówek, w gimnazjach 1955 placówek i przedszkolach 2378 placówek. Rozwój ilości poszczególnych typów placówek oświatowych uczestniczących w Programie Szkolnym Reba w latach 2006 - 2008 przedstawia wykres W_3.



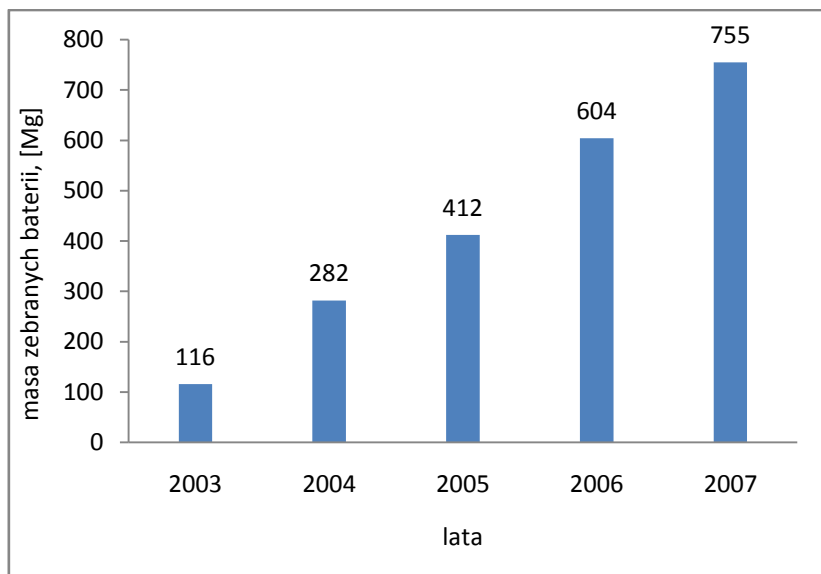
W_3. Ilość poszczególnych typów placówek oświatowych uczestniczących w Programie Szkolnym Reba w latach 2006-2008 [22].

Aktualną liczbę operatorów zbiórki zużytych baterii współpracujących z Reba Organizacją Odzysku w poszczególnych województwach przedstawia wykres W_4. Operatorzy gromadzą większe ilości odpadów (powyżej pięciuset kilogramów), a następnie przewożą je do miejsc sortowania. W Polsce funkcjonują trzy sortownie zużytych baterii i akumulatorów małogabarytowych w Warszawie: firma AG Complex Sp z o.o., Bolesław Recykling Sp. z o.o. w Bukownie i Ecoren DKE w Polkowicach. W Bukownie i Polkowicach posegregowane odpady poddawane są procesom odzysku/recyklingu i unieszkodliwiania.

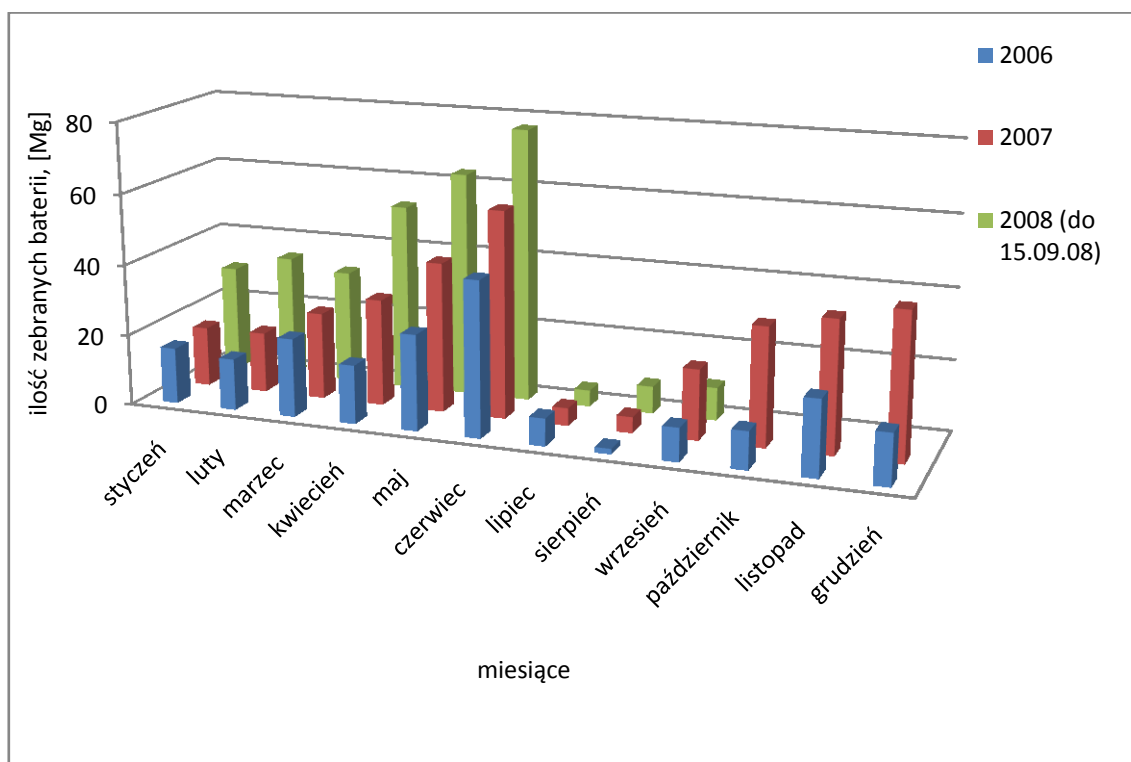


W_4. Aktualna liczba operatorów zbiórki zużytych baterii współpracujących z Reba Organizacja Odzysku w poszczególnych województwach [22].

Masę zużytych baterii zebranych i skierowanych do odzysku/recyklingu oraz dynamikę efektów zbiórki baterii w kolejnych miesiącach przez Reba Organizację Odzysku S.A w poszczególnych latach działalności przedstawiają wykresy W_5 i W_6. Ilość zebranych odpadów baterii w roku 2007 roku wyniosła 755 Mg, w ujęciu ilościowym jest to dużo, jednak stanowi to zaledwie dziesięć procent ilości baterii, jakie zostały wprowadzone na rynek polski w tym roku. Aby osiągnąć wskaźniki ustalone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 24 maja 2005 roku w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych [18] zbiórka zużytych baterii powinna wzrosnąć co najmniej trzykrotnie.



W_ 5. Masa zużytych baterii zebranych i skierowanych do odzysku/recyklingu przez Reba Organizacja Odzysku w latach 2003 - 2007 [22].



W_6. Dynamika efektów zbiórki zużytych baterii w poszczególnych miesiącach w latach 2006 - 2008 przez Reba Organizacja Odzysku S.A [22].

5 Technologie zagospodarowania odpadów baterii

Dla spełnienia wymogów Dyrektywy Unijnej konieczne jest poznanie ilościowego i jakościowego składu strumienia zużytych baterii i akumulatorów. Analizę ilościową wielkości strumienia zużytych baterii w Polsce przedstawili w swojej pracy Z. Rogulski i A. Czerwiński [23]. Wskazali oni, że w 2002 r. wprowadzono na polski rynek 236 mln sztuk baterii i akumulatorów (około 6,5 tys. Mg). W kolejnym roku było to 254 mln sztuk, a 2004 r. – 275 mln sztuk. Z powyższych danych można wnioskować, że corocznie na polski rynek wprowadzane jest około 8 % więcej baterii i akumulatorów niż w roku poprzednim. W przybliżeniu można oszacować, że w ubiegłym roku mogła to być liczba 330 mln, a za kilka lat wynik sprzedaży może osiągnąć nawet pół miliarda sztuk rocznie. Aktualnie na polskim rynku znakomita większość baterii i akumulatorów to baterie cynkowo-węglowe (Zn-C) oraz alkaliczne (cynkowo-manganowe, Zn-Mn), odpowiednio 55 % i 38 %. Powyższe dane stanowią ciekawy kontrast z sytuacją w pozostałych krajach Unii Europejskiej, zwłaszcza w Niemczech, Holandii, Belgii czy Danii, gdzie w sprzedaży dominują w 75 % trwalsze i mniej kłopotliwe dla środowiska baterie alkaliczne. Dysproporcja ta wynika nie tylko z niższej ceny baterii cynkowo-węglowych, ale również ze względnie niskiej świadomości społecznej, bowiem zaoszczędzenie przy kupnie baterii cynkowo-węglowych jest pozorne, gdyż ich czas pracy jest znacznie krótszy niż baterii alkalicznych.

Przeciętnie w jednej tonie zebranych zużytych baterii znajduje się 270 kg dwutlenku manganu, 190 kg cynku, 160 kg żelaza, 60,0 kg grafitu, 35,0 kg chlorku amonu, 20,0 kg miedzi, 10,0 kg wodorotlenku potasu, po kilka kilogramów kadmu niklu i litu, 0,300 kg tlenku srebra, 0,100 kg rtęci, niewielkie ilości pierwiastków ziem rzadkich, oprócz tego smoła, krzemionka, papier i folia [24].

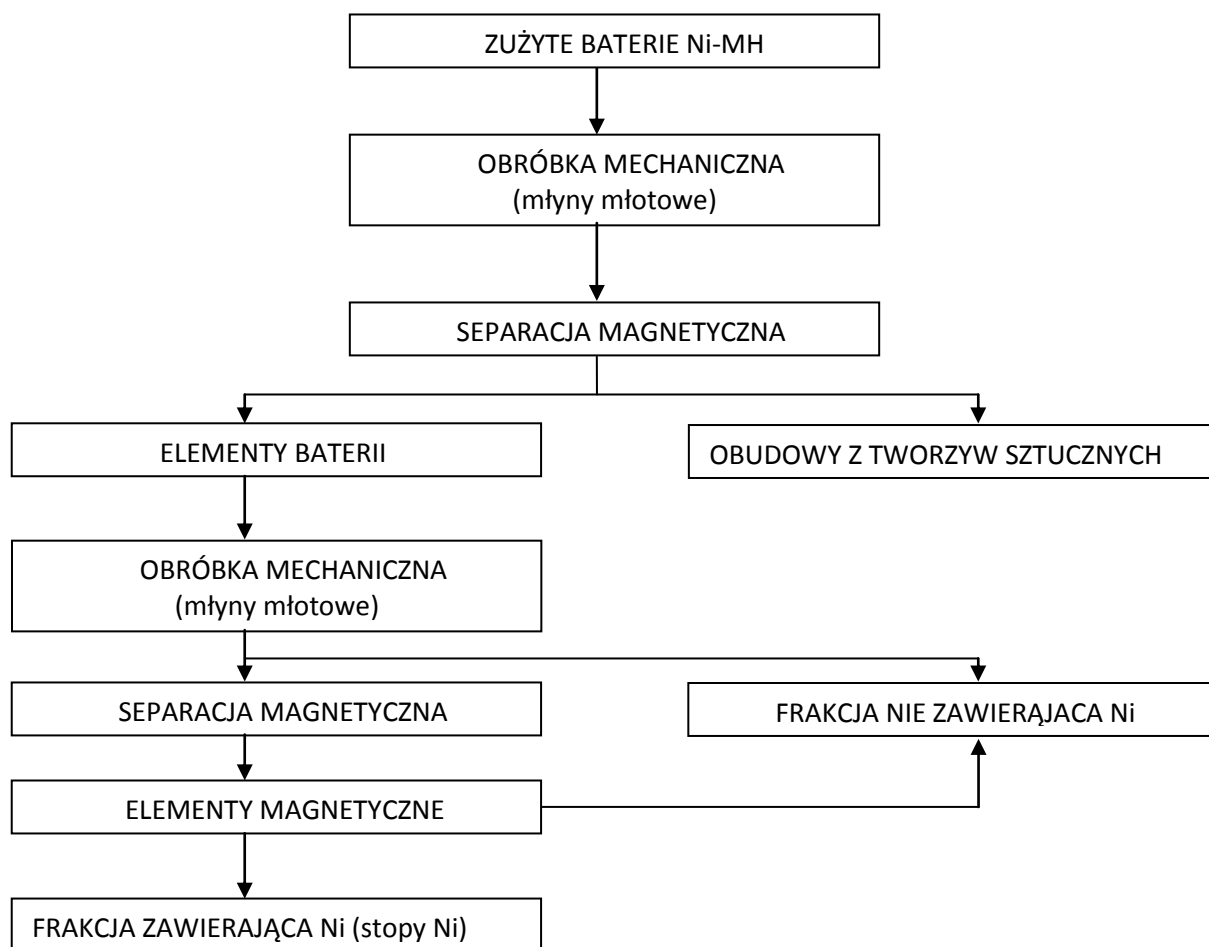
Część z wyżej wymienionych związków jest nieobojętna dla środowiska i jest to jeden z ważnych powodów, dla których po zużyciu baterie powinny być selektywnie zbierane i oddawane do unieszkodliwiania. Drugim powodem, dla którego baterie powinny być poddawane recyklingowi jest rynkowa wartość wymienionych wyżej składników, w przypadku ich odzysku wynosząca ponad 800 dolarów za tonę odpadu [24].

W obecnej chwili na rynkach światowych można spotkać technologie przeróbki zużytych baterii opierające się na trzech metodach: separacyjnej (mechanicznej), hydrometalurgicznej oraz pirometalurgicznej.

5.1 Metody separacyjne

Metody separacyjne (mechaniczne) stosowane są najczęściej do baterii dużych (typu przemysłowego) oraz jako operacja wstępna w większości technologii przerobczych. Polegają na mechanicznym rozluźnieniu struktury (korpusu) baterii i rozdzieleniu komponentów o charakterystycznych właściwościach fizycznych (gęstości, rozmiarze, właściwościach magnetycznych). Te czynności są zwykle bardziej proste i tańsze od innych procesów, i choćby z tego względu powinny być stosowane do przygotowania strumienia materiałowego do dalszej chemicznej przeróbki.

Przykład metody mechanicznej obróbki strumienia zużytych baterii znaleźć można w publikacji Tenorio J.A.S. i Espinosa D.C.R. [25], w której przedstawiono proces odzysku stopów zawierających nikiel (Ni) ze zużytych baterii niklowo-wodorkowych (Ni-MH) na drodze separacji mechanicznej i magnetycznej. Celem procesu jest wstępny rozdział surowcowy strumienia materiału oraz odzysk stopów zawierających nikiel (Ni). Baterie poddawane są rozdrobnieniu w młynie młotowym, po którym elementy z tworzywa sztucznego (koszulki) oddzielane są od elementów metalicznych na drodze separacji magnetycznej. Oczyszczony w ten sposób z polimerowych składników materiał kierowany jest do młyna nożowego, gdzie kontynuuje się rozdrabnianie w celu uwolnienia elementów wewnętrznych baterii (katody, anody). Po obróbce w młynach materiał jest ponownie poddawany separacji magnetycznej i oczyszczaniu na sitach. Zastosowanie takiej techniki rozdziału pozwoliło na uzyskanie trzech frakcji: elementów zawierających Ni, tworzyw sztucznych oraz pozostałych składników. Ich udział wynosi odpowiednio 37 %, 22 % oraz 41 %. Proponowany proces przeróbki został zrealizowany w skali laboratoryjnej i zapewnił 98-procentowy odzysk stopów zawierających Ni – rysunek R_1, poniżej.



R_1. Schemat mechanicznego odzysku frakcji niklonośnej ze strumienia zużytych baterii Ni-MH [25].

5.2 Metody pirometalurgiczne

Metody pirometalurgiczne polegają na odzysku materiałów (w szczególności metali) poprzez przeprowadzenie ich w odpowiednio wysokich temperaturach do określonych faz skondensowanych (w tym stopu metalicznego) lub do fazy gazowej z późniejszą kondensacją. Generalnie metody te są właściwsze dla faz bogatych w odzyskiwane składniki, ewentualnie koncentrujących się w podwyższonych temperaturach w fazie gazowej (dotyczy to np. usuwania rtęci, pozyskiwania kadmu lub cynku). W odniesieniu do baterii procesy te prowadzone mogą być zarówno w tradycyjny sposób, tj. korzystając z równowag utleniająco-redukcyjnych układu HCO (wodór, węgiel, tlen), jak i w sposób rozszerzony, który jest właściwy dla zaawansowanej metalurgii chemicznej, gdy wykorzystywane są np. procesy chlorowania. Należy jednak pamiętać, że podział ten ma charakter umowny i nie jest odpowiedni dla ścisłych rozważań chemicznych czy technologicznych. Zaletą metod pirometalurgicznych jest możliwość poddania recyklingowi różnego rodzaju ogniwi, w tym także zawierających zróżnicowane materiały organiczne.

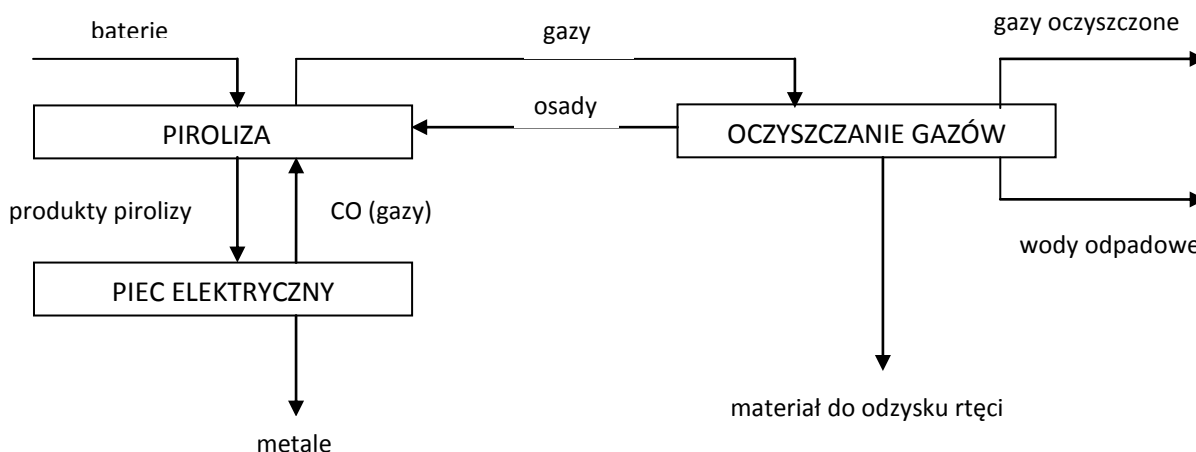
5.2.1 Technologie pirometalurgiczne w praktyce przemysłowej

5.2.1.1 Przeróbka baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i cynkowo-manganowych (Zn-Mn)

Poniżej przedstawiono trzy (opisane w literaturze i zastosowane w praktyce przemysłowej) termiczne procesy przeróbki baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i cynkowo-manganowych (Zn-Mn).

Batrec (Sumitomo) [26], opracowany w latach 80 dwudziestego wieku, proces przeróbki baterii cynkowo-manganowych (Zn-Mn) jest przykładem metody recyklingu opartej na nowoczesnej technologii pirometalurgicznej. Cały proces można podzielić na kilka etapów – rysunek R_2. W etapie pierwszym dochodzi do pirolizy baterii. Baterie poddawane są działaniu wysokiej temperatury (do 700 °C), co pozwala na odparowanie wody oraz rtęci, a ponadto wszystkie składniki organiczne (papier i tworzywa sztuczne) zawarte w bateriach ulegają zgazowaniu lub spalaniu. Powstały strumień gazowy kierowany jest do dopalenia w osobnym reaktorze w temperaturze ponad 1000 °C. Pozwala to na wyeliminowanie dioksyn i furanów. Powstałe w trakcie dopalania gazy są oczyszczane w odrębnej instalacji w drugim etapie. Oczyszczanie gazów prowadzone jest metodą moką, a usuwaniu zanieczyszczeń towarzyszy kondensacja par rtęci po ochłodzeniu gazów do temperatury 4 °C. Otrzymany w ten sposób osad kierowany jest do dalszej przeróbki w odrębnej instalacji odzysku (destylacji) rtęci. W trzecim etapie dochodzi do odzysku metali. Materiał zawierający elementy metaliczne baterii umieszczany jest w elektrycznym piecu indukcyjnym i ogrzewany do temperatury 1500 °C w atmosferze redukcyjnej. W tych warunkach żelazo i mangan tworzą stop ferromanganowy (żelazomangan), natomiast cynk odparowuje i jest odzyskiwany w kondensatorze. Spust stopu żelazowo-manganowego prowadzony jest cyklicznie. Z roztworów wodnych po oczyszczeniu gazów usuwane są cyjanki, fluorki oraz metale ciężkie. Osady z układu oczyszczania po filtracji zawracane są do procesu pirolizy. Oczyszczona woda kierowana jest do ścieków. Z kolei osady zawierające rtęć, a pochodzące z instalacji oczyszczania gazów, poddawane są działaniu umiarkowanie wysokiej temperatury, około 360 °C. Pozwala to na odparowanie rtęci i odzyskanie jej na drodze kondensacji. Ewentualne pozostałości rtęci zawarte w gazach z tego procesu zatrzymują się na filtrach z węgla

aktywnego. Periodycznie prowadzony proces odzyskiwania rtęci jest procesem niskoemisyjnym. W 2002 r. zakłady Batrec Industrie w Wimmis w Szwajcarii, które wykorzystują tę technologię, przetworzyły około 5 tysięcy Mg odpadowych baterii. Z jednej tony wsadu uzyskano około 360 kg stopu ferro-manganowego (Fe-Mn), 200 kg cynku (Zn), 1,5 kg rtęci (Hg) i 20 kg żuźla. Nakłady energetyczne procesu wynoszą około 3,5 MWh/Mg odpadów baterii. W materiale wsadowym nie mogą znajdować się inne typy baterii – w szczególności baterie nikielowo-kadmowe (Ni-Cd) [27].

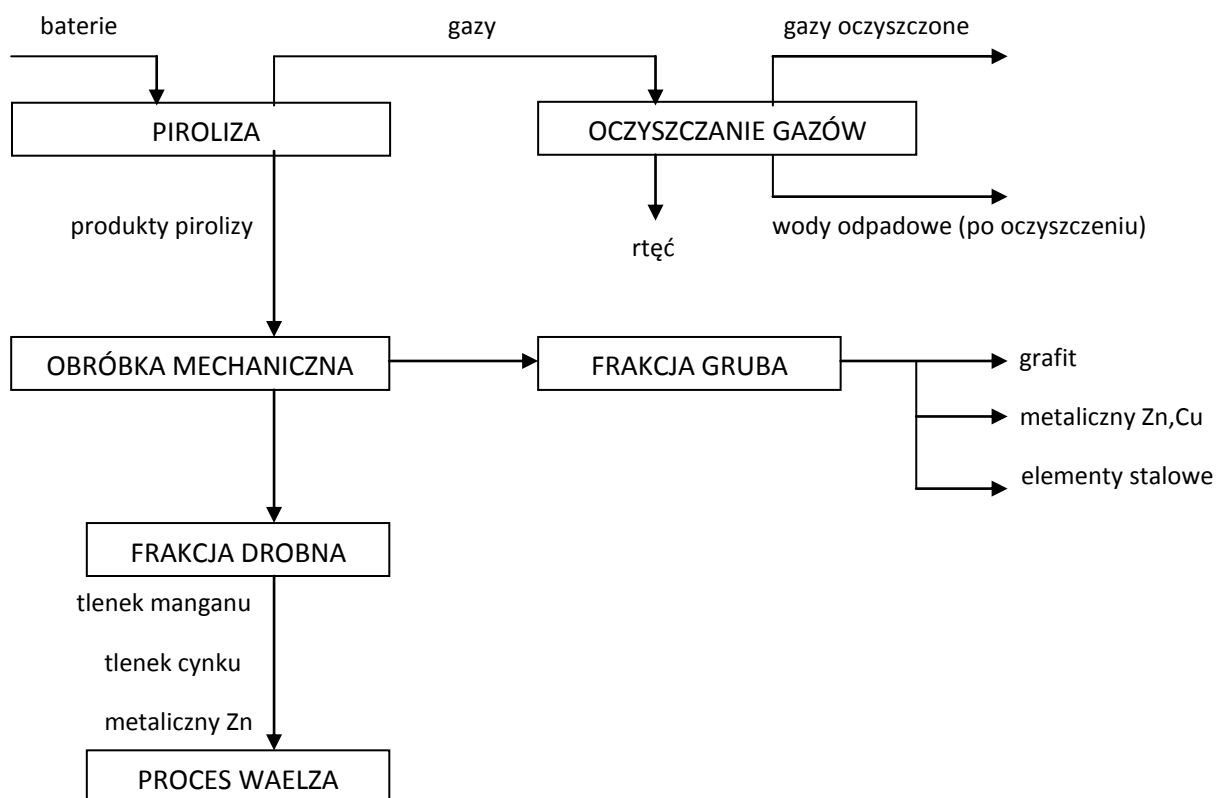


R_2. Schemat technologii procesu Batrec (Sumitomo) [27].

Proces **Recytec** [28] opracowany został w 1994 r. w Szwajcarii i również ukierunkowany jest na przetwarzanie baterii cynkowo-manganowych ($Zn-MnO_2$). Schemat procesu (rysunek R_3) podobny jest do opisanej powyżej technologii Sumitomo. Także i tu, etap pierwszy rozpoczyna się operacją termicznego usunięcia rtęci w temperaturze 650 °C, połączonego z wypaleniem materiału organicznego. W drugim etapie rtęć ze strumienia gazowego jest kondensowana i usuwana na filtrach z węgla aktywnego, a gaz dopalany i oczyszczany. Stała pozostałość po tym procesie (produkty pirolizy) jest przerabiana mechanicznie w trzecim etapie, a następnie mielona z wydzieleniem tzw. frakcji grubej. Zawiera ona przede wszystkim stosowane w elektrodach: elementy stalowe, fragmenty metalicznego cynku i miedzi oraz grafit (szczegółów dotyczących zagospodarowania tej frakcji nie podano w literaturze). Po zmieleniu tlenki manganu i cynku oraz część metalicznego cynku pozostają we frakcji drobnej. Ten materiał przerabiany jest następnie wg opisanej niżej technologii Waelz. W 1994 r. w procesie Recytec przerabiano około 4-5 tysięcy Mg odpadów baterii rocznie. Także i w tej technologii w materiale wsadowym nie powinny znajdować się baterie nikielowo-kadmowe (Ni-Cd).

Technologia Waelz [29]. Generalnie jest to proces odzysku metali z pyłów metalurgicznych, który został rozwinięty w Niemczech przez Lurgi (jeszcze przed pierwszą wojną światową). Jego pierwotnym celem był odzysk cynku z rud tlenkowych. Obecnie proces ten stosowany jest głównie w przeróbce pyłów z pieców elektrycznych. Może być on również wykorzystywany do innych odpadów bogatych w cynk, np. do baterii nie zawierających rtęci. Wsadem jest mieszanka odpadów baterii z węglem i krzemionką ładowana do pieca obrotowego, który pracuje w temperaturze około 1200 °C. Pochylenie pieca pozwala na prowadzenie klasycznego procesu przewałowego. Materiał przebywa w piecu około czterech godzin i w tym czasie do pyłów przeprowadzane są: cynk, ołów i kadm.

Wypalony materiał zawiera znaczące ilości żelaza – odpowiednio do ilości tego metalu we wsadzie. W niektórych instalacjach stosowany jest drugi piec, w którym przerabiane są pyły z pierwszego urządzenia i produkowany jest dobrej jakości tlenek cynku. Drugi piec opalany jest zwykle gazem i pracuje w warunkach utleniających w temperaturach od 700 do 1000 °C.



R_3. Schemat technologii procesu Recytec [28].

5.2.1.2 Przeróbka baterii niklowo-kadmowych (Ni-Cd)

Baterie niklowo-kadmowe (Ni-Cd) poddawane są procesowi recyklingu w instalacjach znajdujących się w: Niemczech – Accurec [29,30], Kanadzie – Everad [29,31], Stanach Zjednoczonych – Inmetco [29,32], Szwecji – Saft at Oskarshamn [29,33] oraz Francji – SNAM (Snam-Savan) [29,34].

Technologia Accurec. Pierwszym etapem przeróbki jest usunięcie elektrolitu, a następnie oddzielenie obudów, głównie z tworzyw sztucznych. Pozostały materiał poddawany jest destylacji próżniowej w piecu z rurą kwarcową, w której umieszczony jest pojemnik z surowcem, ogrzewany indukcyjnie. Proces prowadzony jest dwuetapowo przy ciśnieniu około 10 mbar. Najpierw dopalane są elementy z tworzyw sztucznych i usuwana wilgoć, a temperatura nie przekracza 500 °C, następnie temperatura podnoszona jest do 850 °C i oddestylowany zostaje kadm. Pojedyncza operacja trwa około 12 godzin. Czystość kadmu sięga 99,95 %, o ile we wsadzie nie znajdują się domieszki innych baterii. Zakład

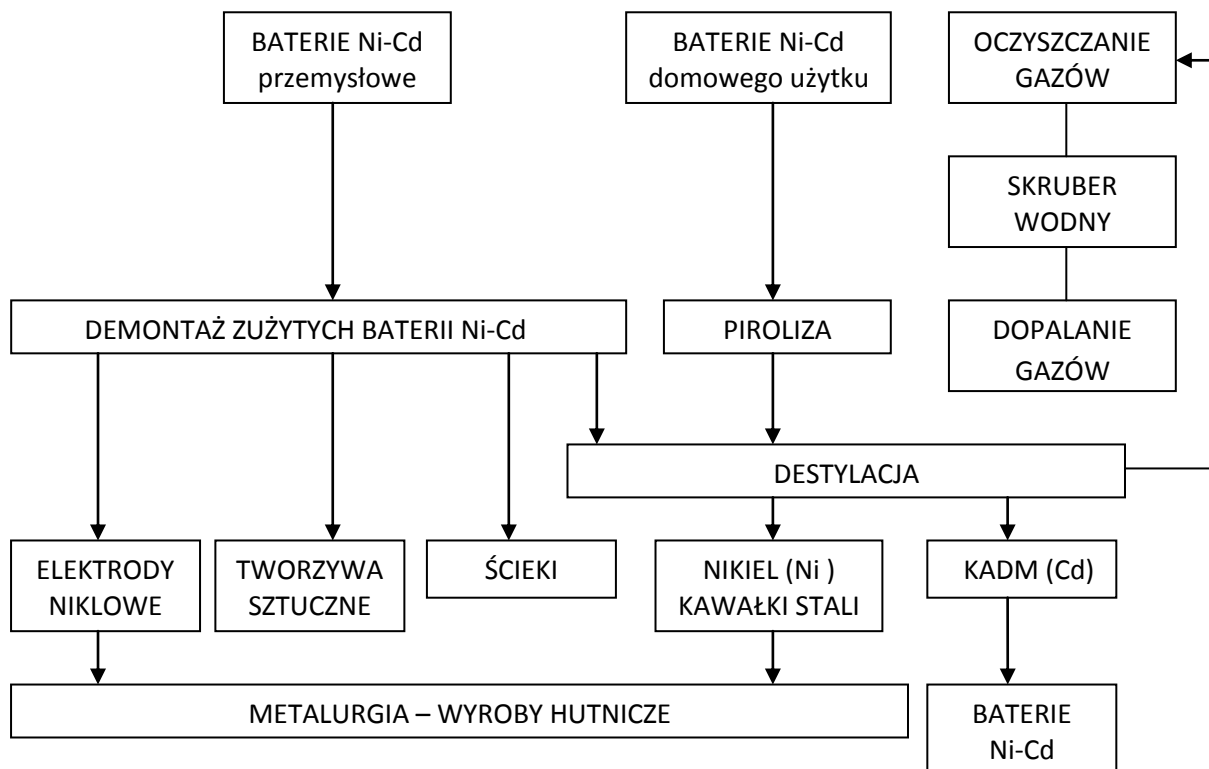
przeróbczy zlokalizowany jest w Mülheim w Niemczech, a jego wydajność prawdopodobnie sięga 1000 Mg rocznie [29,30].

Kolejnym procesem opracowanym dla recyklingu baterii niklowo-kadmowych (Ni-Cd) jest kanadyjski **proces Everead** [29,31]. Powstał on na potrzeby odpadów zawierających kadm. Jest to technologia pirometalurgiczna, której trzy zasadnicze operacje realizowane są w jednym piecu. Cykl rozpoczyna wygrzewaniem materiału przez około 1,5-2 godzin w temperaturze 200-300 °C. Jego celem jest usunięcie wilgoci. Następnie temperatura podnoszona jest do 500-700 °C i ogrzewanie kontynuuje się przez kolejne 2-2,5 godziny. W tej fazie wypalany jest materiał organiczny. Ostatecznie temperatura podnoszona jest do 900-1100 °C i następuje oddestylowanie kadmu. Etap ten trwa 2,5-3,5 godziny i prowadzi się go pod osłoną gazu obojętnego (argonu) i po pokryciu powierzchni wsadu materiałem węglowym. Pary kadmu kondensowane są w sąsiedniej komorze, gdzie utrzymywana jest temperatura 300-400 °C. Deklarowana czystość produkowanego w ten sposób kadmu wynosi 99,9998 %.

Inmetco jest procesem opracowanym przez International Nickel Company (INCO). Oryginalnie przewidziany był do przeróbki pyłów z pieców elektrycznych, jednak możliwe jest jego zastosowanie do innych materiałów, np. baterii niklowo-kadmowych. Operacje technologiczne rozpoczynają się od umieszczenia pyłów z węglowymi czynnikami redukcyjnymi w piecu obrotowym, w cienkiej warstwie i ogrzewania ich do 1350 °C. Do fazy gazowej przechodzą cynk i ołów, a w materiale ziarnistym pozostają chrom i żelazo (w oryginalnym procesie). W przypadku baterii, np. Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-MH, Li-ion, Zn-Mn (z wyłączeniem tych zawierających rtęć), do fazy gazowej również przemieszcza się kadm. Produkty procesu (pyły lotne i wypałki) przerabiane są odrębnie. W technologii dużą rolę odgrywa wstępna selekcja baterii, zapobiegająca zanieczyszczeniu produktu, usunięcie elektrolitu i rozdrobnienie tych o większych gabarytach. Obecnie, w rozwiniętym wariantcie, materiał z baterii kadmowych po przygotowaniu wstępnym poddawany jest wygrzewaniu przez 12-14 godzin w piecu komorowym w temperaturze 950 °C, w nieutleniającej atmosferze, w celu izolowania kadmu. Dopiero po tym procesie materiał kierowany jest do pieca elektrycznego. Czystość otrzymanego w ten sposób kadmu utrzymuje się na poziomie 99,95 % [29, 32].

Proces Sab Nife. Jednym z pierwszych procesów recyklingowych baterii niklowo-kadmowych, opracowanym w Szwecji w latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia, jest Sab Nife – rysunek R_4. Na początku usuwany jest elektrolit oraz czyszczone i suszone są elektrody. Następnie materiał (elektrody) trafia do reaktora, gdzie wykonywane są trzy kolejne operacje. W pierwszej reaktor ogrzewany jest do 400-500 °C i prowadzone jest wypalanie materii organicznej w kontrolowanej atmosferze mieszaniny azotu i tlenu. Etap ten trwa około 24 godzin, a kontrola warunków procesu (szczególnie potencjału tlenowego) związana jest z ograniczaniem parowania kadmu. Gazy procesowe dopalane są w odrębnej komorze. Po wypaleniu (zgazowaniu) substancji organicznej temperatura w reaktorze podnoszona jest do około 900 °C i następuje destylacja kadmu. Podczas tej operacji utrzymywana jest atmosfera redukcyjna (mieszanina azotu i wodoru). Etap ten trwa około 20 godzin, a po jego ukończeniu wsad zawiera nie więcej niż 0,01 % kadmu. W ostatniej części temperatura podnoszona jest do około 1300 °C dla uzyskania stopu Fe-Ni. Czystość otrzymanego w ten sposób kadmu wynosi, podobnie jak w przypadku innych technologii przeróbki, 99,95 % [29,33].

Proces Snam-Savam wywodzi się z prac prowadzonych w latach osiemdziesiątych dwudziestego wieku przez dwie firmy: Société Nouvelle D'affinage des Métaux (Snam) i Société Aveyronnaise de Valorisation des Métaux (Savam) we Francji. Obecnie proces stosowany jest do baterii Ni-Cd oraz Ni-MH. Najpierw prowadzi się ich wstępną przeróbkę, czyli cięcie i oddzielenie pojemników z tworzyw sztucznych. Odzyskany elektrolit jest oczyszczany z kadmu i sprzedawany producentom baterii. Materiał z katod i anod wraz z bateriami użytku domowego dzielony jest na trzy kategorie: zawierający kadm, zawierający nikiel, lecz niezawierający kadmu, nie zawierający żadnego z tych pierwiastków. W materiale z kadmem zostaje zgazowana część organiczna i oddestylowany metaliczny kadm. Następnie jest on topiony wspólnie z składnikami zawierającym nikiel, lecz bez kadmu, do stopu Fe-Ni. [29, 34].



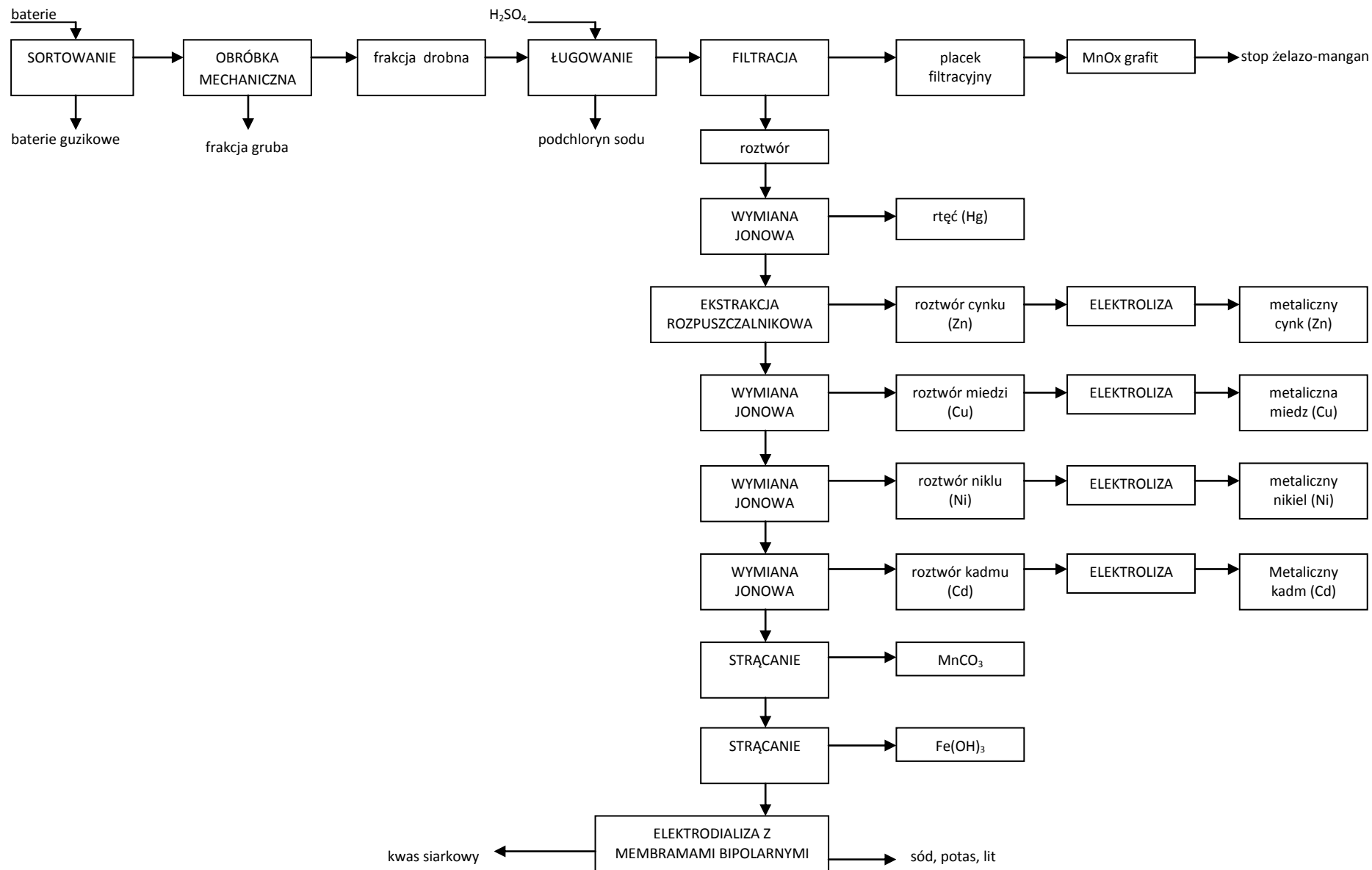
R_ 4. Schemat przepływu strumienia metali (Ni, Cd) w technologii Sab-Nife [33].

5.3 Metody hydrometalurgiczne

Metody hydrometalurgiczne polegają najczęściej na kwaśnym lub alkalicznym ługowaniu odpowiednio przygotowanych odpadów bateryjnych (po procesach obróbki mechanicznej). Po nim następuje ciąg operacji fizykochemicznych, które prowadzą do rozdziału i koncentracji wartościowych lub uciążliwych składników pomiędzy odpowiednie fazy, aż do produktów handlowych i półproduktów dla odrębnych procesów technologicznych (pirometalurgicznych albo hydrometalurgicznych) lub odpadów. Uważa się, że procesy hydrometalurgiczne są mniej energochłonne od pirometalurgicznych, lecz ich odpady z nich są bardziej uciążliwe. Zaletą procesów hydrometalurgicznych jest również to, że umożliwiają w większości przypadków przeróbkę mieszaniny różnych typów baterii jednocześnie.

5.3.1 Technologie hydrometalurgiczne stosowane w praktyce przemysłowej

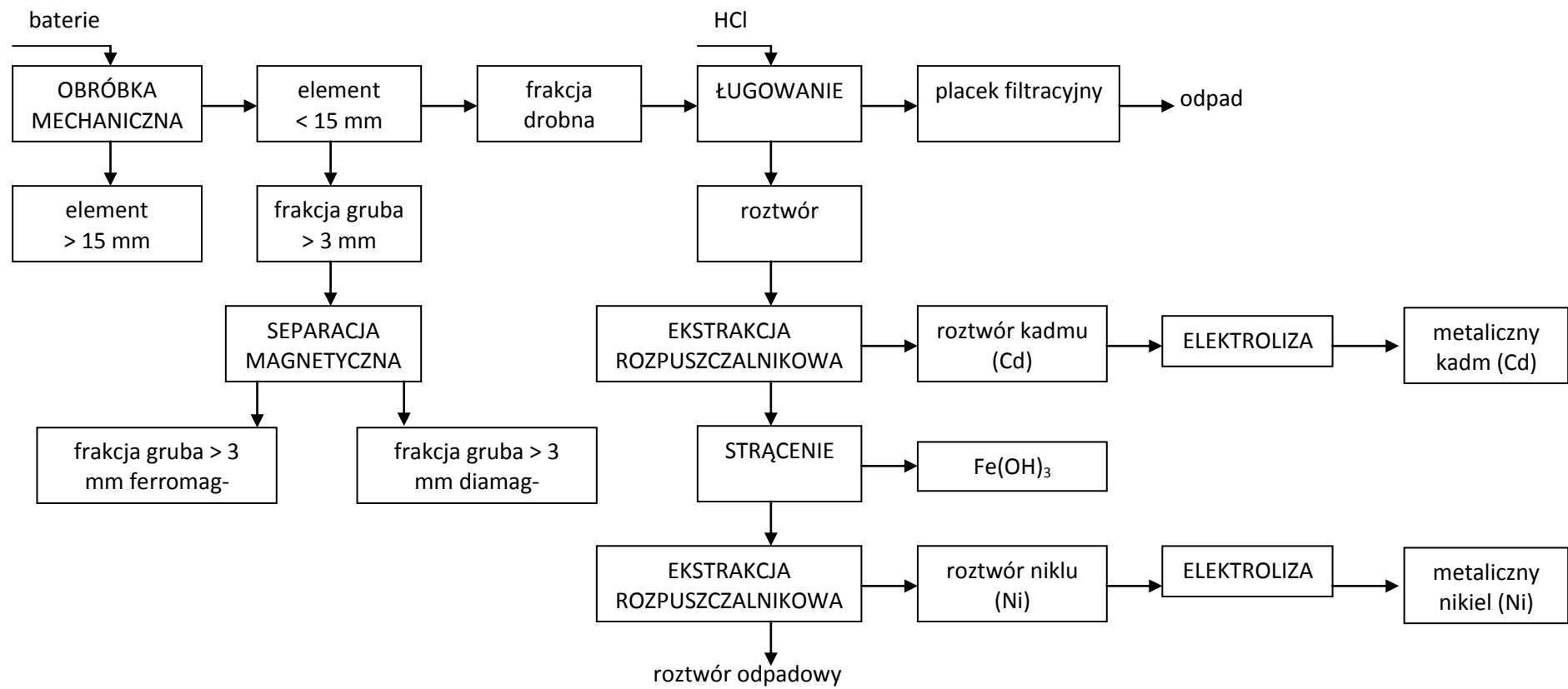
Batenus [35] to wielostopniowy proces hydrometalurgiczny, stosowany od 1996 r. w Niemczech, w którym przerabianych jest około 7,5 tys. Mg baterii rocznie – rysunek R_ 5. Jest on dostosowany do różnych typów baterii – za wyjątkiem baterii typu guzikowego (ze względu na eliminację rtęci i ołowiu). Po sortowaniu, w kolejnym etapie, odsiewana jest od frakcji drobnej (tzw. aktywnej) frakcja gruba. Jest ona zagospodarowywana odrębnie i zawiera głównie tworzywa sztuczne, papiery i metale nieżelazne. Frakcję drobną ługuje się kwasem siarkowym (H_2SO_4), a następnie oddziela od roztworu przez filtrację. Wydzielony w tym etapie chlor absorbowany jest w roztworze wodorotlenku sodu (NaOH) w wyniku, czego otrzymuje się podchloryn sodu (NaOCl). Tlenki manganu (MnO_x) i węgiel (grafit) pozostają w placku filtracyjnym, który przekazuje się do produkcji żelazomanganu. Pozostały po ługowaniu roztwór poddaje się cyklowi operacji ekstrakcji rozpuszczalnikowej i wymiany jonowej, by wydzielić poszczególne metale. W pierwszej kolejności na żywicach jonowymiennych oddzielana jest rtęć, a później cynk. Cynk ekstrahowany jest do fazy organicznej, z której następnie jest wmywany za pomocą rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego(VI) i wydzielany na drodze elektrolitycznej w postaci metalicznej. Miedź, nikiel i kadm wydzielane są z roztworu i rozdzielane również na żywicach jonowymiennych, a następnie odzyskiwane na drodze elektrolizy w postaci metalicznej. Metale te są wmywane z żywic także za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI). Mangan strącany jest z roztworu przy pomocy węglanu sodu (Na_2CO_3). Strącony węgiel manganu ($MnCO_3$) jest odfiltrowany, przemywany wodą oraz suszony, a następnie sprzedawany jako materiał do produkcji elementarnego manganu albo ditlenku manganu (MnO_2). Żelazo strąca się z roztworu w postaci wodorotlenku żelaza $Fe(OH)_3$. Z pozostałego roztworu (zawierającego znaczne ilości siarczanów), metodą elektrodializy z membranami bipolarnymi, odzyskuje się kwas siarkowy(VI) o nieznacznej zawartości kwasu solnego (HCl) i wodorotlenki sodu, potasu oraz litu (NaOH, KOH, LiOH). Technologia Batenus [35] pozwala na odzyskanie ponad 99,5 % komponentów ze zużytych baterii i akumulatorów, a odzyskiwane metale nadają się bezpośrednio do ponownego użycia. Koszty ruchome procesu szacuje się na 1,5 tysiąca dolarów/Mg i są trzykrotnie mniejsze aniżeli w konkurencyjnych procesach recyklingu. Nakłady inwestycyjne są mniejsze nawet o 50 % dla instalacji o zdolności przerobowej na poziomie 7 tysięcy Mg/rok [36].



R_ 5. Schemat technologii procesu Batenus [35]

Z kolei **TNO (Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek)** [37,38,39] jest belgijskim procesem, pierwotnie opracowanym do recyklingu baterii niklowo-kadmowych (Ni-Cd) oraz suchych i alkalicznych baterii (w tym baterii cynkowo-manganowych Zn-Mn). Początkowo ukierunkowany był na odzysk kadmu, niklu i żelaza, a potem zmodyfikowano go także do odzysku cynku i manganu. Pierwszym etapem procesu jest obróbka mechaniczna z jednoczesną separacją na określone frakcje – rysunek R_ 6. Zużyte baterie rozdrabnia się w młynie nożowym wyposażonym w obrotowy bęben, który oddziela elementy o rozmiarach poniżej 15 mm. Tak rozdrobnione baterie poddawane są dalszemu podziałowi na frakcje drobną (< 3 mm) oraz grubą (> 3 mm), którą dodatkowo poddaje się separacji magnetycznej. Ostatecznie otrzymuje się trzy frakcje. W pierwszej – drobnej (> 3 mm), dominuje kadm i nikiel z małą domieszką żelaza. Frakcja druga – gruba ferromagnetyczna (> 3 mm), zawiera przede wszystkim żelazo z małą ilością kadmu i niklu. W ostatniej frakcji – grubej diamagnetycznej (> 3 mm), skoncentrowany jest kadm i nikiel z małą ilością żelaza. W następnym etapie procesu frakcja drobna ługowana jest kwasem solnym (HCl) w podwyższonej temperaturze. W kolejnej fazie z roztworu po ługowaniu ekstrahowany jest kadm, a następnie wydzielany na drodze elektrolitycznej w postaci metalicznej. Po usunięciu kadmu z roztworu przy pomocy wodorotlenku sodu (NaOH) strąca się żelazo do postaci wodorotlenku $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pozostały w roztworze nikiel wydzielany jest (podobnie jak kadm) w postaci metalicznej na drodze elektrolitycznej. Dalsze parametry procesu TNO występujące w kolejnych etapach technologii są dynamiczne i dostosowywane do potrzeb wynikających z różnego składu chemicznego poszczególnych partii przerabianego odpadu baterijnego. Ze względów ekonomicznych i środowiskowych proces nastawiany jest na maksymalny odzysk kadmu i niklu. Poniżej przedstawiono szczegółowy schemat procesu TNO dla sytuacji, gdy strumień zużytych baterii niklowo-kadmowych (Ni-Cd) zawiera 15,8 % kadmu, 33,9 % niklu oraz 22,5 % żelaza (rysunek R_6). Opisywana partia baterii po obróbce mechanicznej zostaje podzielona na trzy frakcje – grubą ferromagnetyczną (> 3 mm), zawierającą 45 % materiału, grubą diamagnetyczną (> 3 mm), obejmującą 19 % wagowych materiału i drobną (< 3 mm), zawierającą 36 % materiału odpadów baterii. Obie grube frakcje przemywa się w relatywnie niskiej temperaturze (20-50 °C) 6 M kwasem solnym (HCl), by wymyć kadm i nikiel do roztworu. W takich warunkach żelazo praktycznie nie przechodzi do roztworu, przez co zmniejsza się ilość zużytego kwasu solnego (HCl) w procesie. Frakcję drobną (zawierającą 27,4 % kadmu, 36,9 % niklu i 3,8 % żelaza) ługuje się przez półtorej godziny w temperaturze 90 °C, intensywnie mieszając. Do ługowania frakcji drobnej wykorzystuje się kwas solny (HCl) użyty wcześniej do przemywania frakcji grubych w stosunku 10:1. Pozostałe po ługowaniu zanieczyszczenia stałe usuwa się przy pomocy filtrów prasowych. W tym wypadku osady wynoszą około 1 % początkowej masy drobnej frakcji. W pozostałym materiale jest jeszcze (masowo) 7 % kadmu i 22 % niklu, tak więc materiał ten jest zwracany do kolejnego ługowania lub składowany jako odpad. Po ługowaniu roztwór o pH około 4 zawiera 26 g Cd/dm³; 37,5 g Ni/dm³ oraz 4,2 g Fe/dm³. Kolejnym krokiem jest ekstrakcja kadmu z tego roztworu. Odbywa się to w trzech połączonych szeregowo reaktorach wyposażonych w mieszadła. Roztworem ekstrahującym jest mieszanina 75 % fosforanu trójbutylowego (TBF) oraz 25 % Shellsolu R (produkt handlowy). Proces prowadzony jest w temperaturze pokojowej i pozwala na odzyskanie z roztworu po ługowaniu aż 99,6 % kadmu. Z kolei kadm wymywany jest z mieszaniny ekstrahującej w dwóch reaktorach wyposażonych w mieszadła przy pomocy 0,1 M kwasu solnego (HCl). Do roztworu kwasu przechodzi powyżej 99 % kadmu. Ponadto do roztworu przemywającego przechodzi około 9 % żelaza oraz mniej niż 1 % niklu obecnego w roztworze. Roztwór przemywający recyrkuluje przez zbiornik, w którym wyodrębniany jest metaliczny kadm na elektrodach grafitowych. Elektroliza jest prowadzona w temperaturze pokojowej, przy stałym napięciu 2,4 V do momentu, aż stężenie kadmu w roztworze

wyniesie kilkadziesiąt mg/dm³. Otrzymany kadm ma 99,7 % czystości i stanowi około połowę całej masy kadmu zawartej w bateriach. Drugim metalem wydzielanym z roztworu po ługowaniu jest żelazo. Jest ono wytrącane w postaci wodorotlenku żelaza(III) poprzez zmianę pH roztworu przy pomocy zasady sodowej (NaOH). W celu zapewnienia całkowitego wytrącenia żelaza do roztworu dodaje się podchloryn sodu (NaOCl), który powoduje utlenienie obecnego w roztworze Fe²⁺ do Fe³⁺. Powstały osad wodorotlenku żelaza(III) jest oddzielany przez filtrację. Roztwór po separacji żelaza poddaje się procesowi elektrolizy, aby wyodrębnić nikiel w warunkach podobnych do elektrolizy kadmu – przy napięciu 2,3 V i temperaturze około 20 °C. Proces ten trwa do momentu, aż stężenie niklu w roztworze osiągnie około 1 mg/dm³. Wydajność odzysku niklu sięga 75 %. Metoda TNO pozwala na odzyskanie około 275 kg metalicznego niklu oraz 150 kg metalicznego kadmu z każdego 1 Mg baterii. W przypadku baterii cynkowo-manganowych (Zn-Mn) proces TNO prowadzony jest podobnie. Baterie są rozdrabniane analogicznie, a frakcja gruba poddawana jest separacji magnetycznej. Frakcja drobna zawierająca węgiel, cynk, mangan oraz rtęć jest ługowana kwasem solnym (HCl). Roztwór po utlenieniu podchlorynem sodu (NaOCl) jest filtrowany, aby wydzielić tworzywa sztuczne, grafit i tlenek manganu (MnO₂). Rtęć jest odzyskiwana na drodze elektrolizy, a cynk strącany w postaci wodorotlenku – po regulacji pH za pomocą wodorotlenku sodu Zn(OH)₂.



R_ 6. Schemat technologii procesu TNO.

5.3.2 Przegląd badań nad nowymi technologiami przeróbki hydrometalurgicznej

W odróżnieniu od technologii opartych na procesach pirometalurgicznych, technologie oparte na procesach hydrometalurgicznych stanowią przedmiot wielu badań i prac naukowych.

W opracowaniu de Souza C.C.B.M. et al [40] zaproponowano ługowanie odpadów tego rodzaju baterii rozcieńczonymi roztworami kwasu siarkowego, czyli metodę stosowaną w skali przemysłowej do przeróbki prażonych rud cynkowych. Oryginalne odpady baterii były wstępnie rozdrabniane w kruszarce i oczyszczane z frakcji magnetycznej na separatorze. Materiał następnie przesiewano na sicie 2 mm. Frakcję poniżej 2 mm suszono i ponownie poddawano separacji magnetycznej. Ostatecznie materiał mielono w młynie kulowym do ziaren o wymiarach mniejszych od 0,2 mm. Po uśrednieniu materiał stosowano w próbach ługowania. Roztwory ługujące zawierały (w % wag.) kolejno ZnO (25,6 %), Mn ogółem (44,2 %), KO_2 (8,6 %), Fe_2O_3 (1,4 %), Pb (0,06 %), Hg (0,0001 %), Cd (0,000006 %), a pozostałe składniki stanowiły (20,5 %). Ługowania prowadzono w naczyniach szklanych, mieszając roztwór za pomocą mieszadła magnetycznego i rejestrując zmiany pH. Próby odbywały się w temperaturach 25, 40 i 50 °C, przy zastosowaniu 0,3-0,7 % H_2SO_4 i proporcji fazy stałej do roztworu 1/40, 1/50 i 1/60. Stwierdzono, że jedynie w próbach przy stosunku fazy stałej do roztworu 1/60 i stężeniu kwasu siarkowego 0,7 % oraz temperaturze 50 °C następowało całkowite przejście cynku z ługowanego materiału do roztworu. Warto zauważyć, że stopień ekstrakcji cynku dla tych samych warunków i niższych temperatur był bardzo podobny i kształtował się na poziomie 70 %. Stopień wyługowania zwiększał się również z czasem, aż do prób trwających trzy godziny. Interesujące jest, że wraz z cynkiem ługowane do roztworu było około 30 % manganu. Autorzy pracy tłumaczą to albo redukcyjnym działaniem H_2O_2 , który powstaje z KO_2 (obecnego w materiale wyjściowym), albo reakcją kwasu siarkowego z innymi połączeniami manganu, np. Mn_2O_3 i Mn_3O_4 prawdopodobnie również obecnymi w ługowanym materiale. Podsumowując, z jednej tony badanego materiału opisywaną metodą można odzyskać w przeliczeniu na metal 206 kg cynku (Zn) i 133 kg manganu (Mn).

Z kolei **praca Yunqing L., Guoxi X. [41]** wydaje się mieć bardziej poznawczy charakter, głównie ze względu na użyty do ługowania kwas solny (w miejsce siarkowego). Anodą w bateriach cynkowo-manganowych jest głównie cynk, który łatwo rozтворя się w kwasach (w tym przypadku kwasie solnym). Materiał katody zawiera $\text{Mn}(\text{OH})_2$, Mn_2O_4 , $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_2$, ZnMn_2O_4 , $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ oraz $[\text{Zn}(\text{OH})_2]_4 \cdot \text{ZnCl}_2$ (skład zależy od charakterystyki baterii, w tym stopnia rozładowania, przemian związanych z przechowywaniem itp.) Autorzy pracy badali mechanizm roztwarzania materiału katodowego w kwasie solnym z udziałem nadtlenu wodoru. Materiał do prób pozyskiwano z odpadowych baterii Zn-Mn typu R20, wygrzewając go następnie w temperaturze 300 °C przez dwie godziny w piecu muflowym, rozdrabniając i odsiewając drobną frakcję poniżej 0,315 mm. Próbkę materiału przechowywano w warunkach bez dostępu wilgoci. Próby wykonywano ogrzewając materiał w określonej ilości roztworu HCl do wybranej temperatury i dodając przy ciągłym mieszaniu nadtlenek wodoru. Po schłodzeniu roztwór oddzielano od osadu, sącząc pod zmniejszonym ciśnieniem na spieku G3. Stwierdzono, że stopień wyługowania szybko wzrastał ze stężeniem kwasu do 2 mol/dm³, po czym praktycznie nie zmieniał się. Oceniono również, że czas roztwarzania nie powinien być krótszy niż 60 minut (ale wydłużanie czasu powyżej 60 minut nie wpływa na stopień wyługowania). Trzecim badanym czynnikiem było stężenie H_2O_2 . Jako optymalne stężenie wskazano 3 % wag. H_2O_2 . Interesujący wpływ na proces roztwarzania miała temperatura. Jej początkowy wzrost do około 40 °C wyraźnie zwiększał stopień wyługowania, później wpływał niekorzystnie i nieznacznie

obniżał go (autorzy tłumaczą to szybkim rozkładem nadtlenu wodoru i zmniejszaniem się jego stężenia). W pracy brakuje pewnych ważnych danych, np. odrębnego określenia stopnia wyługowania cynku i manganu z materiału katody, wstępnych ich zawartości w oryginalnym materiale próbki, czy szczegółowych danych tabelarycznych. W ich miejsce autorzy wprowadzają dość formalną dyskusję mechanizmu roztwarzania MnO_2 w kwasie solnym z udziałem H_2O_2 z wydzielaniem chloru lub tlenu (zależnie od stężenia nadtlenu wodoru), co obserwowano podczas eksperymentów.

Kolejna **praca Freitas M.B.J.G. i de Pietre M.K.** [42] jest bardziej ukierunkowana na technologiczne opracowanie selektywnego odzysku cynku i manganu z zużytych baterii alkalicznych. Zaproponowano metodę hydrometalurgiczną, która obejmuje sześć głównych operacji. Pierwszą z nich jest sortowanie, ale w celu oddzielenia innych typów baterii należy pamiętać, że te alkaliczne i cynkowo-węglowe stanowią łącznie około 90 % strumienia odpadowych baterii. Następnie odpady poddaje się rozdrobnieniu, któremu towarzyszy usuwanie części metalowych, tworzyw sztucznych i papieru. Trzecią operacją jest mielenie, aby uzyskać odpowiednie rozmiary ziaren i lepszy przebieg ługowania. Autorzy pracy powołują się na dane literaturowe, mówiące, iż ten element procesu może być pominięty. Po etapie mielenia prowadzi się odmycie wodą KO_2 , a uzyskany roztwór może być odparowany dla wydzielania KOH lub, co zdaniem autorów wydaje się bardziej korzystne, wykorzystany do selektywnego strącania cynku i manganu w ostatnim etapie. Przedostatnią operacją jest ługowanie kwaśne, które może być podzielone na dwa rodzaje (etapy) ługowania selektywnego rozcieńczonym kwasem siarkowym. W etapie tym ługowanie prowadzone jest np. 0,7-procentowym H_2SO_4 w temperaturze 70 °C przez trzy godziny, z całkowitym wyługowaniem cynku i tylko 4,5 % manganu. Drugi rodzaj polega na pełnym ługowaniu kwaśnym. Przebiega on w 3-procentowym H_2SO_4 z dodatkiem 2-procentowym H_2O_2 w temperaturze 40 °C, przy stosunku fazy ciekłej do fazy stałej równym 1/30, z praktycznie całkowitym wyługowaniem zarówno cynku, jaki i manganu (czasu ługowania nie podano). Ostatnią – szóstą – częścią operacji jest strącanie wodorotlenków cynku i manganu, które to może być selektywne pod warunkiem ścisłej kontroli pH i prowadzenia procesu z dość rozcieńczonych roztworów.

Praca Salgado A.L. et. al [43] ukierunkowana została przez autorów na hydrometalurgiczny odzysk manganu i cynku z odpadowych alkalicznych baterii. Te zaś w warunkach laboratoryjnych były kruszone, po wcześniejszym zamrożeniu w ciekłym azocie. Operacja zamrażania może być prowadzona inaczej w warunkach przemysłowych. Dalsze etapy pracy były typowe, tj. wydzielano tworzywa sztuczne, papiery i części stalowe za pomocą separacji magnetycznej. Pozostałość była wcześniej suszona przez dwie godziny (nie podano temperatury suszenia), a następnie dokładnie rozdrabniania dla zwiększenia stopnia wyługowania. Ługowania prowadzono 0,5 i 1-procentowymi roztworami kwasu siarkowego, przy stosunku fazy stałej do fazy ciekłej 1/10 i 1/50 przez dwie godziny w temperaturze 87 °C. Najlepsze wyniki ługowania osiągnięto, stosując 1-procentowy roztwór kwasu siarkowego – w przypadku cynku wyługowanie było praktycznie zupełne (niezależnie od proporcji fazy stałej do ciekłej), a w przypadku manganu wyługowaniu uległo niewiele powyżej 40 % tego pierwiastka (zależało to również od proporcji fazy stałej do ciekłej). Ekstrakcja do fazy organicznej trwała 15 minut i prowadzono ją w temperaturze 50 °C, regulując pH w miarę potrzeby za pomocą NH_4OH lub H_2SO_4 . Stwierdzono, że cynk ilościowo przechodzi do fazy organicznej w zakresie $2 < pH < 2,6$ – przy nieznacznej współekstrakcji manganu. Mangan z kolei ilościowo był ekstrahowany przy $pH > 4,5$. Pozwala to na względnie dobry rozdział obu metali w pojedynczym procesie ekstrakcji. Autorzy nie badali procesu odzysku metali z fazy organicznej, jednak teoretyczny odzysk metali mógłby osiągnąć 195 kg cynku i 135 kg manganu z tony badanego materiału.

Inną z zaproponowanych metod jest **jednoczesny odzysk cynku i ditlenku manganu** z baterii alkalicznych domowego użytku [44]. Metale odzyskuje się na drodze elektrolizy roztworu po kwaśnym ługowaniu odpadów baterii alkalicznych. Ługowaniu poddawany jest drobny pył o frakcji poniżej 0,208 mm. Pył stanowi odsianą resztę po wcześniejszym rozdrabnianiu baterii. Ługowanie prowadzi się rozcieńczonym kwasem siarkowym (H_2SO_4). W trakcie tej operacji roztwór jest jednocześnie mieszany za pomocą mieszadła magnetycznego i ogrzewany. W metodzie tej zoptymalizowano warunki ługowania: temperatura 70 °C, proporcje fazy stałej do ciekłej wynoszą 1/60, ługowanie prowadzi się przez cztery godziny, a początkowe stężenie kwasu siarkowego wynosi 0,7 %. Przy ww. parametrach do roztworu przeprowadzany jest cały cynk zawarty w pyłe oraz około 40 % manganu. Otrzymany roztwór oddziela się od stałej pozostałości przez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem. Próbę elektrowydzielania metali wykonano w skali laboratoryjnej w niewielkiej instalacji z tworzywa sztucznego. W układzie tym wykorzystywana jest glinowa katoda i ołowiana anoda. Każda elektroda ma powierzchnię 25 cm² i grubość około 2 mm. Są one umieszczone w odległości 20 mm od siebie. W trakcie elektrolizy roztwór jest mieszany za pomocą mieszadła magnetycznego. W reakcji katodowej na elektrodzie osadza się metaliczny cynk, natomiast w reakcji anodowej mangan utlenia się do MnO₂, który opada w postaci drobnego, ciemnego osadu. Zastosowanie tej metody pozwala na otrzymanie cynku w formie litej warstwy, a jego czystość wynosi 99,8 %, przy zawartości żelaza i ołowiu nie przekraczającej 0,01 % wag. Obecność formy manganu w ciemnym, brązowym osadzie potwierdza się po procesie za pomocą analizy rentgenograficznej. Podczas prowadzonych prób przy elektrodowej gęstości prądu powyżej 140 A/m² wydajność procesu drastycznie maleje. Prawdopodobnie przyczyną tego zjawiska jest blokowanie anody przez MnO₂. Przy niewielkich gęstościach prądowych, np. 40 A/m², jakość warstwy cynkowej jest bardzo dobra, a oddzielanie jej od podłoża nie następuje trudności.

Podobnie jak w pracy opisywanej powyżej [44], w obecnie omawianej publikacji [45] dyskutowane jest zagadnienie odzysku manganu, jako dwutlenku w procesie anodowego utleniania z roztworu po kwaśnym ługowaniu kwasem siarkowym odpadów baterii alkalicznych. Opracowanie to ma jednak bardziej podstawowy charakter, autorzy przedstawili w nim bowiem również wyniki badań z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej, dyfrakcji rentgenowskiej oraz voltametrii cyklicznej.

Odpady baterii cynkowo-manganowych i cynkowo-węglowych rozdrabnia się (demontuje), a następnie oddziela się od nich części stalowe, kontakty elektryczne oraz separatory przestrzeni katodowej i anodowej. Tak uzyskany materiał suszy się w temperaturze 100 °C. Następnie jest on rozdrabniany i przesiewany w celu uzyskania homogenicznego proszku, który stosuje się dalej w testach ługowania. Ługowanie jest prowadzone kwasem siarkowym (H_2SO_4) przez dwie godziny przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 60 °C. Przy tym procesie stosuje się różne proporcje fazy stałej do ciekłej i różne stężenia kwasu. Po ługowaniu osad oddzielany jest od roztworu przez sączenie. Otrzymany w ten sposób roztwór odznacza się klarownością, a lekko różowa ciecz ma zazwyczaj pH < 1. W ustalonych pozostałych warunkach rozpuszczalność manganu silnie zależy od stosunku masowego kwasu siarkowego do ługowanego materiału. Ponadto dla uzyskania dużego stopnia wyługowania cynku jest niezbędne, aby pH roztworu było mniejsze od jedności. To stwierdzenie wydaje się być słuszne, jednak w pracy brakuje danych o zawartości manganu i cynku w materiale wyjściowym poddawany ługowaniu. W ten sposób nie da się określić stopnia wyługowania obu metali, w szczególności manganu. Ze względu na uzysk manganu warunki procesu ługowania są zoptymalizowane do następujących: proporcja fazy stałej do fazy ciekłej wynosi 1/5, a proporcja masowa kwasu siarkowego do ługowanego materiału 1/1. Podczas elektrolizy roztworów zawierających MnSO₄ na anodzie formuje się ciemny, nierozpuszczalny osad MnO₂, zgodnie z reakcją: $Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e$. Jako materiał anody w opisywanej metodzie stosuje się włóknisty

grafit. Za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdzono, że otrzymany na anodzie osad składa się głównie z tlenków MnO_2 i $MnOOH$. Podwyższenie temperatury korzystnie wpływa na układ osadu, ponieważ pojawia się on wtedy na zewnątrz elektrody, a nie pomiędzy włóknami grafitu. Prawdopodobnie efekt ten spowodowany jest przez większą gęstość prądu i szybszy wzrost kryształów. Dodatkowo wyższa temperatura przyczynia się do lepszej krystaliczności. Ostatecznie ocenia się, że proces odzysku manganu z odpadów baterii na drodze ługowania stężonymi roztworami kwasu siarkowego jest efektywny. Wydajne jest również elektrowydzielanie manganu w postaci tlenków na anodzie podczas elektrolizy kwaśnych roztworów (z wydajnością prądową sięgającą 85 %).

Odzysk wartościowych metali z zużytych baterii Ni-MH odbywać się może również na drodze hydrometalurgicznej [46]. Opisany proces ukierunkowany jest na odzysk niklu (Ni), kobaltu (Co) oraz pierwiastków ziem rzadkich (RE): lantanu (La), ceru (Ce), prazeodymu (Pr), neodymu (Nd) i samaru (Sm). W metodzie tej usuwane są z odpadów bateryjnych najpierw zewnętrzne obudowy, następnie materiał elektrodowy ługowany jest 2-molowym kwasem siarkowym (H_2SO_4) w temperaturze 95 °C. W wyniku tej operacji do roztworu przechodzą metale w następujących stężeniach [g/dm^3]: 10,6 Ni; 0,85 Co; 1,7 Fe; 0,36 Zn; 0,21 Al; 0,54 Mn; 1,73 La; 0,10 Ce; 0,33 Pr; 1,10 Nd i 0,032 Sm. Kolejnym etapem procesu jest ekstrakcja pierwiastków ziem rzadkich przy pomocy 25-procentowego kwasu di(2-etyloheksylo)fosforowego (D2EHPA). Po ekstrakcji następuje strącanie RE kwasem szczawowym ($H_2C_2O_4$). Mieszaninę tlenków ziem rzadkich o czystości 99,8 % otrzymuje się poprzez prażenie szczawianów. Całkowita wydajność procesu dla tej grupy odzyskiwanych pierwiastków wynosi 96,6 %. Kobalt (Co) i nikiel (Ni) oddzielane są z roztworu przez ekstrakcję Cyaneksem 272 (kwasem di(2,4,4-trimetylkopentylko)fosforowym). Po dalszym rozdzieleniu kobaltu (Co) od niklu (Ni) metale te strącane są w postaci szczawianów CoC_2O_4 i NiC_2O_4 , których czystość wynosi odpowiednio 99,6 % i 99,8 %.

W literaturze można odnaleźć kilka opracowań, w których autorzy opisują wykorzystywane przez siebie procesy hydrometalurgiczne z elementami pirometalurgicznych do odzysku wartościowych składników ze zużytych baterii.

W jednej z metod [47] próbowano przetwarzać odpady baterii manganowo-cynkowych w kierunku otrzymywania nowego produktu, tj. ferrytu manganowo-cynkowego. Otrzymany ferryt zawierał 50-55 % mol Fe_2O_3 , 20-30 % mol MnO i 15-30 % mol ZnO . Czynniki sprzyjającymi zastosowaniu opisywanej metody są korzystne udziały ilościowe, w bateriach typu Zn-Mn, cynku i manganu, przy pewnym deficycie żelaza. Metoda uwzględnia usunięcie rtęci, kojarząc zalety metod hydrometalurgicznej i pirometalurgicznej. Odpady baterii Zn-Mn rozpuszczane są w 3 molowym kwasie siarkowym(VI), zawierającym 2,4 % nadtlenu wodoru (H_2O_2). Po zakończeniu ługowania roztwór oddziela się od osadu przez filtrację i utrzymuje w stanie wrzenia przez około godzinę w celu usunięcia pozostałości nadtlenu wodoru (H_2O_2). Następnie pH roztworu jest regulowane za pomocą wodorotlenku sodu (NaOH), i oznaczane są w nim zawartość żelaza, manganu i cynku. Proporcje pierwiastków, odpowiadające stosunkowi $F_2O_3/MnO/ZnO$, wynoszą 1/0,6/0,4 i są korygowane za pomocą siarczanu manganu oraz pyłu żelaza. W tym drugim przypadku doprowadza się do jednoczesnego usunięcia z roztworu rtęci do poziomu poniżej granicy wykrywalności, czyli poniżej 0,2 ppb. Z roztworu współstrąca się metale przy użyciu roztworu zawierającego NH_4OH i NH_4HCO_3 . Optymalne warunki dla tego procesu to pH równe 7-7,5 i temperatura 50 °C. Otrzymany osad wypalany jest w temperaturze 1100-1150 °C. Uzyskany produkt odpowiada stechiometrii połączenia $Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$. Potwierdzono to za pomocą badania rentgenograficznego, dokumentującego istnienie fazy spinelowej.

Opisana dalej metoda jest podobna do omówionej powyżej. **Nan J. et al.** [48], proponują w niej jednak nieco odmienne podejście do tematu przeróbki odpadów bateryjnych. W ich ujęciu otrzymywanie ferrytów jest odrębnym procesem, realizowanym z wykorzystaniem roztworów siarczanów cynku, manganu i żelaza, przygotowanych niezależnie w trakcie przeróbki oryginalnego (pochodzącego ze zbiórki odpadów) surowca. Wydzielone z odpadów baterie są początkowo demontowane z wykorzystaniem specjalnie opracowanego urządzenia. Następnie pofragmentowane baterie myje się jak najmniejszą ilością wody – w tym przypadku za optymalną ilość uznano 150 cm^3 wody na 1 kg baterii. Z oczyszczonego materiału na drodze separacji magnetycznej oddzielane są elementy stalowe, które następnie są roztrawiane w kwasie siarkowym. Proces ten służy przygotowaniu roztworu siarczanu(VI) żelaza(II) (FeSO_4). Na tym etapie bardzo ważne jest zastosowanie roztworu kwasu o odpowiednim stężeniu. Ponieważ użycie stężonego kwasu siarkowego i podwyższonej temperatury powoduje przejście do roztworu także antykorozyjnych zabezpieczeń niklowych (niepożądanych w preparatyce ferrytów), proces prowadzi się przez dobę w temperaturze otoczenia, stosując 4 M H_2SO_4 . Kolejnym etapem jest suszenie i prażenie pozbawionego części magnetycznych głównego strumienia materiału. Działania te mają na celu usunięcie materiału organicznego oraz pozostałości rtęci. Proces ten prowadzony jest w temperaturze 780-800 °C przez około dwie godziny. W trakcie badań zaobserwowano występowanie niewielkiego ubytku cynku z poddawanej prażeniu masy. Po wyprażeniu materiał jest poddawany przesiewaniu celem wydzielenia frakcji mniejszej niż 1 mm. Frakcja „gruba” (większa od 1 mm) poddawana jest ługowaniu 4 M H_2SO_4 . Uzyskuje się w ten sposób roztwór bogaty w siarczan manganu. Ługowanie frakcji drobnej prowadzi do powstania roztworu bogatego w siarczan cynku. Ponieważ wszystkie trzy roztwory są następnie wykorzystywane łącznie, ich wzajemna czystość nie jest istotna. W tym przypadku roztwór siarczanu żelaza zawiera niewielkie ilości siarczanu manganu (praktycznie bez cynku), roztwór siarczanu cynku zawiera nieco większe ilości siarczanu manganu i niewielkie ilości siarczanu żelaza, a roztwór siarczanu manganu posiada znaczące już ilości siarczanu cynku i niewielkie ilości siarczanu żelaza. Znając jednak stężenia metali w roztworach, można je odpowiednio wymieszać w reaktorze, w którym prowadzony jest proces strącania. Strącony osad praży się następnie w temperaturze około 1150 °C. Tym sposobem wytwarzane są ferryty Zn-Mn. Czynnikiem strącającym mogą być dwa typy roztworów – amoniaku lub szczawianu amonu. Po przeprowadzeniu prób autorzy pracy [48] stwierdzili, że roztwór szczawianu amonu jest wyraźnie lepszym czynnikiem strącającym.

6 Cel pracy

Głównym celem badawczym pracy był odzysk cynku i manganu, w postaci korzystnej zarówno ze względów technologicznych, jak i handlowych do dalszej przeróbki, ze strumienia zużytych baterii gromadzonych w zakładzie przetwórczym oraz określenie ilościowej zawartości metali towarzyszących (w tym sodu, potasu, żelaza, niklu, kadmu, kobaltu, chromu) w produktach przetwarzania. Obiektem badań była frakcja paramagnetyczna (proszek bateryjny, czarna masa) powstała po obróbce mechanicznej: kruszeniu, mieleniu i separacji magnetycznej odpadów bateryjnych. Odzysk realizowany był poprzez wykorzystanie metody hydrometalurgicznej z zastosowaniem kwasu siarkowego(VI) jako czynnika ługującego, wspomaganego wybranym reduktorem. Odzyskane metale (cynk i mangan), tj. dominujące składniki metaliczne frakcji paramagnetycznej) wydzielano w postaci osadów wodorotlenkowych i węglanowych.

7 Materiał poddawany badaniom

Materiał poddawany badaniom – frakcja paramagnetyczna, pochodzi z Ecoren DKE (wcześniejsza nazwa Dolnośląskiej Korporacji Ekologicznej Sp. z o.o., DKE) w Polkowicach , zajmującej się skupem i recyklingiem baterii i akumulatorów małogabarytowych, zbiórką i przetwarzaniem zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego, odbiorem i unieszkodliwianiem odpadów niebezpiecznych oraz kompleksową obsługą w zakresie gospodarki odpadów przemysłowych. Dolnośląska Korporacja Ekologiczna była spółką z ograniczoną odpowiedzialnością, która powstała w 1997 r. W 2001 roku działalnością DKE zainteresowała się grupa SITA POLSKA, wiodący operator na rynku gospodarki odpadami i utrzymania czystości. Została drugim współnikiem, posiadającym pakiet 49,67 procent udziałów Dolnośląskiej Korporacji Ekologicznej. W styczniu 2009 roku KGHM Ecoren S.A, realizując misję stworzenia spójnego systemu zagospodarowania odpadów, wykupił wszystkie udziały w Dolnośląskiej Korporacji Ekologicznej.

Zużyte baterie do Ecoren DKE dostarczane są w głównej mierze przez Organizację Odzysku REBA oraz poprzez własny system zbiórki. Odpady bateryjne sortowane są ręcznie na taśmociągu i poddawane segregacji rodzajowej. Ze strumienia zużytych baterii oddzielane są przedmioty nie podlegające recyklingowi, baterie z ogrodzeń elektrycznych dla zwierząt hodowlanych, baterie rtęciowe, baterie niklowo-wodorkowe, baterie litowe, kadmowe oraz niklowo-kadmowe. Do dalszej obróbki mechanicznej kierowane są pozostałe po sortowaniu zużyte baterie cynkowo-węglowe i cynkowo-manganowe. Są one kruszone i mielone, a następnie poddawane separacji magnetycznej. Kolejnym etapem przeróbki strumienia zużytych baterii jest ich mechaniczne rozfrakcjonowanie (separacja magnetyczna). Sposób przetwarzania baterii w Ecoren DKE i materiał poddawany procesom przetwórczym przedstawione zostały na fotografiach F_ 1 - F_ 11 i schemacie S_ 1. W wyniku tych operacji uzyskuje się trzy frakcje:

- a) Ferromagnetyczną („złom żelaza”), w skład której wchodzi takie metale jak żelazo (Fe), chrom (Cr) i nikiel (Ni)). Stanowi ona surowiec wtórny dla hut.



- b) Diamagnetyczną („paliwo alternatywne”), w której gromadzą się tworzywa sztuczne, papier i smoła, a po zmieszaniu z trocinami i zużytym czyszcivem jest wykorzystywana jako substrat do produkcji paliwa alternatywnego, którego odbiorcami są cementownie, elektrociepłownie i/lub huty.



- c) Paramagnetyczną („metale kolorowe i grafit”), będącą odpadem z grupy 19 10 06, która składa się z metali nieżelaznych wraz z pewnymi pozostałościami w/w dwu frakcji.



Opublikowany na stronie internetowej firmy (Ecoren DKE, <http://ecorendke.pl>) schemat odbiega w końcowym etapie od rzeczywistego sposobu przeróbki strumienia zużytych baterii, ponieważ po mechanicznym rozfrakcjonowaniu frakcja paramagnetyczna i ferromagnetyczna nie podlegają przesiewaniu, stąd też we frakcji paramagnetycznej znajduje się zarówno materiał ferromagnetyczny, jak i diamagnetyczny. Również frakcja paramagnetyczna nie podlega zestaleni i składowaniu na składowisku, jest natomiast składowana i przechowywana na terenie Ecoren DKE [49].

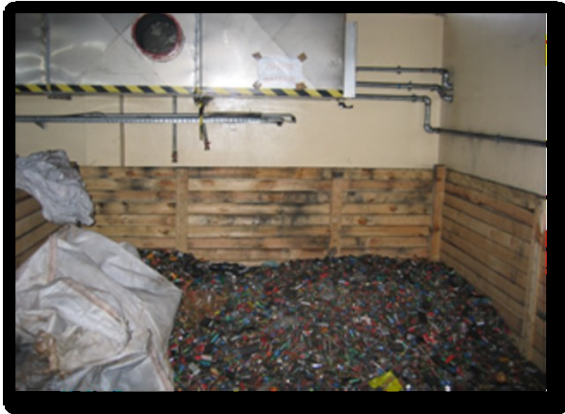
Podobny proces przeróbki strumienia zużytych baterii i akumulatorów został opisany przez Jaśnikowskiego A. I Marcinkowskiego T. w pracach [50, 51], a schemat obrazujący proponowane rozwiązanie umieszczono na rysunku R_7.



F_ 1. Zużyte baterie dostarczane przez Organizację Odzysku REBA do Ecoren DKE.



F_ 2. Zużyte baterie dostarczane przez Organizację Odzysku REBA do Ecoren DKE.



F_ 3. Składowanie baterii.



F_ 4. Linia sortowania.



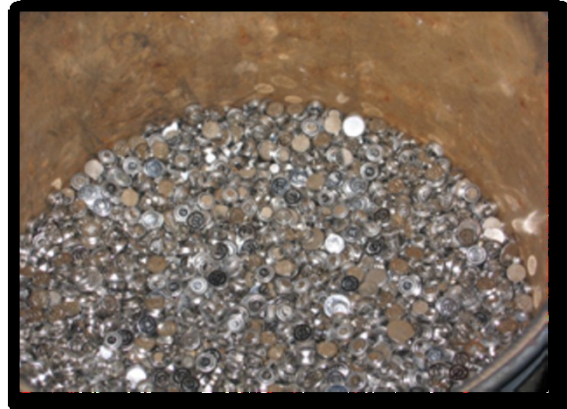
F_ 5. Linia sortownicza.



F_ 6. Baterie z ogrodzeń elektrycznych.



F_ 7. Przedmioty nie podlegające recyklingowi.



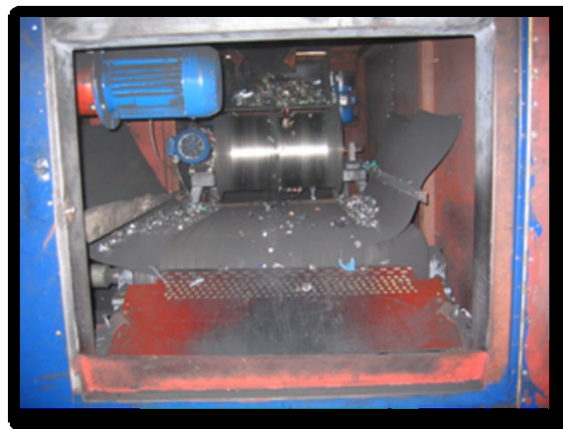
F_ 8. Oddzielony strumień zużytych baterii rtęciowych.



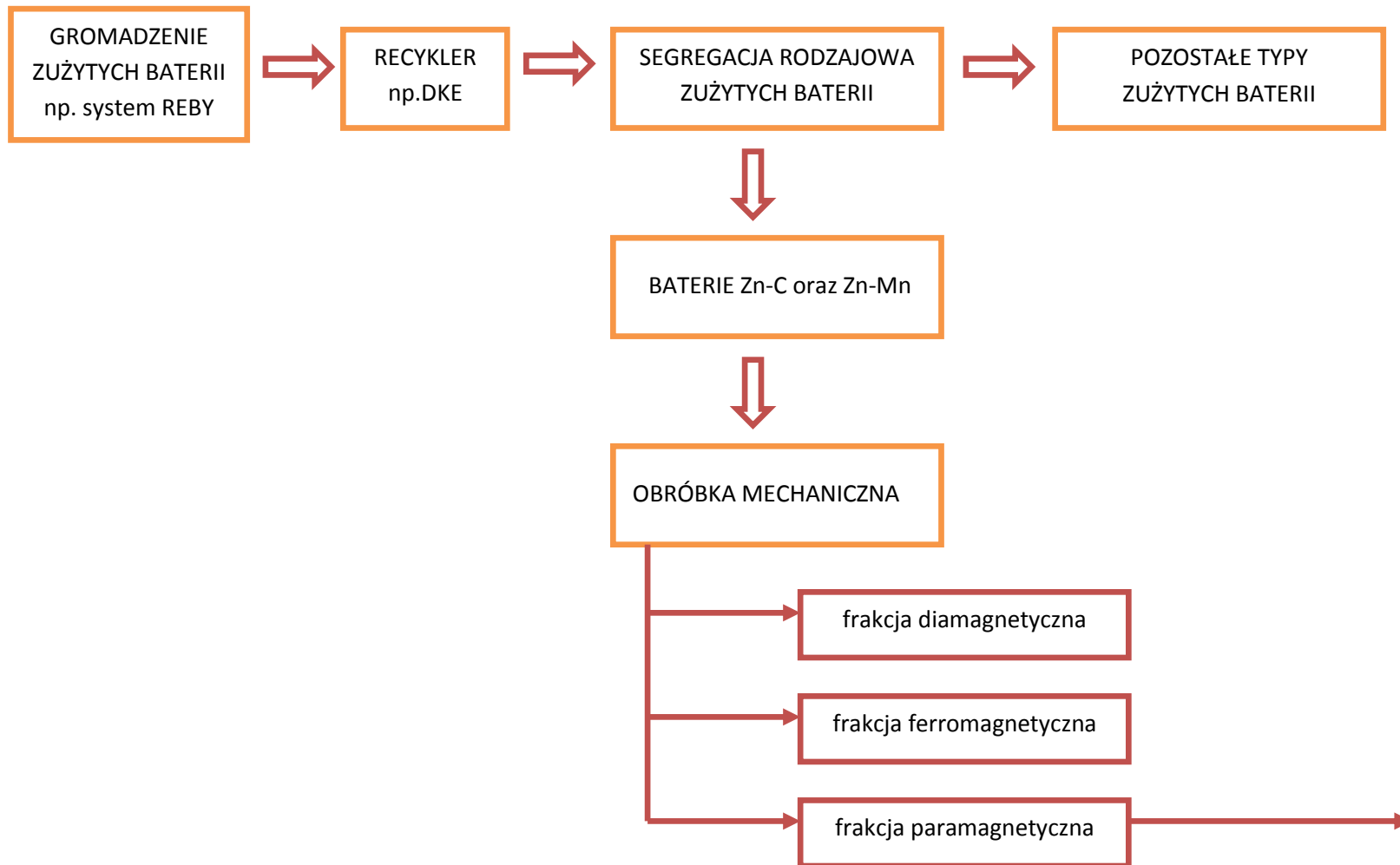
F_ 9. Oddzielony strumień zużytych baterii Ni-MH.



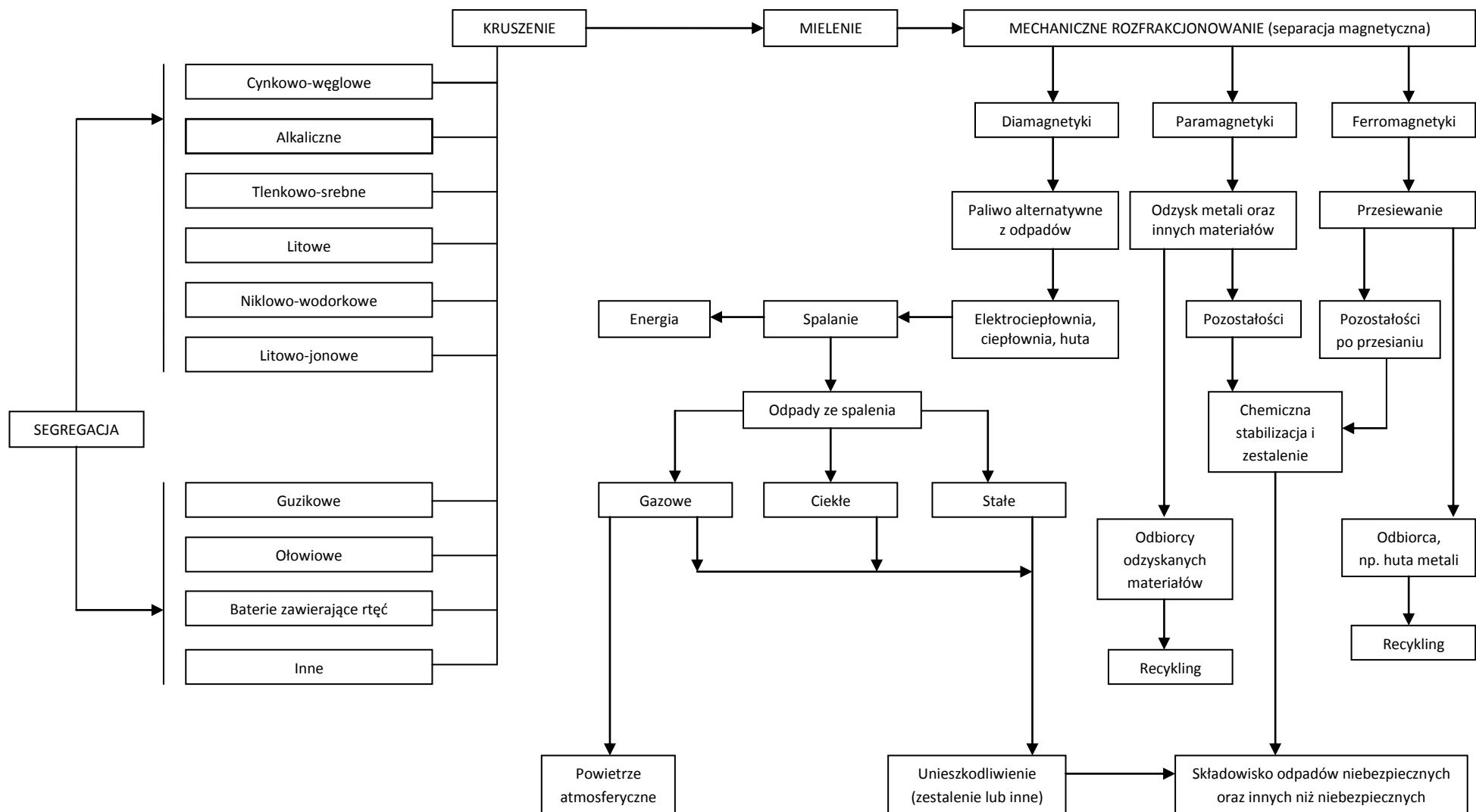
F_ 10. Obróbka mechaniczna zużytych baterii.



F_ 11. Mechaniczne rozfrakcjonowanie (separacja magnetyczna).



S_1. Schemat przeróbki strumienia zużytych baterii w Ecoren DKE w Polkowicach.



R_7. Technologia do odzysku i unieszkodliwiania odpadów baterii i akumulatorów, zaproponowana przez autorów pracy [50, 51].

7.1 Frakcja paramagnetyczna

Frakcja paramagnetyczna stanowiąca przedmiot opisywanych poniżej badań, przedstawiona na fotografii F_ 12, nie jest jednolita. Nie stanowi jej tylko „czarna masa” bateryjna, można w niej również odnaleźć duże kawałki polimerowych obudów baterii, różnego rodzaju podkładki polimerowe, kawałki papieru i tektury, watę uszczelniającą przestrzenie wewnątrz baterii, różnej wielkości połamane grafitowe elektrody oraz elementy metalowe obudów.



F_ 12. Frakcja paramagnetyczna. 1 - „czarna masa” bateryjna, 2 - polimerowe obudowy baterii, 3 - podkładki –polimerowe, 4 - kawałki papieru i tektury, 5 - elementy metalowe obudów.

Ze względu na tak złożony skład frakcji dostarczanej do badań z Ecoren DKE, poddano ją dodatkowemu rozdziałowi frakcyjnemu w celu uzyskania dokładniejszej charakterystyki składu materiału oraz wydzieleniu frakcji składającej się przede wszystkim z „czarnej masy” bateryjnej, którą można byłoby wykorzystać w dalszych badaniach laboratoryjnych.

Frakcjonowanie frakcji paramagnetycznej wykonano przesiewając 1 kilogram materiału przez zestaw sit o średnicach oczek \varnothing 2 mm i \varnothing 5 mm. W konsekwencji uzyskano rozdział materiału głównego na trzy frakcje: o ziarnach większych od 5 mm, o ziarnach większych od 2 mm i mniejszych od 5 mm oraz o ziarnach mniejszych niż 2 mm, schemat S_ 2. Po zważeniu poszczególnych frakcji określono ich udziały w całkowitej masie próby frakcji paramagnetycznej i przedstawiono w tabeli T_ 6.

T_ 6. Zawartość wydzielonych frakcji w badanym materiale paramagnetycznym pochodzącym z przetwarzania odpadów bateryjnych, % wagowy.

Frakcja paramagnetyczna		
$\geq \varnothing$ 5 mm	$5 \text{ mm} \leq \varnothing \leq 2 \text{ mm}$	$\varnothing \leq 2 \text{ mm}$
13,5	8,00	78,5



F_13. Frakcja paramagnetyczna $\phi \ge 5\text{mm}$.



F_14. Frakcja paramagnetyczna $5 \le \phi \le 2\text{mm}$.



F_15. Frakcja paramagnetyczna $\phi \le 2\text{mm}$.

Jak wynika z przedstawionego w tabeli T_6 rozdziału frakcyjnego, frakcja $\phi \le 2\text{ mm}$ stanowi dominującą, z udziałem 78,5 % wagowych, część materiału poddawanego badaniom. Ponadto we frakcjach $5 \le \phi \le 2\text{ mm}$ (8 % wagowych) i $\phi \ge 5\text{ mm}$ (13,5 % wagowych) przedstawionych na fotografiach od F_13 do F_15 obserwuje się obecność dużych fragmentów metalicznych, polimerowych, papieru oraz połamanych elektrod pozostałych po przeróbce mechanicznej baterii. Z przeglądu literaturowego omówionego we wcześniejszych częściach pracy można wnioskować, że frakcja $\phi \le 2\text{ mm}$ („czarna masa”, fotografia F_15) jest najcenniejszym źródłem odzyskiwanych metali, choć należy zaznaczyć, że cynk, mangan, żelazo oraz inne metale mogą występować w pozostałych dwóch frakcjach ($5 \le \phi \le 2\text{ mm}$ i $\phi \ge 5\text{ mm}$). Z tych powodów przeprowadzone zostały dalsze charakterystyki fizykochemiczne poszczególnych frakcji, które pozwoliły ostatecznie rozstrzygnąć, która z nich będzie stanowić podstawę dalszych badań laboratoryjnych.

W pierwszym kroku ustalono udział frakcji ferromagnetycznej i diamagnetycznej w badanym materiale paramagnetycznym. W skład frakcji paramagnetycznej wchodzi odpady metali nieżelaznych wraz z pewnymi pozostałościami frakcji ferromagnetycznej oraz diamagnetycznej. W celu wyznaczenia ich zawartości w poszczególnych frakcjach po analizie sitowej, użyto magnesu stałego i przy jego pomocy wydzielono składniki ferromagnetyczne, pozostałość uznając za materiał diamagnetyczny (frakcje $\phi \ge 5\text{mm}$ i $\phi \ge 2\text{ mm}$). Ich udziały zamieszczono w tabeli T_7.

T_ 7. Zawartość frakcji ferromagnetycznej i diamagnetycznej w badanym materiale paramagnetycznym $\phi \geq 5$ i $5 \leq \phi \leq 2$ mm, % wagowy.

Frakcja paramagnetyczna	Frakcja ferromagnetyczna	Frakcja diamagnetyczna
$\phi \geq 5$ mm	2,40	97,6
$5 \text{ mm} \leq \phi \leq 2$ mm	1,10	98,9

Z danych umieszczonych w tabeli T_ 7 można wnioskować, że frakcje $\phi \geq 5$ mm i $5 \text{ mm} \leq \phi \leq 2$ mm składają się przede wszystkim z diamagnetyków (odpowiednio 97,6 %, 98,9 %) oraz niewielkiej ilości ferromagnetyków (odpowiednio 2,40 %, 1,10 %).

Dodatkowo w frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm oraz sumarycznie we frakcjach $\phi \geq 5$ mm i $5 \text{ mm} \leq \phi \leq 2$ mm wyznaczono, po ich mineralizacji, zawartość żelaza, manganu oraz cynku metodą AAS. Frakcje $\phi \leq 2$ mm poddano mineralizacji bezpośrednio, a następnie w otrzymanym roztworze oznaczono metale. Frakcje $\phi \geq 5$ mm i $5 \text{ mm} \leq \phi \leq 2$ mm poddano spopieleniu w 600°C przez 24 godziny - otrzymany popiół zmineralizowano i poddano analizie. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli T_ 8.

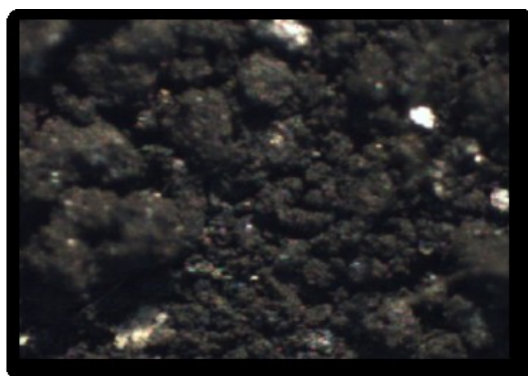
T_ 8. Sumaryczna zawartość metali w frakcji paramagnetycznej o ziarnach $\phi \geq 5$ mm i $5 \leq \phi \leq 2$ mm oraz $\phi \leq 2$ mm, g/kg.

Metale	Frakcja paramagnetyczna $\sum \phi \geq 5 \text{ mm}, 5 \leq \phi \leq 2 \text{ mm}$	Frakcja paramagnetyczna $\phi \leq 2 \text{ mm}$
Zn	7,24	22,8
Mn	4,48	21,0
Fe	0,50	0,85

Z wyników umieszczonych w tabeli T_ 8 wynika, iż frakcja paramagnetyczna $\phi \leq 2$ mm zawiera trzy razy więcej cynku, pięć razy więcej manganu oraz o jedną trzecią więcej żelaza niż łącznie dwie pozostałe frakcje paramagnetyczne $\phi \geq 5$ mm i $5 \leq \phi \leq 2$ mm.

7.1.1 Frakcja paramagnetyczna $\phi \leq 2$ mm

Ze względu na skład chemiczny i homogeniczność frakcja paramagnetyczna $\phi \leq 2$ mm wybrana została do dalszych badań, fotografia F_16.



F_16. Frakcja paramagnetyczna $\phi \leq 2$ mm.

Celem zebrania szczegółowych informacji przeprowadzono dalsze analizy fizykochemiczne materiału, wyznaczając jego skład chemiczny ilościowy i jakościowy.

Skład chemiczny ilościowy frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm został wyznaczony po mineralizacji klasycznej „na mokro” oraz mikrofalowej przy użyciu mineralizatora mikrofalowego Ethos 1 firmy Milestone.

Mineralizacji klasycznej „na mokro” poddano próbkę 5 g materiału paramagnetycznego $\phi \leq 2$ mm. Mineralizację wykonano poprzez dwukrotne ogrzewanie próbki „prawie do sucha” z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego(VI) – dwa razy po 5 cm³, a następnie z dodatkiem stężonego kwasu azotowego(V) – 5 cm³. Tak przygotowana próbka była wstępnie rozcieńczana wodą destylowaną i sączona w celu oddzielenia pozostałości po mineralizacji. Roztwór był następnie ilościowo przenoszony do kolby miarowej i rozcieńczany, również przy pomocy wody destylowanej, do znanej objętości. W tak przygotowanym roztworze oznaczano stężenie metali metodą AAS.

Mineralizacji mikrofalowej poddano próbkę około 0,2 g materiału paramagnetycznego $\phi \leq 2$ mm, którą umieszczono w naczyniu teflonowym, zalano 25 cm³ stężonego kwasu azotowego (V), a następnie umieszczono w komorze reakcyjnej i ustawiono odpowiedni (zgodnie z instrukcją aparatu) program. Po upływie ustalonego czasu roztwór ostudzono i ilościowo przeniesiono do kolby miarowej, a następnie rozcieńczano wodą destylowaną do znanej objętości. W tak przygotowanym roztworze oznaczano stężenie metali również metodą AAS.

Średnie wartości zawartości poszczególnych metali we frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm umieszczono w tabeli T_9.

T_9. Zawartość metali (skład ilościowy) we frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm, w g/kg.

Zawartość metali	Metale										
	Zn	Mn	Fe	Ni	Cd	Cu	Hg	K	Na	Co	Cr
[g/kg]	22,8	21,0	0,850	0,260	0,640	0,0170	0,0110	1,49	0,170	0,0320	0,007

Porównując skład frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm przedstawiony w tabeli T_9 z proszkami baterijnymi z baterii cynkowo-węglowej (Zn-C) i/lub baterii cynkowo-manganowych (Zn-Mn) opisywanymi w pracach [52, 53, 40, 44, 43], zebranymi w tabeli T_10, można stwierdzić, iż zawartość cynku w badanym materiale jest porównywalna (wynosi 22,8 g/kg), natomiast ilość manganu jest mniejsza o około 45 %. Związane może to być z tym, iż w strumieniu zużytych baterii przerabianych w Ecoren DKE przeważają baterie cynkowo-węglowe (Zn-C), które zawierają mniejszą ilość masy katodowej niż baterie cynkowo-manganowe (Zn-Mn).

Skład chemiczny jakościowy frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm, został przybliżony na podstawie przeglądu literaturowego. Autorzy prac [40, 44, 54, 55], wykonali rentgenograficzną analizę fazową (metoda ta wykorzystuje dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego na sieciach krystalicznych) w celu określenia składu jakościowego (fazowego) badanego materiału – zestawienie otrzymanych przez nich wyników umieszczono w tabeli T_11. Analizując dane zawarte w tabeli T_11 można założyć, iż skład chemiczny nieodmytego badanego surowca baterijnego $\phi \leq 2$ mm, w skład którego wchodzi mechanicznie rozdrobnione baterie Zn-Mn i Zn-C, jest zbliżony do tych jakie uzyskali autorzy wyżej wymienionych prac. W frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm mogą występować wszystkie formy metali wymienione w tabeli.

T_ 10. Porównanie składów badanych w literaturze, proszków bateryjnych pochodzących ze strumienia zużytych baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i/lub cynkowo-manganowych (Zn-Mn), w g/kg [40, 43, 44, 52, 53].

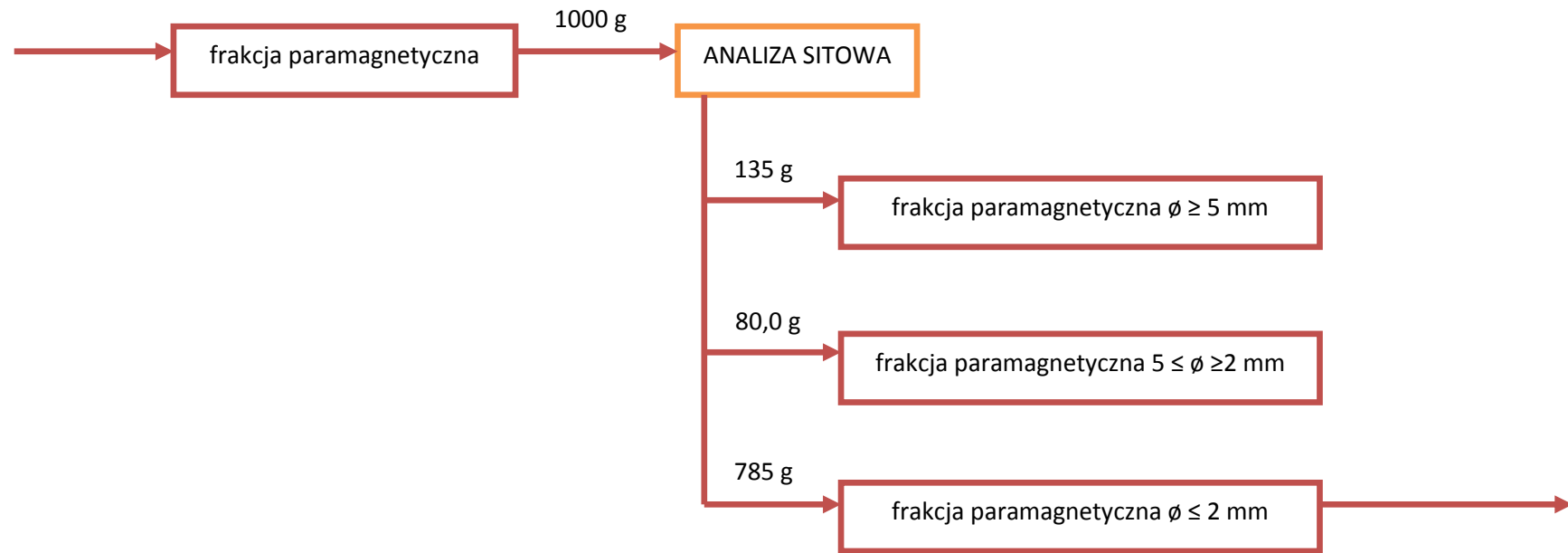
Źródła	Ferella F. et. al. [52]	Veloso L.R.S. et. al. [53]	Salgoda A.L. et al. [43]	de Souza C.C.B.M et al. [44]	de Souza C.C.B.M et al. [40]
Metale	a*	b*	b	b	b
Mn	33,6	36,5	31,1	45,0	44,0
Zn	14,5	17,0	19,6	21,0	20,6
Fe	0,50	0,07	0,17	0,36	0,49
Cr	0,19	-	-	-	-
Al	0,36	-	-	-	-
K	3,26	4,53	7,25	4,70	4,90
Cl	3,38	-	-	-	-
Ti	0,27	-	-	-	-
Si	0,49	-	-	-	-
Na	-	0,13	0,10	-	-
Hg	-	<0,002	0,015	0,001	0,001
Pb	-	-	0,005	0,03	0,06
Ni	-	-	Σ 0,03	-	-
Cd	-	-		0,00006	0,000006
Co	-	-		-	-

*a – badany proszek baterijny pochodził z baterii cynkowo – manganowych (Zn-MnO₂) i cynkowo - węglowych (Zn-C)

*b – badany proszek baterijny pochodził z baterii cynkowo – manganowych (Zn-Mn).

T_ 11. Skład chemiczny jakościowy (fazowy) surowców bateryjnych Zn-Mn i Zn-C badanych w pracach [40, 44, 54, 55] uzyskany na podstawie analizy rentgenograficznej.

Autor	Surowiec	Formy metali				
		Zn	Mn	Fe	K	Inne
de Souza C.C.B.M et al. [44]	Zn-Mn (nieodmyty)	ZnO	Mn ₂ O ₃ Mn ₃ O ₄ MnO ₂ Mn(O,O) ₂	Fe ₂ O ₃	KO ₂	C
de Souza C.C.B.M et al. [40]	Zn-Mn (nieodmyty)	ZnO	Mn ₂ O ₃ Mn ₃ O ₄ MnO ₂	Fe ₂ O ₃	KO ₂	C
Ferella F. et al. [54]	Zn-Mn Zn-C (nieodmyty)	ZnO	MnO ₂ Mn ₃ O ₄	-	KOH	C Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ ·H ₂ O
	Zn-Mn Zn-C (odmyty)	ZnO	Mn ₃ O ₄ Mn ₂ O ₃ MnO ₂	Fe ₂ O ₃	-	C
Li Y. et al. [55]	Zn-Mn (nieodmyty)	[Zn(OH) ₂] ₄ ·Zn-Cl ₂	Mn(OH) ₂ Mn ₂ O ₄ γ-Mn ₂ O ₂	-	-	ZnMn ₂ O ₄ Zn(NH ₃) ₂ Cl ₂ ZnMn ₂ O ₄



S_2. Rozfrakcjonowanie frakcji paramagnetycznej na surowce bateryjne o uziarnieniu $\varnothing \geq 5 \text{ mm}$, $5 \leq \varnothing \leq 2 \text{ mm}$ i $\varnothing \leq 2 \text{ mm}$.

8 Odmywanie

Frację paramagnetyczną $\phi \leq 2$ mm poddano ługowaniu/płukaniu (odmywaniu) wodą destylowaną, w celu określenia możliwości usunięcia z materiału metali alkalicznych: sodu oraz potasu, a także cynku i manganu, występujących w formach bezpośrednio rozpuszczalnych. Stosowano proporcję faz: faza stała – badana frakcja paramagnetyczna / faza ciekła – H₂O (oznakowanie stosowane dalej: s/l) równą 1/5. Ługowanie prowadzono w temperaturze 25 °C (bliskiej temperaturze otoczenia) i 65 °C, a czas ługowania wynosił od 3 do 120 minut (3, 5, 60, 120 minut) – długi czas ługowania miał na celu zapewnienie osiągnięcia równowagi w układzie. W literaturze wskazywano, że proces ługowania/odmywania metali alkalicznych (sodu i potasu) z materiału powodował zmniejszenie ładunku kwasu siarkowego(VI) koniecznego do rozтворzenia cynku i manganu w dalszych etapach.

Próbę ługowania/płukania wykonano naważając 20 g badanego materiału do zlewki o pojemności 250 cm³, dodając 100 cm³ wody destylowanej, a następnie prowadząc ługowanie/płukanie przy umiarkowanie łagodnym, ciągłym mieszaniu za pomocą mieszadła elektromagnetycznego (500 obr/min) z ogrzewaniem, lub bez ogrzewania. Po zakończeniu ługowania/płukania roztwór studzono i sączono w celu oddzielenia stałej pozostałości. Uzyskany osad suszono w temperaturze 105 °C przez 24 godziny i ważono. W roztworze oznaczano zawartość metali: Zn i Mn – metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej oraz K i Na – metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej. Dla każdej z temperatur i każdego czasu ługowania/płukania wykonano trzy niezależne próby, jako wynik biorąc ich wartość średnią. Wyniki prób przedstawiono w tabeli T_12.

T_12. Stopień odmycia cynku, manganu, sodu i potasu z frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm, w %.

czas [minuty]	Zn		Mn		Na		K	
	25 °C	65 °C	25 °C	65 °C	25 °C	65 °C	25 °C	65 °C
3	0,31	0,32	0,0021	0,0016	54	72	50	70
5	0,36	0,34	0,0015	0,0013	41	64	62	76
60	0,48	0,40	0,0019	0,0015	82	80	89	90
120	0,42	0,38	0,0300	0,0020	89	94	92	92

Wnioski

Otrzymane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Stopień wyługowania/wyplukania (odmycia) cynku był niewielki i wynosił maksymalnie, po 60 minutach, 0,48 % w temperaturze 25 °C oraz 0,40 % w temperaturze 65 °C. W przypadku manganu stopień odmycia był bardzo mały i wyniósł po 120 minutach, 0,0030 % w temperaturze 25 °C oraz 0,0020 % w temperaturze 65 °C.
- Stopień wyługowania/wyplukania (odmycia) potasu był znacznie większy i wyniósł maksymalnie po 60 minutach 89 % i 90 % w temperaturach, odpowiednio 25 °C i 65 °C. Po 120 minutach stopień odmycia potasu dla obu temperatur był taki sam i wynosił 92 %. Uzyskane wyniki porównywalne są z danymi umieszczonymi w pracy de Michelis I. Ferella et al. [56], gdzie stopień wyługowania potasu przy proporcjach faz s/l równych 1/5, wyniósł

83 % temperaturze 65 °C po 60 minutach ługowania, a po kolejnym ługowaniu/płukaniu wzrósł do 96 %. Z kolei w pracy R.R.S.Veloso et al. [53] podano, że stopień wyługowania K wynosił 99 % (s/l = 1/5, temperatura 25 °C, czas ługowania 5 minut).

- Wyługowanie/wypłukanie (odmycie) sodu było również bardzo duże i wynosiło maksymalnie 82 % i 80 % w temperaturach, odpowiednio, 25 °C i 65 °C po 60 minutach, natomiast po 120 minutach stopień odmycia ten wzrósł do 89 % i 94 % odpowiednio dla temperatury 25 °C i 65 °C. W żadnej z cytowanych wyżej prac nie oznaczano zawartości Na w roztworach po odmywaniu materiału wodą.
- pH roztworów po płukaniu/ługowaniu (odmywaniu) wodą wynosiło średnio 9-10 jednostek.
- Średni ubytek masy próbek w trakcie odmywania dla poszczególnych czasów i temperatur przedstawiono w tabeli T_ 13 (nie wykonano pełnego bilansu ubytku masy ze względu na brak danych dla jonów amonowych i chlorkowych, które są składnikami elektrolitu w bateriach cynkowo-węglowych (Zn-C)).

T_ 13. Średni ubytek masy próbek frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2\text{mm}$ po płukaniu/ługowaniu (odmywaniu) wodą dla poszczególnych czasów i temperatur ługowania/płukania, w %.

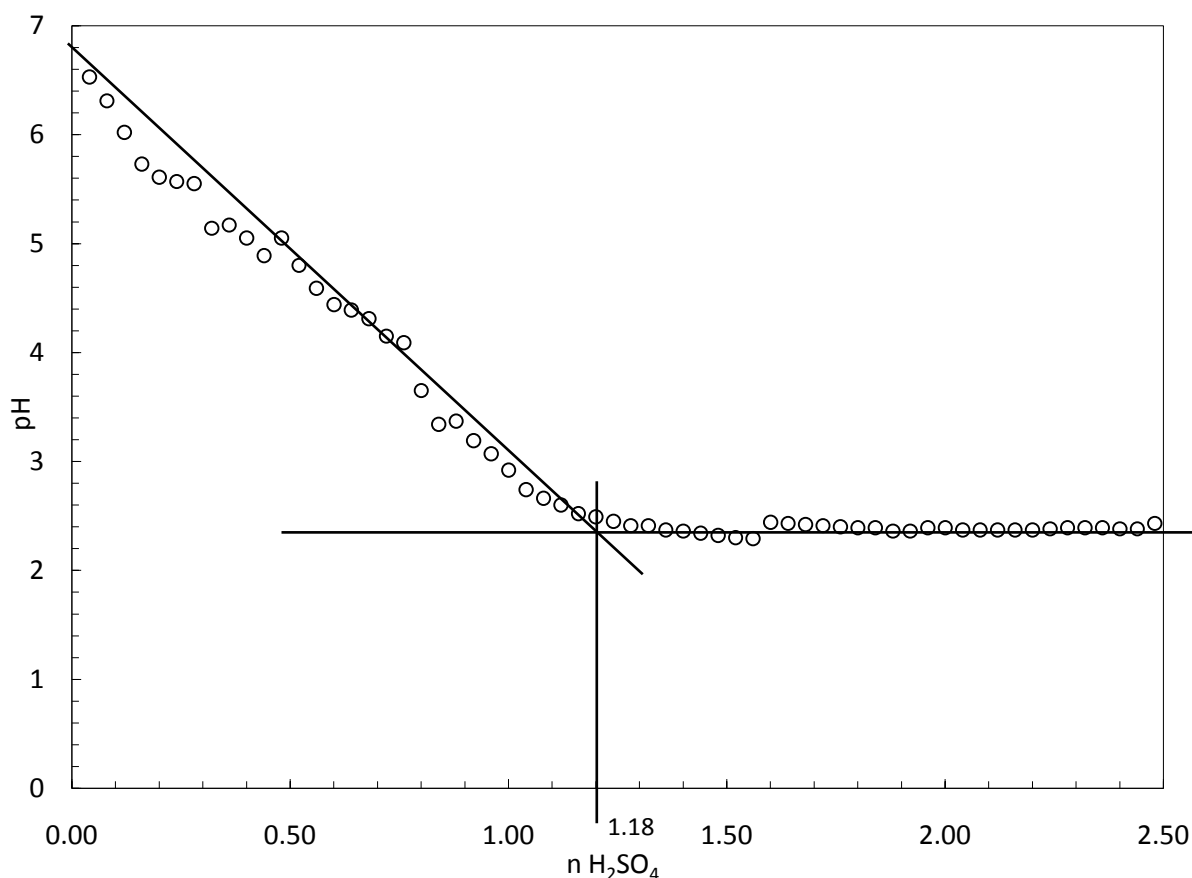
Temperatura, [°C]	Czas, [minuty]	Ubytek masy, [%]
25	3	4,34
	5	4,28
	60	6,35
	120	6,96
65	3	5,58
	5	3,73
	60	4,83
	120	4,34

9 Ługowanie 4 M kwasem siarkowym(VI) – stopień wyługowania Zn, Mn, Fe w funkcji ładunku kwasu

Próbie ługowania przeprowadzono odważając do 2000 cm³ wody destylowanej 200 g nieodmytej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm i dodając porcjami po 10 cm³ 4 M kwasu siarkowego(VI) (tj. 31,7 % wag. H₂SO₄ o gęstości 1,235 g/cm³) – każda kolejna porcja kwasu była dozowana dopiero po całkowitym ustabilizowaniu się pH roztworu, w praktyce nie wcześniej niż po 1 godzinie. Po stabilizacji pH pobierano 1 cm³ roztworu w celu oznaczenia w nim zawartości Zn, Mn i Fe. Ługowanie prowadzono w temperaturze otoczenia, przy ciągłym mieszaniu mieszadłem mechanicznym. Eksperyment zakończono, gdy kolejne ładunki kwasu nie zmieniały istotnie pH roztworu, a całkowity ładunek kwasu przewyższył szacunkowe zapotrzebowanie stechiometryczne (dla siarczanów cynku, manganu i żelaza). Po zakończeniu ługowania roztwór odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Osad suszono w temperaturze 105 °C przez 24 godziny i ważono. Ługowanie prowadzono w temperaturze pokojowej, a łączny czas jego trwania wyniósł 39 dni.

pH roztworu w funkcji ładunku kwasu siarkowego

W_7. pH roztworu ługującego nieodmytą frakcję paramagnetyczną w funkcji ładunku kwasu siarkowego(IV) (parametry ługowania podano w tekście; 1,18 mola H₂SO₄ odpowiada punktowi od którego wartość pH nie ulega, w sposób znaczący, zmianie po dodaniu kolejnych porcji H₂SO₄).

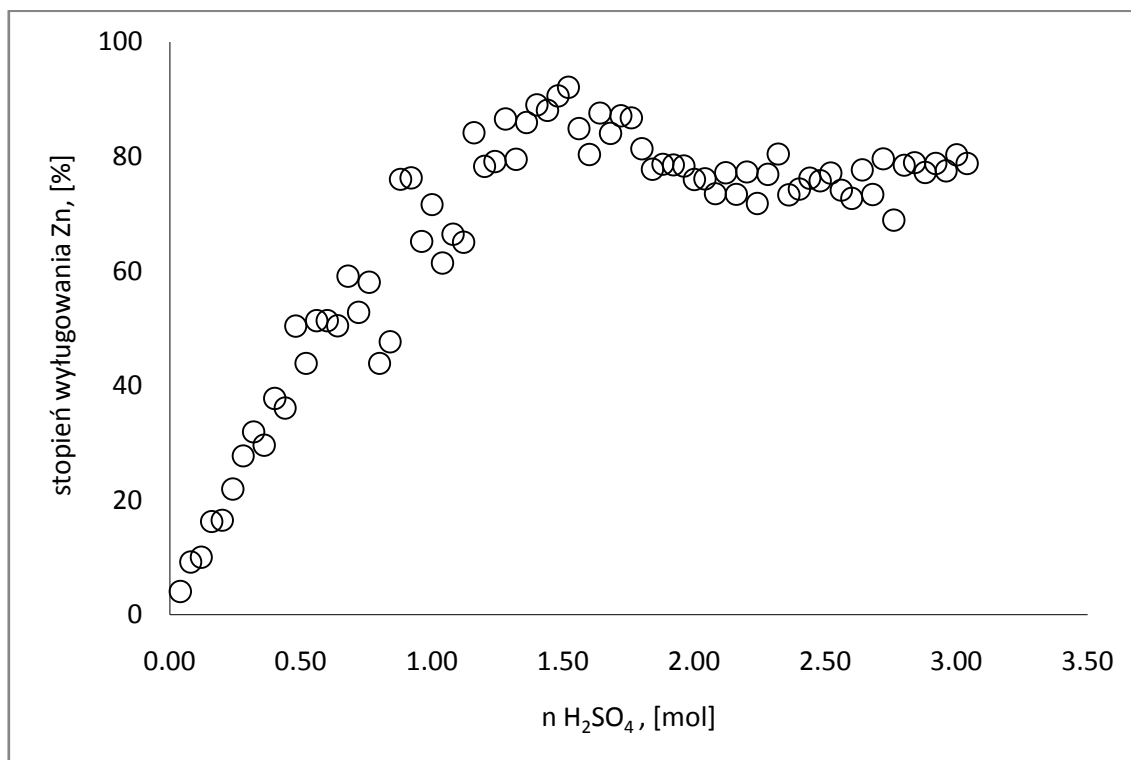


Zależność pH roztworu ługującego od ładunku (liczności) wprowadzonego kwasu siarkowego(IV) przedstawiono na rysunku W_7. Wyraźnie widać, jak w miarę wprowadzania kolejnych porcji kwasu wyczerpywana jest alkaliczność ługowanego materiału, aż do $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,18 \text{ mol}/200 \text{ g}$ nieodmytej frakcji paramagnetycznej (punkt przecięcia się linii prostych na rysunku W_7). Odpowiada to bardzo dobrze oszacowanemu wcześniej, na podstawie wyników z mineralizacji surowca bateryjnego, zapotrzebowaniu na przeprowadzenie do formy siarczanów połączeń cynku, manganu i żelaza obecnych we frakcji paramagnetycznej, równemu $1,03 \text{ moli H}_2\text{SO}_4/200 \text{ g}$ materiału.

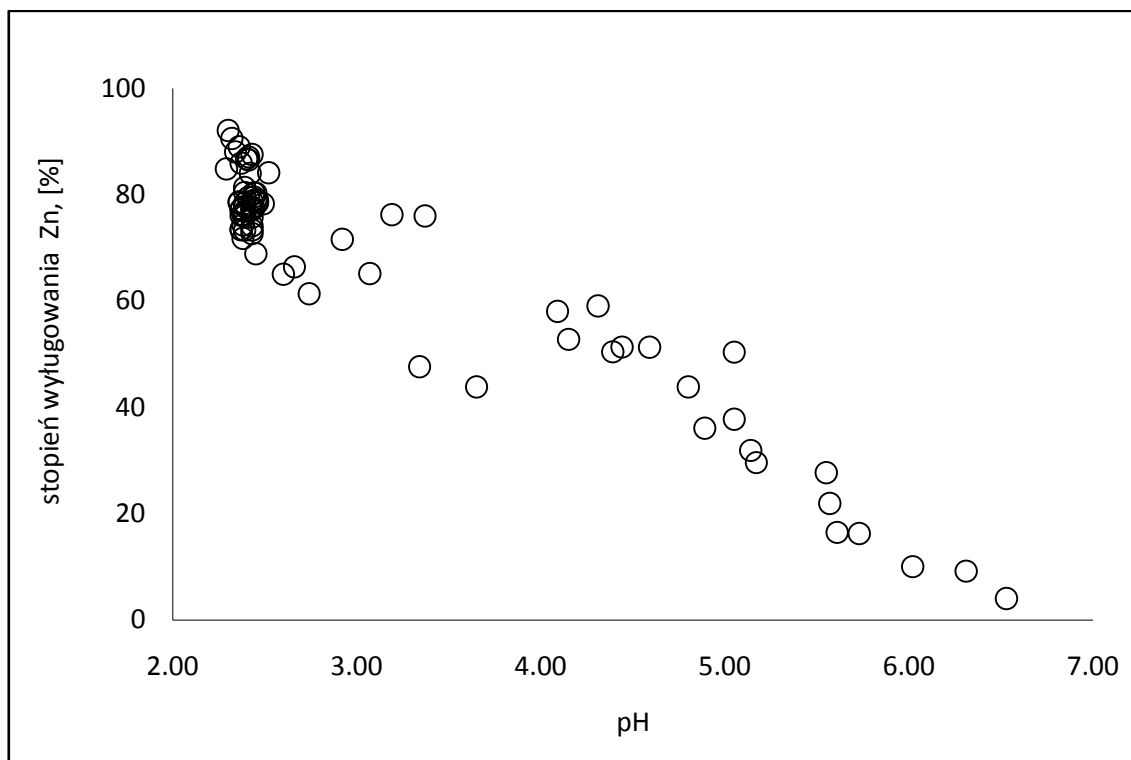
Stopień wyługowania cynku w funkcji ładunku wprowadzonego kwasu

Z uzyskanych wyników można wnioskować, że stopień wyługowania cynku wzrasta wraz z ładunkiem kwasu siarkowego(VI) wprowadzonego do układu i osiąga maksimum 90 % przy liczności 1,5 mola $\text{H}_2\text{SO}_4/200 \text{ g}$ materiału (co odpowiada początkowemu stężeniu kwasu w roztworze ługującym 0,65 M). Jak można zaobserwować na wykresie W_8, następne porcje kwasu wprowadzone do układu nie zmieniają w sposób znaczący stopnia przejścia cynku do roztworu. Za wystarczające dla osiągnięcia maksymalnego przejścia cynku do roztworu pH można przyjąć pH równe 2,4. Otrzymane wyniki są zgodne z danymi przedstawionymi w pracy El-Nadi Y.A. et al. [57], w której mówi się o uzyskaniu 86,6 %-ego wyługowanie cynku w 2 M kwasie siarkowym(VI), przy stosunku fazy stałej do ciekłej równym 1/5, temperaturze ługowania $50 \text{ }^\circ\text{C}$ i czasie ługowania 2 godziny.

W_8. Stopień wyługowania cynku z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji ładunku kwasu siarkowego(VI) (parametry ługowania podano w tekście).

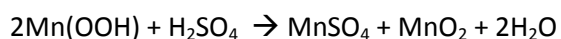
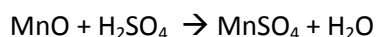


W_9. Stopień wyługowania cynku z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji pH
(parametry ługowania podano w tekście).



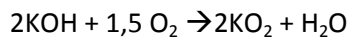
Stopień wyługowania manganu w funkcji ładunku wprowadzonego kwasu

Stopień wyługowania manganu, podobnie jak w przypadku cynku, wzrasta wraz z ładunkiem kwasu siarkowego(VI) wprowadzonego do układu i osiąga maksimum 36 % przy liczności około 1,5 mola H_2SO_4 /200 g materiału (równoważne stężenie kwasu w układzie to 0,65 M). Jak można zaobserwować na wykresie W_10, kolejne porcje kwasu wprowadzone do roztworu nie zmieniają w sposób znaczący przejścia manganu do roztworu, analogicznie jak dla Zn. Niewielki stopień wyługowania manganu, w porównaniu do cynku, tłumaczony jest w literaturze [40] reakcjami kwasu siarkowego(VI) z połączeniami manganu powstałymi w trakcie rozładowania baterii, w wyniku których powstają zarówno jony Mn^{2+} (siarczan(VI) manganu), jak i trudno ługujący się dwutlenek manganu MnO_2 :

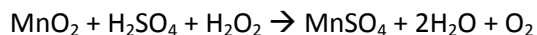


Dodatkowo, dwutlenek manganu (MnO_2) może być redukowany w trakcie ługowania nadtlutkiem wodoru (H_2O_2), powstającym w reakcji KO_2 z kwasem siarkowym(VI).

KOH, będący elektrolitem w bateriach, utlenia się do formy KO_2 w surowcu bateryjnym w wyniku kontaktu z powietrzem. Reakcja ta może pojawić się w trakcie obróbki mechanicznej lub suszenia materiału:



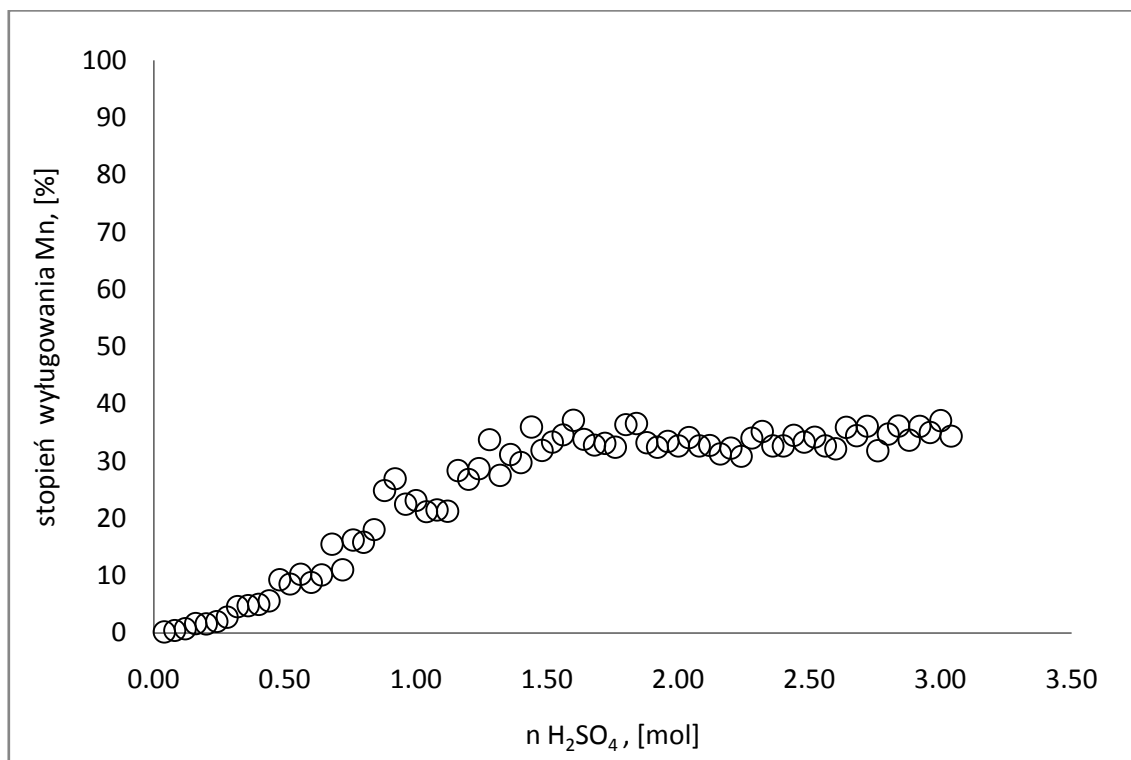
Reakcję ługowania dwutlenku manganu kwasem siarkowym(VI) w obecności redukującego H_2O_2 można zapisać w następujący sposób:



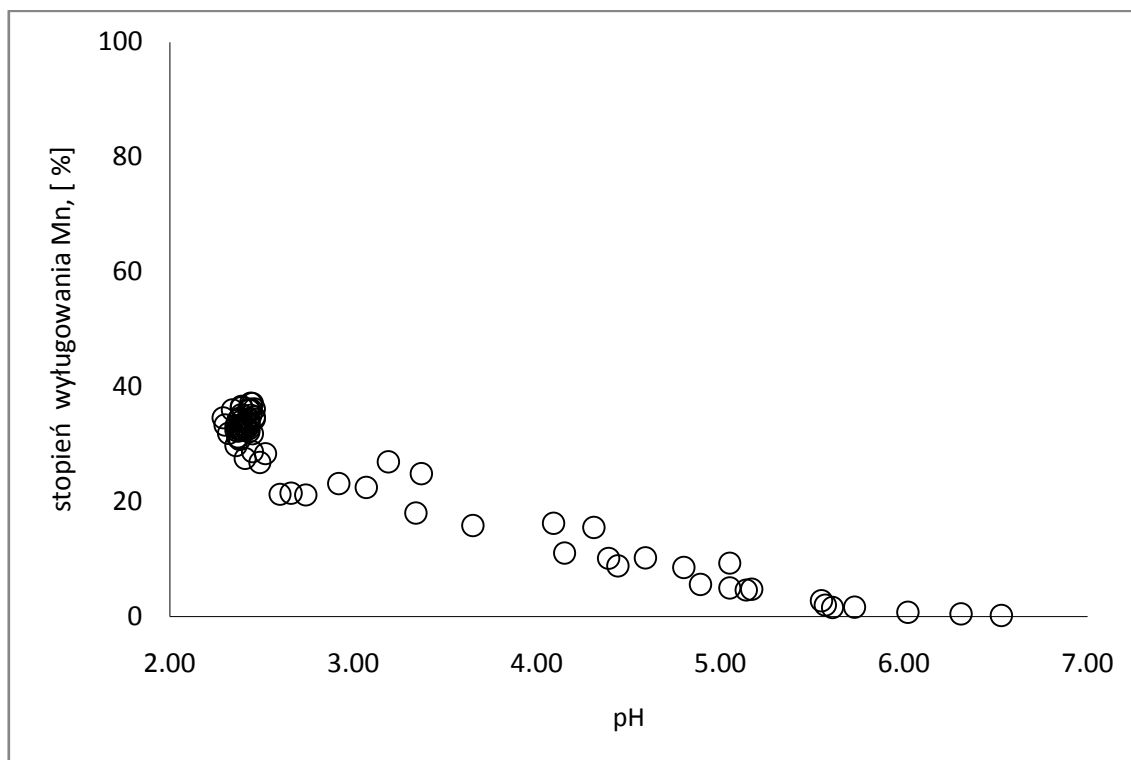
Według danych literaturowych zawartość potasu w surowcu baterijnym wynosi średnio od 3 do 7 gramów na kilogram badanego materiału [53, 56]. W przypadku badanej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2 \text{ mm}$ jest to zaledwie 1,49 g K/kg i ilość ta nie zapewnia powstania odpowiedniej ilości reduktora w układzie podczas ługowania kwasem siarkowym(VI).

Jako właściwe dla prawidłowego przejścia manganu do roztworu można również przyjąć pH równe 2,4 (podobnie jak w przypadku cynku).

W_ 10. Stopień wyługowania manganu z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji ładunku kwasu siarkowego(VI) (parametry ługowania podano w tekście).



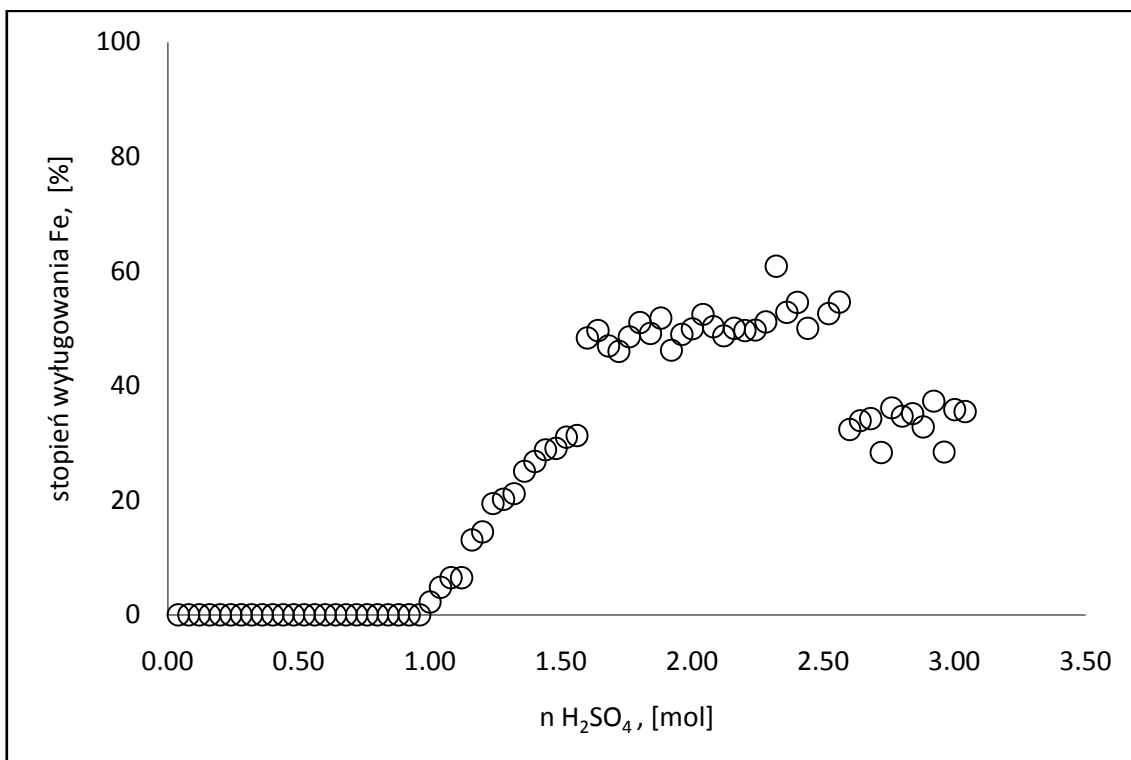
W_11. Stopień wyługowania manganu z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji pH (parametry ługowania podano w tekście).



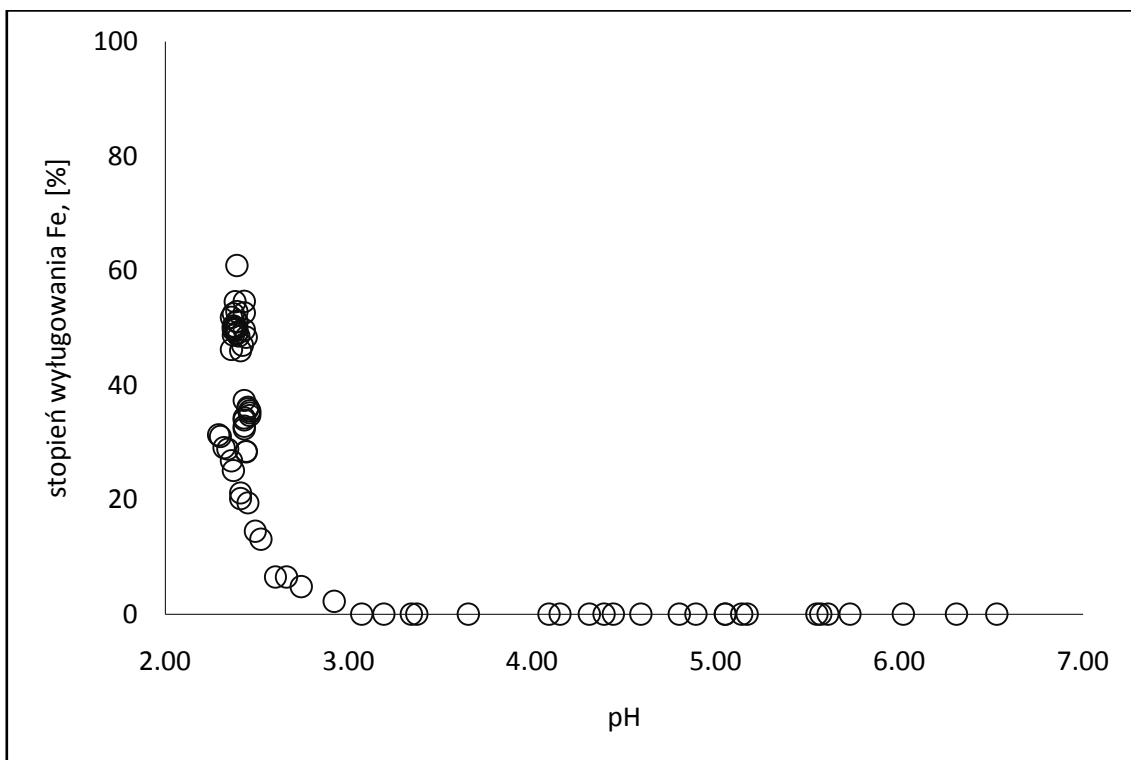
Stopień wyługowania żelaza w funkcji ładunku wprowadzonego kwasu

Żelazo ługuje się w sposób odmienny od pozostałych dwóch metali (Zn i Mn) monitorowanych w trakcie eksperymentu. Z wykresów W_12 i W_13 wynika, iż dopiero przy ładunku kwasu siarkowego(VI) równym 1 mol/200 g materiału (co odpowiada pH 2,9), żelazo zaczyna przechodzić do roztworu. Maksymalny stopień wyługowania żelaza (równy 48 %) osiągnięty został przy liczności kwasu równej 1,6 mola/200 g.

W_ 12. Stopień wyługowania żelaza z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji ładunku kwasu siarkowego(VI) (parametry ługowania podano w tekście).



W_ 13. Stopień wyługowania żelaza z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji pH (parametry ługowania podano w tekście).



Zawartość metali w roztworze po ługowaniu

Zawartość poszczególnych metali w roztworze po ługowaniu podano w tabeli T_ 14. Należy zauważyć, że podczas prowadzenia eksperymentu z układu pobrano część roztworu (123 cm³) do analiz i w ten sposób wyprowadzono z niego 2,95 % Zn, 1,36 % Mn i 1,10 % Fe. Zawartość pozostałych metali nie była oznaczana w trakcie prowadzenia eksperymentu, jednak biorąc pod uwagę ubytek masy trzech wymienionych metali stwierdzić można, iż ubytek masy metali towarzyszących był również nieduży. Tak więc, skład roztworu po ługowaniu 4M kwasem siarkowym(VI) frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm umieszczony w tabeli T_ 14 można uznać za reprezentatywny dla zawartości metali towarzyszących.

T_ 14. Zawartość Zn, Mn, Fe oraz metali towarzyszących w roztworze po ługowaniu 4M kwasem siarkowym(VI) nieodmytej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm, w g/dm³.

Metale	Zn	Mn	Fe	Ni	Cd	Cu	Co	Hg
Stężenie	17,3	8,74	0,466	0,286	0,312	0,0181	0,0284	$2,38 \cdot 10^{-3}$

Wnioski

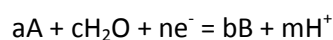
Uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Stopień wylugowania Zn, Mn, Fe wzrasta wraz z ładunkiem kwasu siarkowego przy jednoczesnym zmniejszaniu się pH roztworu i osiąga maksymalną wartość przy liczności kwasu 1,50 mola/200 g nieodmytego od metali alkalicznych surowca dla cynku i manganu (wykresy W_ 8, W_ 10) i 1,60 mola/200g surowca dla żelaza (wykres W_12).
- pH w trakcie ługowania systematycznie maleje do 2,40 i następnie stabilizuje się. Przy tym pH ługowanie metali trwa dalej, do osiągnięcia maksymalnych, określonych wyżej, wartości.
- Ubytek masy po ługowaniu 4M kwasem siarkowym(VI) wyniósł 58,8 %.

Diagramy równowag elektrochemicznych E-pH

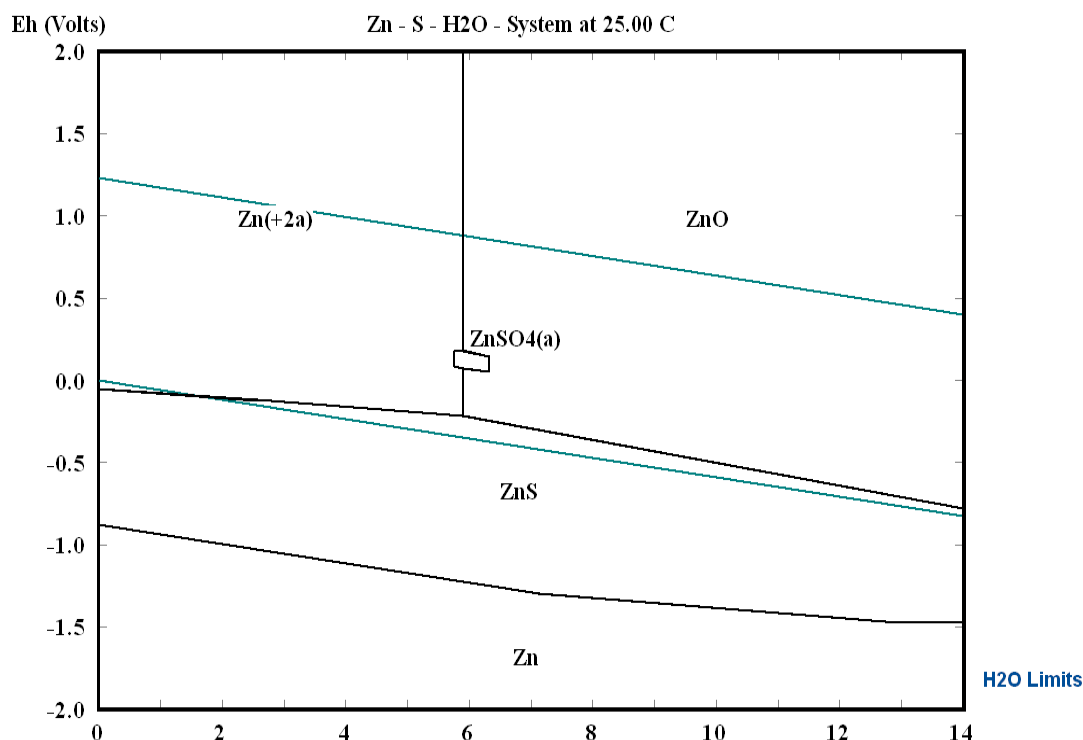
Uzyskane wyniki ługowania kwasem siarkowym(VI) frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm znajdują potwierdzenie zarówno w cytowanej literaturze [40], jak i sporządzonych za pomocą programu HSC Chemistry 5.11 diagramach równowag elektrochemicznych E-pH.

Diagramy równowag chemicznych i elektrochemicznych o współrzędnych potencjał-pH są graficznym odzwierciedleniem zespołów równowag opisujących zachowanie się danych substancji chemicznych w roztworach wodnych. Możliwość konstruowania diagramów wynika z faktu, że wszystkie reakcje w roztworach wodnych przebiegają z udziałem wody i produktów jej dysocjacji [58]. Sporządzenie diagramów jest szczególnie proste, jeżeli wpływ pH na równowagi opiera się na jednolitym zapisie reakcji według ogólnego równania [58]:



Równowagi w układzie Zn-S-H₂O zilustrowano na diagramie W_14 dla temperatury 25 °C, przy ciśnieniu 1 bara i zawartości cynku 0,2641 g/kg H₂O oraz siarki 0,3894 g/kg H₂O. Z diagramu wynika, iż cynk zawarty we frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm przechodzi do roztworu w postaci jonów Zn²⁺ przy pH niższym niż 6, co jest zgodne z zależnością przedstawioną na wykresie W_ 9.

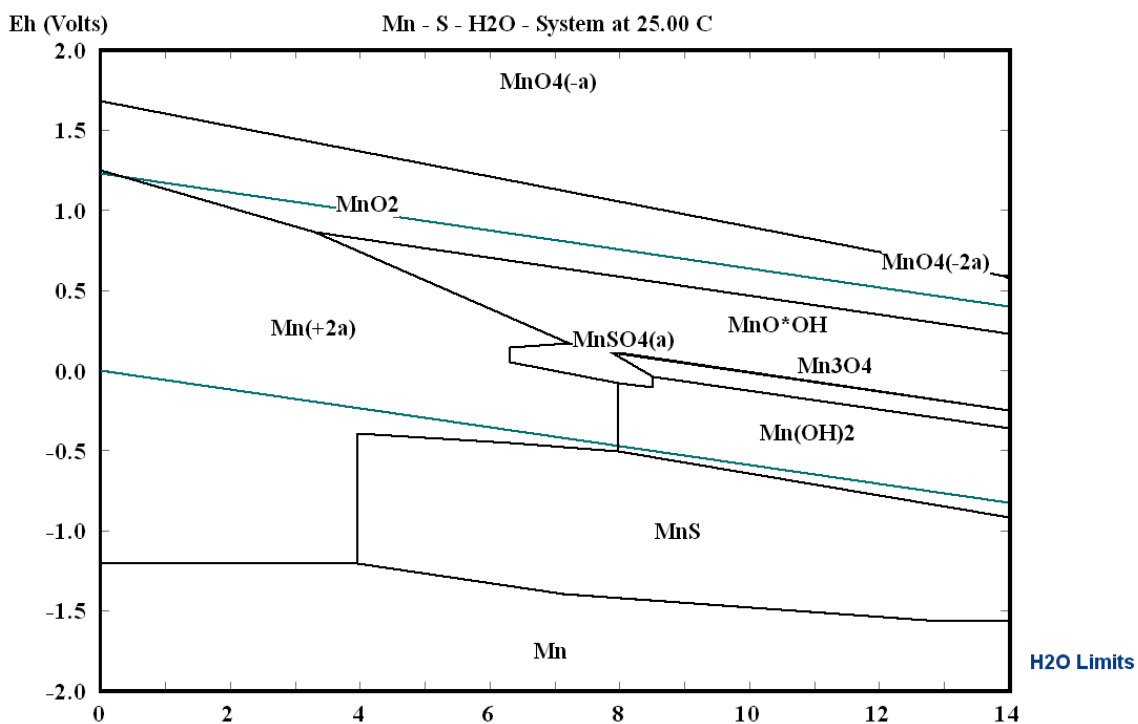
W_14. Diagram E-pH dla układu Zn-S-H₂O w temperaturze 25 °C.



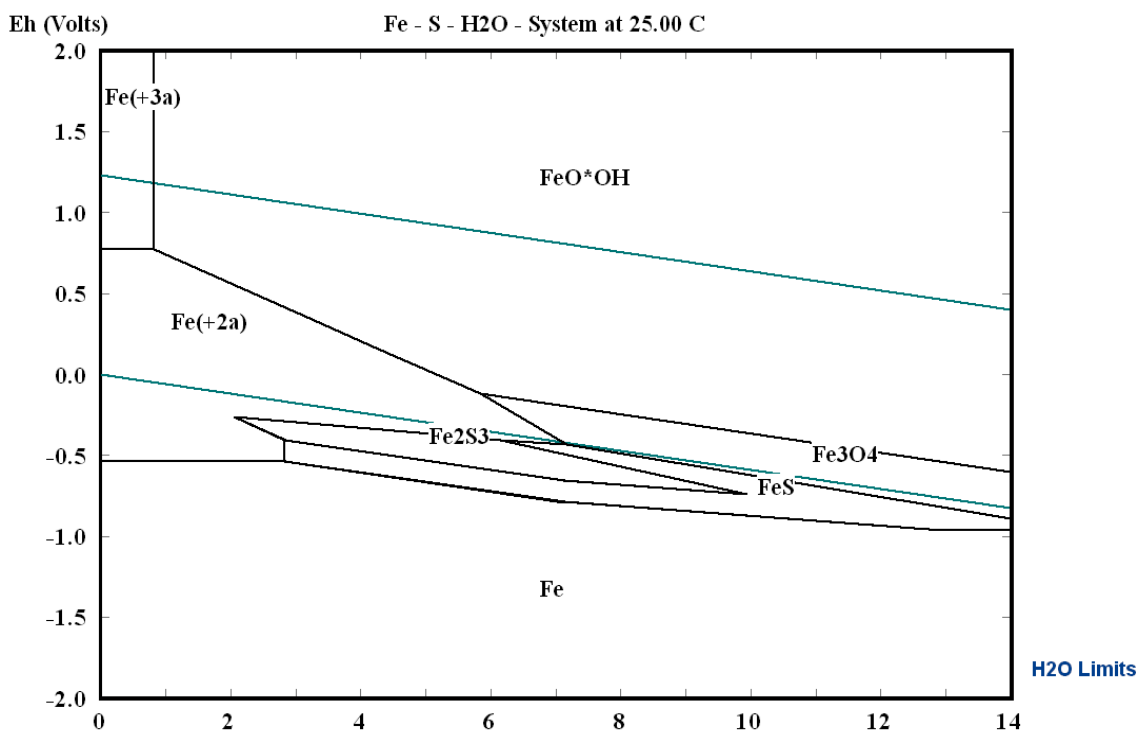
W przypadku układu Mn-S-H₂O (T = 25 °C, p = 1 bar, C_{Mn} = 0,1581 g/kg H₂O, C_S = 0,3894 g/kg H₂O) diagram E-pH przyjmuje bardziej złożoną formę – W_15. Wynika z niego, że mangan w zakresie od pH = 8 do pH silnie kwaśnego charakteryzuje się termodynamiczną zdolnością do przechodzenia do roztworu w postaci jonów Mn²⁺, ale może również w badanym zakresie pH, przy potencjałach utleniających, przyjmować formę MnO₂, MnOOH lub Mn₃O₄. Jest to zgodne z danymi o ługowaniu manganu z surowców bateryjnych zawartymi w publikacji de Souza C.C.B.M. et al. [40] oraz wynikami uzyskanymi obecnie. Dlatego też, aby zwiększyć stopień wyługowania manganu z frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm należy do układu wprowadzić substancje redukujące, których potencjał oksydacyjno-redukcyjny jest w danym zakresie pH niższy niż potencjał tworzenia MnO₂ i MnOOH, Mn₃O₄.

W przypadku diagramu E-pH układu Fe-S-H₂O (W_16) można zaobserwować, że jeżeli w roztworze znajduje się 0,008344 g/kgH₂O żelaza i 0,3894 g/kg H₂O siarki, to metal ten przechodzi do roztworu z frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm od pH 7 do pH silnie kwaśnego w postaci Fe²⁺ i Fe³⁺, jednak w obszarze termodynamicznej trwałości wody przeważa nierozpuszczalna forma FeOOH. Stąd też może wynikać fakt, iż odpowiednio duże stężenie żelaza (powyżej granicy oznaczalności stosowanej metody analitycznej), zawierały roztwory o pH poniżej 3, rysunek W_13.

W_ 15. Diagram E-pH dla układu Mn-S-H₂Ow temperaturze 25 °C.



W_ 16. Diagram E-pH dla układu Fe-S-H₂Ow temperaturze 25°C.



10 Ługowanie kwasem siarkowym(VI) – zależność stopnia wyługowania Zn, Mn, Fe od rozcieńczenia kwasu (proporcji faz surowiec /woda – s/l)

Nieodmytą frakcję paramagnetyczną $\phi \leq 2$ mm ługowano 95 % kwasem siarkowym(VI) dodawanym do układu w ilości niezbędnej dla maksymalnego wyługowania cynku i manganu do roztworu, przy zmieniających się proporcjach fazy stałej (surowca bateryjnego) do ciekłej (dodawanej wody) od 20/0 do 1/12. W tabeli T_ 15 przedstawiono parametry prowadzonych doświadczeń, których celem było określenie stopnia wyługowania Zn, Mn, Fe w funkcji rozcieńczenia kwasu (proporcji faz surowiec/woda – s/l).

T_ 15. Parametry ługowania kwasem siarkowym(VI) nieodmytej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm w funkcji rozcieńczeń kwasu (proporcji faz surowiec/woda – s/l).

s/l	m_p , [g]	V_{H_2O} , [cm ³]	$n_{H_2SO_4}$, [mol]	$C_p H_2SO_4$, [%]	$C H_2SO_4$, [M]
20/0	20	0	0,156	95,0	17,8
4/1	20	5	0,156	72,5	11,3
2/1	20	10	0,156	58,6	8,32
4/3	20	15	0,156	49,2	6,57
1/1	20	20	0,156	42,4	5,42
4/5	20	25	0,156	37,2	4,62
2/3	20	30	0,156	33,2	4,02
1/2	20	40	0,156	27,3	3,20
2/5	20	50	0,156	23,1	2,65
4/11	20	55	0,156	21,5	2,45
1/3	20	60	0,156	20,1	2,27
4/13	20	65	0,156	18,9	2,11
1/4	20	80	0,156	15,9	1,76
1/5	20	100	0,156	13,2	1,43
1/6	20	120	0,156	11,2	1,21
1/7	20	140	0,156	9,80	1,05
1/8	20	160	0,156	8,69	0,924
1/9	20	180	0,156	7,80	0,826
1/10	20	200	0,156	7,08	0,747
1/12	20	240	0,156	5,97	0,627

Do zlewki o pojemności 250 cm³ nważano 20 g frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm, następnie materiał zalewano wodą destylowaną w ilości odpowiadającej zakładanemu stosunkowi fazy stałej do ciekłej (s/l) i dodawano określony ładunek 95 % kwasu siarkowego(VI). Ługowanie prowadzono w zlewce przez 7 dób mieszając próby przez 10 minut dziennie, po tym czasie roztwór (Roztwór 1) oddzielono od fazy stałej przez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość po ługowaniu (placek filtracyjny) zalewano 200 cm³ wrzącej wody i mieszano mieszadłem elektromagnetycznym przez 30 minut. Próbę po upływie 1 doby ponownie sączono pod zmniejszonym ciśnieniem (Roztwór 2). Uzyskany osad suszono w temperaturze 105 °C przez 24 godziny i ważono w celu wyznaczenia ubytku masy. W uzyskanych roztworach oznaczono zawartość metali metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Suma stężeń oznaczonych metali dała obraz stopnia wyługowania metali z próby.

Stopień wyługowania cynku w funkcji rozcieńczenia kwasu (proporcji faz surowiec/woda - s/l)

Stwierdzony stopień wyługowania Zn przy określonych rozcieńczeniach kwasu przedstawiono w tabeli T_16 i na wykresie W_17. Jak widać, jest on wysoki w całym badanym zakresie stężeń kwasu. W układach, gdzie stężenie procentowe kwasu zmienia się od 58,6 % do 21,5 % wynosi on ponad 90 %, pomijając próby z s/l równym 2/3 i 2/5 (stężenie procentowe kwasu 33,2 % i 23,1 %), gdzie stopień wyługowania Zn jest znacznie niższy i wynosi odpowiednio 61,1 % i 38,7 %, co może być spowodowane brakiem homogeniczności pobranego materiału do badań. W przypadku stężeń kwasu 95,0 % i 72,5 % ługowalność cynku obniża się o 10 % do wartości 80,4 % i 76,5 %. Związane to może być z niewielką ilością roztworu jaka znajduje się w układzie, który odparowuje w wyniku zagrzania się prób w początkowym etapie ługowania do temperatury ponad 100 °C i uniemożliwia prowadzenie procesu w roztworze czy w wilgotnej masie przez dłuższy czas. Również początkowa zbyt wysoka temperatura ługowania może być przyczyną niższego stopnia przejścia cynku do roztworu. Jak zauważył J.D. Gilchrist [59] na podstawie wykonanych eksperymentów, ługowanie cynku w temperaturze otoczenia jest wolniejsze a jego szybkość i wydajność rośnie wraz ze wzrostem temperatury do 50°C, tak jak ma to miejsce dla prób o proporcjach s/l równych 1/3 do 1/12. W przypadku bardziej rozcieńczonych roztworów kwasu od 20,1 % do 5,97 % stopień wyługowania Zn w całym zakresie stężeń utrzymuje się na poziomie od 77 % do 85 %. Uzyskane wyniki dla proporcji faz s/l, w których ilość wody jest znacznie większa od masy badanego surowca baterijnego świadczyć mogą, iż w układach tych osiągnąony jest stan równowagi gwarantujący powtarzalność wyników.

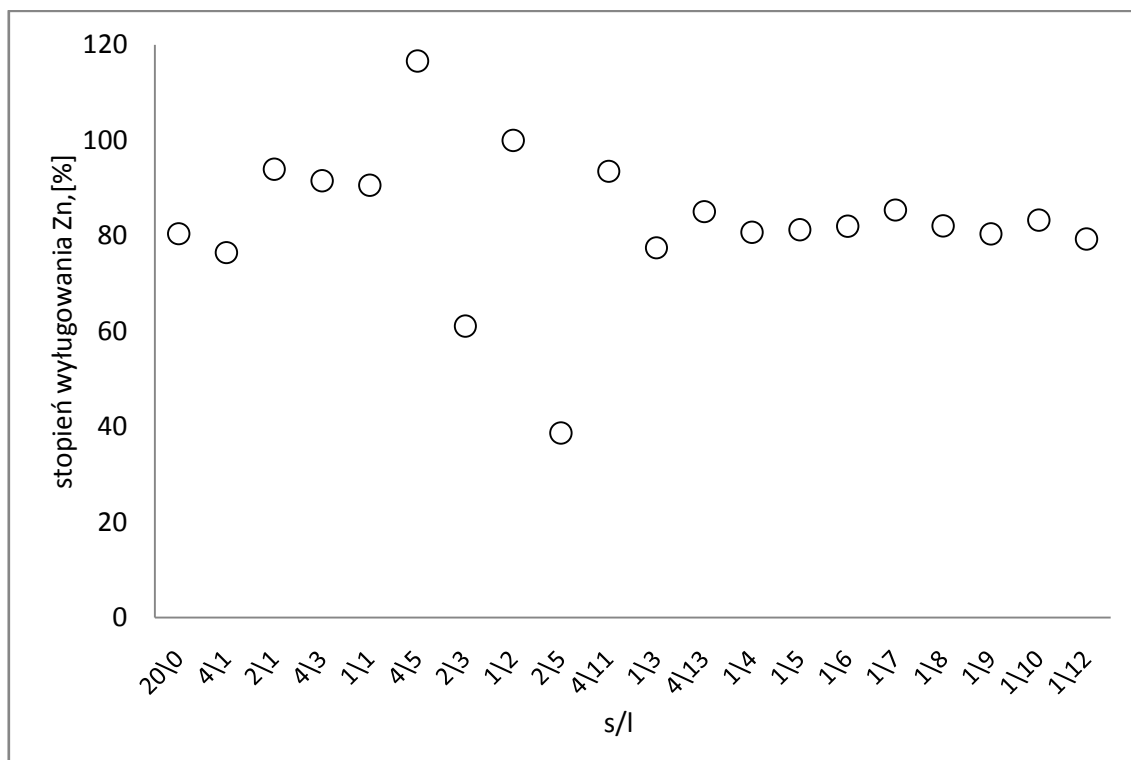
T_16. Stopień wyługowania cynku z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji rozcieńczenia kwasu (proporcji faz surowiec/woda - s/l), w %.

s/l	C _p H ₂ SO ₄ , [%]	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
20/0	95,0	0**	80,4	80,4
4/1	72,5	0**	76,5	76,5
2/1	58,6	0**	93,9	93,9
4/3	49,2	0**	91,5	91,5
1/1	42,4	8,35	82,2	90,6
4/5	37,2	8,31	108,3	117
2/3	33,2	17,5	43,6	61,1
1/2	27,3	44,0	56,0	100
2/5	23,1	19,0	19,7	38,7
4/11	21,5	79,2	14,3	93,5
1/3	20,1	61,7	15,8	77,5
4/13	18,9	72,4	12,7	85,1
1/4	15,9	65,8	14,9	80,7
1/5	13,2	72,7	8,58	81,3
1/6	11,2	73,5	8,53	82,0
1/7	9,80	80,3	5,13	85,4
1/8	8,69	76,4	5,71	82,1
1/9	7,80	77,9	2,47	80,4
1/10	7,08	80,6	2,66	83,3
1/12	5,97	74,6	4,68	79,3

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

** po upływie 7 dób próby zestaliły się i nie było możliwości wykonania oznaczeń metali z roztworu

W_ 17. Stopień wyługowania cynku z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji proporcji faz surowiec/woda - s/l.



W większości cytowanej literatury [40, 43, 44, 53, 60] za najkorzystniejsze proporcje fazy stałej do ciekłej dla prowadzenia kwaśnego ługowania, przyjmowano wartości równe lub większe 1/10, w których stężenie kwasu siarkowego(VI) wynosiło od 0,56 do 0,90 mol/dm³, uzyskując stopień wyługowania cynku na poziomie od 80 do 100 %. Jedynie w pracach El-Nadi Y.A. et al. i Bartolozzi M. et al., [57, 61] wyznaczony stosunek faz s/l był mniejszy i wynosił 1/5, umożliwiając odzysk cynku na poziomie 86,6 % i 100 % przy stężeniach kwasu 2 mol/dm³ i 6 mol/dm³.

Stopień wyługowania manganu w funkcji rozcieńczenia kwasu (proporcji faz surowiec/woda - s/l)

Stopień wyługowania manganu w funkcji rozcieńczenia kwasu zmienia się w inny sposób niż dla Zn. Cynk ługował się w całym zakresie badanych stężeń kwasu w przedziale od 100 % do 80 %, natomiast dla manganu zakres ługowalności zmienia się od 100 % do 30 %. W tabeli T_17 i na wykresie W_18 można prześledzić zależność stopnia wyługowania Mn od ilości wody wprowadzonej do układu (rozcieńczenia kwasu) – i tak dla stosunków faz 20/0 i 4/1 (H₂SO₄ 95,0 % i 72,5 %) wyługowanie metalu jest najwyższe i osiąga wartość 147 % i 104 %. W przypadku próby pierwszej (s/l = 20/1) tak znaczne przekroczenie teoretycznie maksymalnej ługowalności Mn może być spowodowane brakiem homogeniczności pobranego materiału do badań. Dla dwóch kolejnych stężeń kwasu 58,6 % (s/l = 2/1) oraz 49,2 % (s/l = 4/3), średnia wartość przejścia manganu do roztworu spada do 75 %. Gdy natomiast zawartość dodanej wody do układu zostanie zwiększona do 20 cm³ i 25 cm³ (stężenie kwasu równe 42,4 % i 37,2 %), obserwuje się spadek ługowalności manganu o kolejne 15 %, do wartości 60 %. Przy kolejnych proporcjach s/l równych 2/3 do 4/13 następuje dalsze obniżenie wyługowania manganu o 10 %. Również dla stężeń kwasu w zakresie od 15,9 % do 5,97 % można zaobserwować zmniejszenie przejścia Mn do roztworu do poziomu 30 – 40 %.

Z powyższego opisu doświadczenia, w którym obserwujemy spadek wyługowania manganu w funkcji rozcieńczenia kwasu (proporcji faz surowiec/woda) można dojść do wniosku, że wysokie stężenie kwasu przy niewielkiej ilości wody w układzie sprzyja przejściu manganu do roztworu w znacznych ilościach, a uzyskane wyniki dla stężeń H_2SO_4 od 72,0 % do 37,2 % odpowiadają literaturowym wartościom, przy których do procesu ługowania surowców bateryjnych Zn-C i Zn-Mn dodawany był perhydrol, jako reduktor MnO_2 [40, 52, 53, 58]. Bardzo dobre wyniki uzyskane dla ługowania w „masie”, tj. przy niewielkiej ilości roztworu w stosunku do masy surowca bateryjnego i przy zastosowaniu stężonego kwasu siarkowego(VI), mogą stanowić dowód na to, iż we frakcji paramagnetycznej mniejszej niż $\phi \leq 2$ mm znajdują się składniki, np. drobne skrawki tworzyw sztucznych, które pod wpływem wysokiej temperatury (powyżej 100 °C) osiągananej w początkowych minutach trwania procesu (kontaktu zwilżonego materiału ze stężonym H_2SO_4) rozpuszczają się/rozkładają na substancje organiczne, które mogą być do tej pory nieprzebadanymi reduktorami manganu. Również sama wysoka temperatura początkowa ługowania może być przyczyną tak dobrego stopnia wyługowania Mn do roztworu; w literaturze nie opisywano prób optymalizacji ługowania tego metalu w funkcji temperatury przebiegu procesu. Za najkorzystniejszą jej wartość ze względu na cynk przyjmowano 50 °C, [40, 53], ponieważ autorom cytowanych prac zależało przede wszystkim na wysokim odzysku Zn z surowców bateryjnych w pierwszych etapach badań, dopiero w kolejnych eksperymentach zajmowali się oni zwiększeniem odzysku Mn poprzez zastosowanie H_2O_2 jako reduktora.

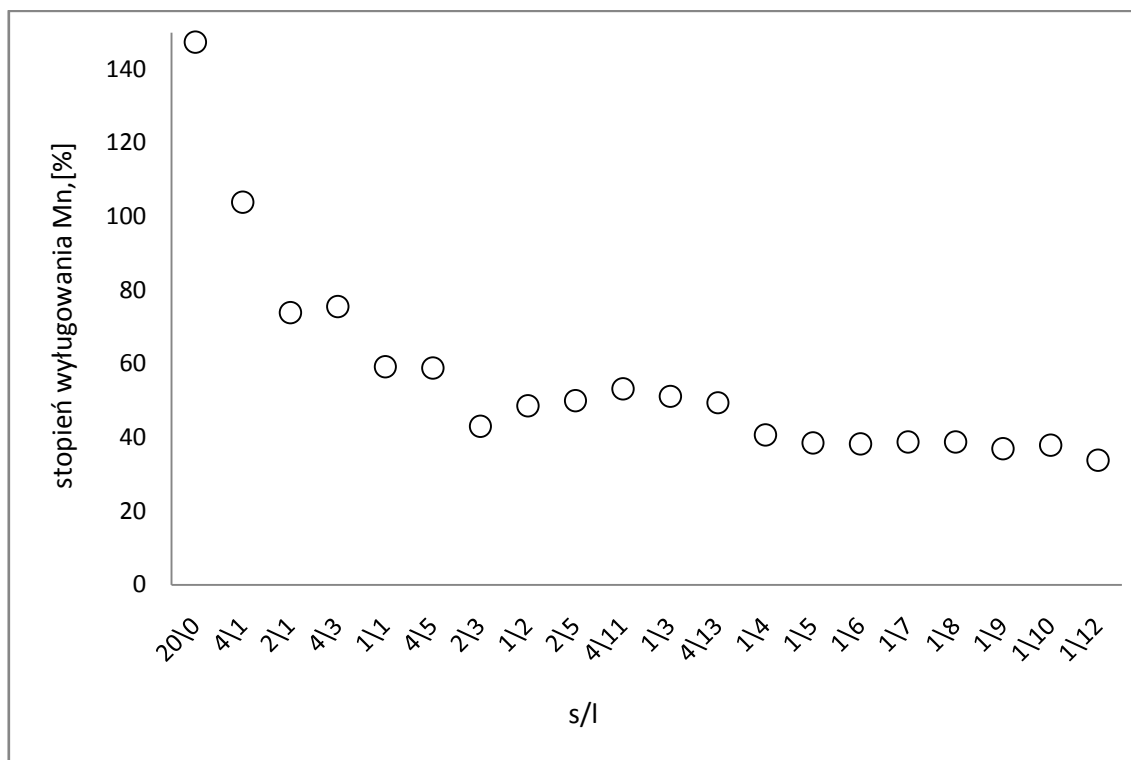
T_ 17. Stopień wyługowania manganu z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji rozcieńczenia kwasu (proporcji faz surowiec/woda - s/l), w %.

s/l	$C_p H_2SO_4$, [%]	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
20/0	95,0	0**	147	147
4/1	72,5	0**	104	104
2/1	58,6	0**	73,9	73,9
4/3	49,2	0**	75,6	75,6
1/1	42,4	4,67	54,6	59,2
4/5	37,2	7,30	58,5	65,8
2/3	33,2	20,8	22,3	43,1
1/2	27,3	25,4	23,3	48,7
2/5	23,1	38,8	11,2	50,0
4/11	21,5	45,4	7,84	53,2
1/3	20,1	42,9	8,34	51,2
4/13	18,9	42,6	6,88	49,5
1/4	15,9	33,1	7,62	40,7
1/5	13,2	34,8	3,73	38,6
1/6	11,2	34,7	3,65	38,3
1/7	9,80	36,5	2,38	38,8
1/8	8,69	36,0	2,84	38,8
1/9	7,80	35,5	1,51	37,0
1/10	7,08	36,5	1,44	38,0
1/12	5,97	31,5	2,32	33,9

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

** po upływie 7 dób próby zestaliły się i nie było możliwości wykonania oznaczeń metali z roztworu

W_18. Stopień wyługowania manganu z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji proporcji faz surowiec/woda - s/l.



Wyniki przedstawione w pracy dla procesu ługowania przy zastosowaniu wysokich stężeń kwasu siarkowego(VI) z niewielkim dodatkiem H₂O mogą stanowić podstawę do dalszych badań laboratoryjnych nad sposobem wyeliminowania dodatku reduktora manganu w trakcie kwaśnego ługowania surowców bateryjnych Zn-C i Zn-Mn.

Stopień wyługowania żelaza w funkcji rozcieńczenia kwasu (proporcji faz surowiec/woda - s/l)

Ługowanie żelaza do roztworu dla różnych stężeń kwasu siarkowego(VI) przebiega w sposób przedstawiony w tabeli T_18 i na wykresie W_19. Dla prób w których udział H₂O był niewielki i wynosił 20/0, 4/1, 2/1 i 4/3 (stężenie H₂SO₄ odpowiednio 95,0 %, 72,5 %, 58,6 %, 49,2 %) stopień wyługowania Fe wzrósł i osiągnął maksymalną średnią wartość 64,7 %. Gdy ługowanie prowadzone było dla proporcji faz równej 1/1 (stężenia kwasu 42,4 %), przejście metalu do roztworu spadło do wartości 46,7 %. Kolejne rozcieńczenia H₂SO₄ przy badanych stosunkach faz 2/3, 1/2, 2/5 spowodowały spadek ługowalności żelaza do średniej wartości 38 %. W przedziale stężeń kwasu siarkowego(VI) od 21,5 % do 5,97 % (s/l od 4/11 do 1/12) ilość żelaza jaka przeszła do roztworu to 25 - 30 %.

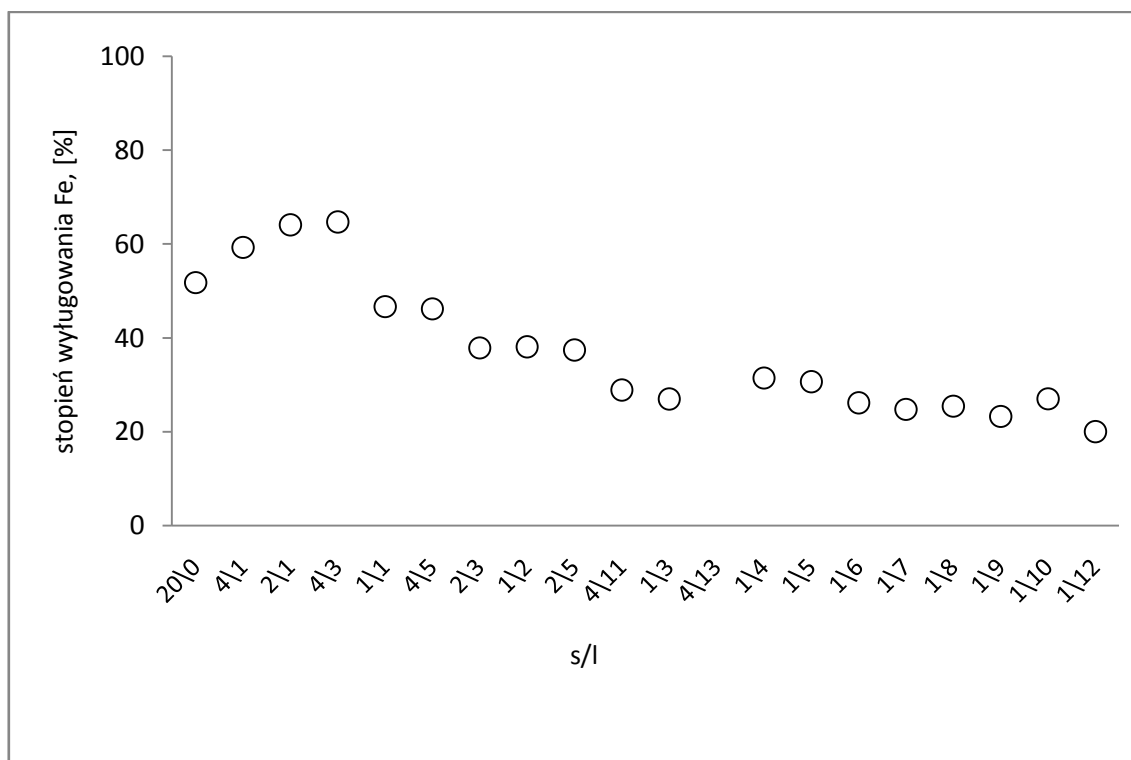
T_ 18. Stopień wyługowania żelaza z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji rozcieńczenia kwasu (proporcji faz surowiec/woda - s/l), w %.

s/l	C _p H ₂ SO ₄ , [%]	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
20/0	95,0	0**	51,8	51,8
4/1	72,5	0**	59,3	59,3
2/1	58,6	0**	64,1	64,1
4/3	49,2	0**	64,7	64,7
1/1	42,4	8,28	38,4	46,7
4/5	37,2	8,07	38,1	46,2
2/3	33,2	11,9	26,0	37,9
1/2	27,3	22,4	15,7	38,1
2/5	23,1	32,8	4,67	37,4
4/11	21,5	26,3	2,66	28,9
1/3	20,1	24,1	2,91	27,0
4/13	18,9	44,5	5,97	50,5
1/4	15,9	30,8	0,695	31,5
1/5	13,2	30,6	0,135	30,7
1/6	11,2	26,0	0,209	26,2
1/7	9,80	24,7	0,0831	24,8
1/8	8,69	25,4	0,0697	25,5
1/9	7,80	23,3	0,0286	23,3
1/10	7,08	27,0	0,0302	27,0
1/12	5,97	19,9	0,0877	20,0

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

** po upływie 7 dób próby zestaliły się i nie było możliwości wykonania oznaczeń metali z roztworu

W_ 19. Stopień wyługowania żelaza z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji proporcji faz surowiec/woda - s/l.



Wnioski

Z przedstawionych powyżej wyników badania stopnia wyługowania metali w funkcji rozcieńczenia kwasu (proporcji faz surowiec/woda) można sformułować następujące wnioski:

- Wraz ze zmniejszeniem ilości H₂O w badanych układach (zwiększeniem stężenia H₂SO₄) wzrasta stopień wyługowania do roztworu wszystkich trzech badanych metali (Zn, Mn, Fe), jednak ze względu na utrudnione warunki techniczne (zestalenie układu, brak homogeniczności) dla prowadzenia procesu w wybranej skali nie jest to aktualnie preferowanym rozwiązaniem.
- Ze względu na dogodne warunki prowadzenia procesu wybrano dla dalszych badań proporcję faz: frakcja paramagnetyczna $\phi \leq 2$ mm / H₂O wartość s/l równą 1/6, gdyż przy niej uzyskuje się dobrą powtarzalność wyników, wysoki uzysk cynku i względnie niski żelaza. Dla tej proporcji badano wpływ dodatku reduktorów na stopień wyługowania manganu.
- Średni ubytek masy próbek po kwaśnym ługowaniu dla poszczególnych rozcieńczeń kwasu zamieszczono w tabeli T_ 19. Jak widać, ubytek masy zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości H₂O w układzie, co zgodne jest ze zmniejszającym się stopniem wyługowania metali.

T_ 19. Średni ubytek masy nieodmytej frakcji paramagnetycznej po kwaśnym ługowaniu dla poszczególnych rozcieńczeń kwasu (proporcji faz surowiec/woda).

s/l	C _p H ₂ SO ₄ , [%]	Ubytek masy, [%]
20/0	95,0	64,7
4/1	72,5	63,4
2/1	58,6	63,2
4/3	49,2	66,2
1/1	42,4	64,8
4/5	37,2	61,0
2/3	33,2	56,9
1/2	27,3	61,5
2/5	23,1	58,9
4/11	21,5	56,7
1/3	20,1	57,9
4/13	18,9	55,7
1/4	15,9	59,0
1/5	13,2	57,6
1/6	11,2	56,7
1/7	9,80	56,1
1/8	8,69	56,9
1/9	7,80	55,8
1/10	7,08	55,6
1/12	5,97	55,0

11 Ługowanie kwasem siarkowym(VI) – stopień wyługowania Zn, Mn, Fe w funkcji czasu ługowania

Nieodmytą frakcję paramagnetyczną $\phi \leq 2$ mm poddano ługowaniu 95 % kwasem siarkowym(VI) dodawanym do układu w ilościach niezbędnych dla maksymalnego wyługowania cynku i manganu do roztworu (0,156 mola H_2SO_4 na 20 g surowca baterijnego), przy stałej proporcji fazy stałej (surowca baterijnego) do ciekłej (dodawanej wody) równej 1/6. Ługowanie prowadzono przez 1, 2, 3 i 5 godzin.

Do zlewki o pojemności 250 cm^3 naważano około 20 g frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2\text{ mm}$, następnie materiał zalewano wodą destylowaną w ilości 120 cm^3 odpowiadającej zakładanemu stosunkowi fazy stałej do ciekłej (1/6) i dodawano do układu określony ładunek 95 % kwasu siarkowego(VI). Ługowanie prowadzono w zlewce przez 1, 2, 3 i 5 godzin, po czym roztwór oddzielono od fazy stałej przez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem (Roztwór 1). Pozostałość po ługowaniu (placek filtracyjny) zalewano 200 cm^3 wrzącej wody i mieszano mieszadłem elektromagnetycznym przez 30 minut. Próbę po upływie 1 doby ponownie sączono pod zmniejszonym ciśnieniem (Roztwór 2). Uzyskany osad suszono w temperaturze $105\text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 godziny i ważono. W uzyskanych roztworach oznaczono zawartości metali metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Suma stężeń oznaczonych metali w roztworach dała obraz stopnia wyługowania metali. Dla każdego czasu ługowania wykonano trzy niezależne próby, jako wynik biorąc ich wartość średnią. Wyniki prób przedstawiono w tabelach T_20 – T_22.

T_20. Stopień wyługowania cynku z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji czasu ługowania, w % (parametry ługowania podano w tekście).

Czas ługowania, [h]	Zn		
	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
1	80,5	7,36	87,8
2	73,7	8,13	81,9
3	72,0	7,85	79,8
5	73,7	6,98	80,7

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

T_21. Stopień wyługowania manganu z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji czasu ługowania, w % (parametry ługowania podano w tekście).

Czas ługowania, [h]	Mn		
	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
1	28,5	3,80	32,3
2	26,4	3,49	29,9
3	26,6	3,89	30,5
5	26,8	3,14	29,9

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

T_22. Stopień wyługowania żelaza z nieodmytej frakcji paramagnetycznej w funkcji czasu ługowania, w % (parametry ługowania podano w tekście).

Czas ługowania, [h]	Fe		
	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
1	21,3	0,0319	21,3
2	18,1	0,0168	18,1
3	19,6	0,0617	19,6
5	19,5	0,0732	19,6

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

Wnioski

Otrzymane wyniki pozwalają przyjąć, że jedna godzina to wystarczający czas ługowania nieodmytej frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm. Po tym czasie stopień przejścia poszczególnych metali do roztworu był najwyższy i wynosił dla Zn 87,8 %, Mn 32,3 % i Fe 21,3 %. Dla manganu i żelaza stopień wyługowania po jednej godzinie trwania procesu nie odbiegał w sposób znaczący od wyników otrzymanych po dłuższych czasach ługowania – T_21 i T_22, natomiast dla cynku wraz z wydłużeniem się czasu ługowalność spada o 8 % do średniej wartości 80 % - T_20. W literaturze za najlepsze czasy ługowania przyjmowano 0,5 godziny [53], 2 godziny [40, 57, 61] oraz 4 godziny [44].

Ubytek masy próbek w trakcie kwaśnego ługowania dla poszczególnych czasów trwania procesu przedstawiono w tabeli T_23.

T_23. Średni ubytek masy nieodmytej frakcji paramagnetycznej po kwaśnym ługowaniu dla poszczególnych badanych czasów ługowania.

Czas, [h]	Ubytek masy, [%]
1	53,4
2	53,7
3	53,5
5	54,4

12 Ługowanie kwasem siarkowym(VI) – stopień wyługowania Zn, Mn, Fe w funkcji dodatku reduktora

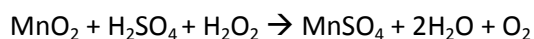
Nieodmytą frakcję paramagnetyczną $\phi \leq 2$ mm poddano ługowaniu 95 % kwasem siarkowym(VI) dodanym w ilości niezbędnej dla maksymalnego wyługowania cynku i manganu do roztworu (0,156 mola H_2SO_4 na 20 g surowca bateryjnego), a także z dodatkiem reduktorów nieorganicznych: perhydrołu (H_2O_2 – cz.d.a 30 %) i chlorku sodu (NaCl – cz.d.a 99,9 %) oraz organicznych: mocznika ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - cz.d.a 99 %) i kwasu szczawiowego (kwas etadienowy, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – cz.d.a 99,8 %) w ilości odpowiadającej 125 % stechiometrycznego zapotrzebowania dla manganu. Celem badań było również wyznaczenie czasu redukcji, tj. czasu przebywania reduktora w układzie podczas ługowania (t_r). W prowadzonych eksperymentach monitorowano także zmiany temperatury, jakie następują podczas trwania procesu kwaśnego ługowania z dodatkiem reduktora. Dobór odpowiedniego reduktora manganu i czasu jego przebywania w układzie podczas kwaśnego ługowania frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm powinien spowodować, że stopień przejścia tego metalu do roztworu zwiększy się znacząco z poprzednio zarejestrowanych 30 % – 40 %.

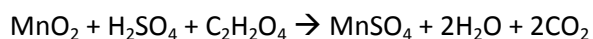
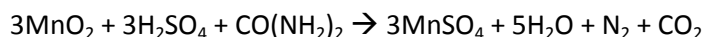
Do zlewki o pojemności 250 cm^3 nważono 20 g frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm, następnie materiał zalano wodą destylowaną w ilości 120 cm^3 , odpowiadającej zakładanemu stosunkowi fazy stałej do ciekłej (1/6) i dodano do układu określony ładunek 95 % kwasu siarkowego(VI) oraz określoną ilość badanego reduktora z 25 % nadmiarem – tabela T_ 24. Ługowanie prowadzono w zlewce przez 1 godzinę, a układ cały czas mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego z prędkością 200 obrotów na minutę. Po tym czasie roztwór oddzielono od fazy stałej przez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem i w roztworze oznaczono zawartość metali (Roztwór 1). Pozostałość po ługowaniu (placik filtracyjny) zalano 200 cm^3 wrzącej wody i mieszano za pomocą mieszadła elektromagnetycznego przez 30 minut. Próbkę po upływie 1 doby ponownie sączono pod zmniejszonym ciśnieniem (Roztwór 2). Uzyskany osad suszono w temperaturze 105 °C przez 24 godziny i ważono w celu wyznaczenia ubytku masy. W uzyskanych roztworach oznaczono zawartości metali metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej.

T_ 24. Parametry ługowania kwasem siarkowym(VI) nieodmytej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm w funkcji dodatku reduktorów MnO_2 i czasu redukcji.

Reduktor	t, [min]	s/l	m_p , [g]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, [cm^3]	$n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, [mol]	$n_{\text{reduktora}}$, [mol]
NaCl	60	1/6	20	120	0,156	0,0324
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$						0,0660
H_2O_2						0,0647
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$						0,192
Próba bez reduktora						-

Doboru reduktora dla MnO_2 dokonano na podstawie standardowego potencjału elektrochemicznego reakcji, z którego wynika, iż wszystkie użyte związki mogą redukować jony Mn^{4+} do jonów Mn^{2+} , zgodnie z reakcjami:



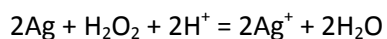
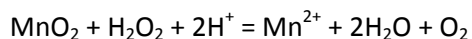


Również z przeglądu literaturowego wynika, iż wielu autorów w swoich pracach opisuje ługowanie dwutlenku manganu (MnO_2) z rud z zastosowaniem reduktorów organicznych [62]. Wśród prac można znaleźć opisujące zastosowanie glukozy i sacharozy [63, 64], celulozy [65], laktozy [66, 67], gliceryny [68] oraz organicznych słabych kwasów takich jak, kwas szczawiowy [69]. Zestawienie organicznych reduktorów używanych do redukcji MnO_2 z rud oraz rezultaty ich działania przedstawiono w tabeli T_25.

T_25. Zestawienie organicznych reduktorów MnO_2 , używanych do rud [62].

Reduktor	Ruda	Warunki procesu	Wyniki
Glukoza [63]	Agregaty manganowe	2,5 M NH_3 , 0,37 M NH_4Cl , 0,2 g glukozy/g agregatów 85 °C, 4h, wodny r-r H_2SO_4	Mn 100 % Cu 100 % Ni 90 % Co 60 %
Celuloza ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) _n [65]	Uboga ruda manganowa	wodny r-r H_2SO_4	Mn 90-95 %
Sacharoza ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$) [64]	Rudy Mn	50-90 °C 20 g/dm ³ sacharozy H_2SO_4 /ruda = 0,98 sacharoza/ruda = 0,1	Mn 94-95 %
Laktoza ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) [66,67]	Uboga ruda manganowa	2h, 90 °C H_2SO_4 / MnO_2 = 1,8 Laktoza/ruda = 0,75	Mn 90-92 %
Tiomocznik [70]	Ruda manganowo – srebrowa	Dwu etapowe ługowanie z H_2SO_4 , a następnie tiomocz- nikiem	Mn 97 % Ag i Au 98 %
Gliceryna [68]	Rudy Mn	wodny r-r H_2SO_4 glicery- na/ MnO_2 = (1-1,25)	Wysoki odzysk Mn
Trójetanoloamina i Tiosiarczany [71]	MnO_2	H_2SO_4 /Mn < 2,6 Tiosiarczan/ MnO_2 = (0,25- 0,28)	Mn 100 %
Kwas szczawiowy [69]	Ubogie rudy Mn	30,6 g/dm ³ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 0,5 M H_2SO_4 , 85 °C, 105 min	Mn 98,4 %

W przypadku nieorganicznych reduktorów MnO_2 najczęściej opisywanym dla rud tego metalu jest perhydrol (H_2O_2). W pracy Jiang et al. [72], przedstawiono wyniki badań prowadzonych nad zastosowaniem ciągłego procesu ługowania Mn i Ag przy pomocy kwasu siarkowego z dodatkiem perhydrolu. Termodynamika układów Mn- H_2O oraz Ag- H_2O wskazuje istnienie dużego obszaru, w którym Mn^{2+} oraz Ag^{2+} mogą występować wspólnie w roztworze. Perhydrol odgrywa podwójną rolę w procesie, będąc utleniaczem dla jonów srebra i reduktorem dla dwutlenku manganu.



Autorzy w trakcie swojej pracy osiągnęli wyniki odpowiadające odzyskowi 98 % manganu oraz 85 % srebra dla rudy o zawartości 12,2 % Mn i 1850 g/t Ag w eksperymencie prowadzonym w warunkach: $0,8 \text{ mol/dm}^3 H_2O_2$, $0,8 \text{ mol/dm}^3 H_2SO_4$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ przy czasie ługowania 2 h.

Do surowców uzyskanych z zużytych baterii najczęściej stosowanym reduktorem opisywanym w literaturze jest nadtlenek wodoru [40, 52, 53, 61]. W pracy Ferella F. et al. [52] prowadzone były próby z zastosowaniem kwasu szczawiowego, jako reduktora Mn, jednak autorzy wykluczyli możliwość jego zastosowania w dalszych etapach badań ze względu na znaczne obniżenie stopnia wyługowania Zn. W tabeli T_ 26 przedstawiono parametry prowadzenia kwaśnego ługowania z dodatkiem reduktora MnO_2 dla surowców bateryjnych, omawiane w cytowanych powyżej pracach.

T_ 26. Zestawienie parametrów kwaśnego ługowania surowców bateryjnych Zn-C i Zn-Mn z dodatkiem reduktora MnO_2 .

Autor	Reduktor	Surowiec	Warunki procesu	Wyniki
Bartolozzi M. et al.[61]	H_2O_2	Zn-Mn	6 M H_2SO_4 , $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $s/l = 1/5$	Mn 55 %, Ni, Cd, Hg 75 % Zn, Fe 100 %
De Souza C.C.B.M. et al. [40]	H_2O_2	Zn-Mn	0,13 M H_2SO_4 , $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$, $s/l = 1/50$	Zn 100 %, Mn 30 %
Veloso L.R.S. et al. [53]	odmywanie	Zn-Mn	H_2O , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 0,33 \text{ h}$, $s/l = 1/5$	K 99 %
	H_2O_2		0,56 M H_2SO_4 , $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 0,33 \text{ h}$, $s/l = 1/30$	Zn, Mn 100%

Stopień wyługowania manganu w funkcji dodatku reduktorów

Wyniki badania stopnia wyługowania manganu w funkcji dodatków reduktorów (NaCl , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, H_2O_2 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) i czasu redukcji (15, 30, 45 minut) umieszczono w tabelach T_27 do T_29 oraz na wykresie W_20. Z przedstawionych zestawień można wnioskować, iż dodatek do układu chlorku sodu w dowolnym czasie przebiegu procesu nie powoduje wzrostu stopnia wyługowania manganu do roztworu z surowca bateryjnego, a nawet obniża go o 2 - 3 % w odniesieniu do próby wykonanej bez dodatku reduktora (31,5 %). Wprowadzenie do roztworu ługującego mocznika również nie sprzyja wzrostowi stopnia wyługowania Mn; dodatek tego związku do układu powoduje spadek ługowalności manganu o 10 %, do średniej wartości 19,8 %. Wyniki uzyskane z zastosowaniem NaCl i $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, jako potencjalnych reduktorów, wskazują na brak pozytywnego wpływu tych dwóch dodatków na stopień wyługowania Mn z badanego surowca bateryjnego do roztworu. W przypadku dodatku H_2O_2 stopień wyługowania manganu wzrasta o kilkanaście procent i dla czasu redukcji równego 15 minut osiąga wartość 47,1 %, 30 minut 44,1 % i 60 minut 51,9 %. Wraz z wydłużaniem się czasu przebywania perhydrolu w układzie obserwuje się generalnie wzrost przejścia manganu z frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm do roztworu, jednak osiągnięte wyniki nie są satysfakcjonujące i można je porównać z rezultatami przedstawionymi w pracach [40, 61], gdzie stopień wyługowania manganu wynosił odpowiednio 30 % i 55 %. Przyczyną powodującą brak możliwości osiągnięcia wyższego stopnia wyługowania manganu może być nie odmycie wodą surowca bateryjnego przed kwaśnym ługowaniem z dodatkiem reduktora [40, 61] tak, jak robili to autorzy prac [52, 53] (osiągnęli oni pełne wyługowanie manganu do roztworu przy podobnych parametrach prowadzenia procesu). Kolejną przyczyną nieznacznej tylko poprawy wyługowania Mn do roztworu może być temperatura procesu, która nie jest stała w całym czasie trwania ługowania i zmienia się dla kwaśnych ługowań z dodatkiem H_2O_2 od 47 °C do 34 °C. Gdy perhydrol dodawany jest w pierwszych minutach procesu (czas redukcji 60 minut, tabela T_38), temperatura jest wyższa o 6 °C od tej, jaka była opisywana w pracy [53], co może powodować przyspieszenie jego rozkładu zgodnie z reakcją $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2$, zmniejszając ilość H_2O_2 w układzie i tym samym skracając czas redukcji MnO_2 . Gdy nadtlenek wodoru dodawany jest w 30 i 45 minucie temperatura roztworu (40,5 °C, T_37 i 38 °C, T_36) zbliżona jest do 40 °C i może nie wpływać już tak znacząco na rozkład H_2O_2 . Osiągnięty stopień wyługowania manganu jest jednak o 5 - 8 % niższy od osiągniętego dla redukcji prowadzonej przez 60 minut, co może być spowodowane skróceniem czasu przybywania reduktora w układzie, jak również rozkładem H_2O_2 na skutek obecności w roztworze dużej ilości substancji działających katalitycznie, m.in. wyługowanych jonów metali, rozdrobnionego srebra, żelaza czy pyłu powodujących zmniejszenie skuteczności perhydrolu, jako reduktora [73]. Wprowadzenie do procesu kwaśnego ługowania frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm kwasu szczawiowego, jako reduktora MnO_2 , powoduje znaczący wzrost stopnia wyługowania manganu do roztworu w porównaniu z trzema omawianymi powyżej związkami – wykres W_20. Dla czasu redukcji 15 minut jest to wartość 61,6 %, dla 30-tu minut 76,7 % i dla 60 minut 73,5 %. Dodatek do roztworu reduktora $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ w pierwszych minutach przebiegu ługowania (czas redukcji 60 minut) powoduje wzrost temperatury układu od początkowych 46,5 °C do 53,5 °C w dziesiątej minucie – tabela T_38, dalej układ ochładza się do temperatury 38,5 °C (60 minuta). Porównując zmiany temperatury dla próby, w której nie dodawano reduktora, z próbą w której użyto kwasu szczawiowego można zauważyć, że średnia temperatura ługowania z reduktorem w czasie całego trwania procesu jest wyższa o około 10 °C. Może to sprzyjać zwiększeniu stopnia wyługowania Mn do roztworu z surowca bateryjnego do maksymalnej zaobserwowanej wartości 73,5 %. Podobna sytuacja wzrostu temperatury ma miejsce, gdy kwas etanodiowy (kwas szczawiowy) dodany jest w połowie trwania ługowania (czas redukcji 30 minut). Tabela T_37 zawiera odczyty temperatury w monitorowanych odstępach czasu trwania procesu. Wynika z niej, że dodatek $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ w 30-tej

minucie ługowania powoduje wzrost temperatury z 36,5 °C (15 minuta) do 41,0 °C. Ta podwyższona temperatura utrzymuje się w układzie do końca ługowania, prawdopodobnie sprzyjając wzrostowi redukcji MnO₂ do wartości 76,7 %. Natomiast gdy kwas szczawiowy wprowadzany jest w 45-tej minucie trwania procesu ługowania nie występuje wzrost temperatury, a jedynie utrzymuje się ona na poziomie 40 °C, co w konsekwencji może przekładać się na niższe stężenia manganu w roztworze po ługowaniu (61,6 %). Niższy stopień wyługowania manganu dla czasu redukcji 15 minut może być spowodowany również zbyt krótkim jego przebywaniem w układzie.

T_ 27. Stopień wyługowania manganu w funkcji dodatków reduktorów i czasie redukcji 15 minut, w % (parametry ługowania podano w tekście).

Reduktor	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
NaCl	25,2	3,33	28,5
C ₂ H ₂ O ₄	57,1	4,44	61,6
H ₂ O ₂	42,6	4,57	47,1
CO(NH ₂) ₂	19,0	1,38	20,4
Próba bez reduktora	26,6	4,44	31,5

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

T_ 28. Stopień wyługowania manganu w funkcji dodatków reduktorów i czasie redukcji 30 minut, w % (parametry ługowania podano w tekście).

Reduktor	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
NaCl	24,1	4,57	28,7
C ₂ H ₂ O ₄	65,6	11,1	76,7
H ₂ O ₂	38,5	5,58	44,1
CO(NH ₂) ₂	18,5	0,74	19,3
Próba bez reduktora	26,6	4,44	31,5

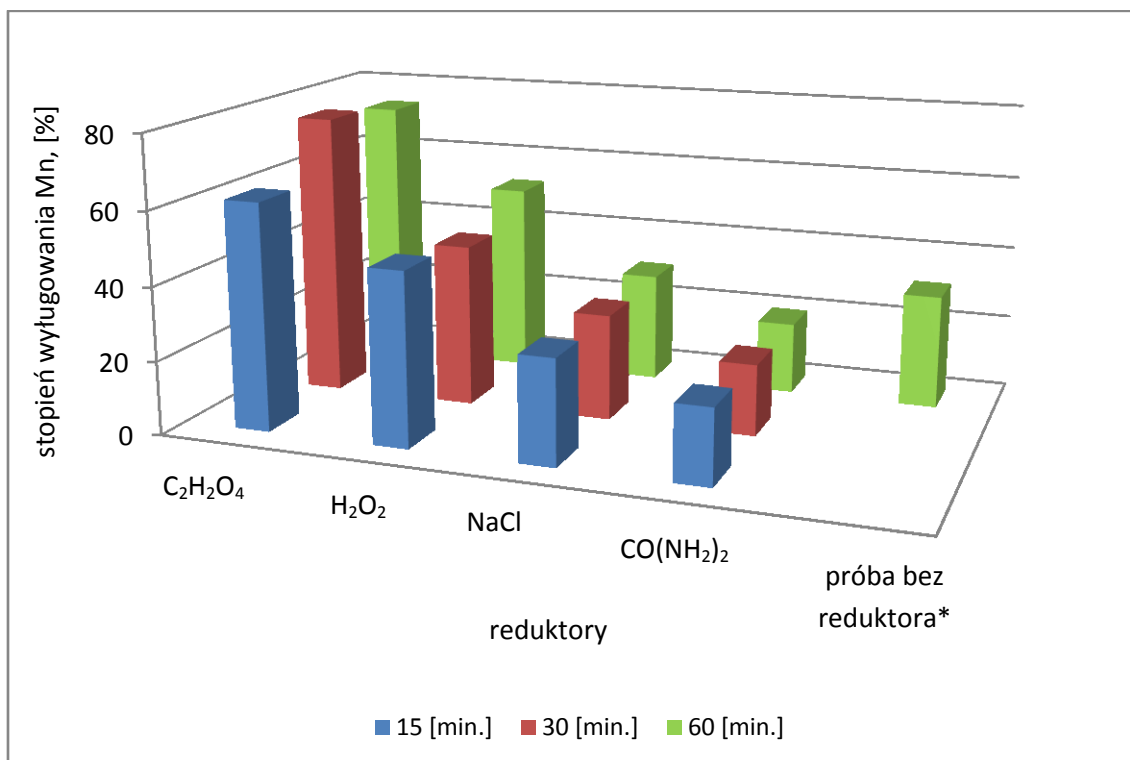
* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

T_ 29. Stopień wyługowania manganu w funkcji dodatków reduktorów i czasie redukcji 60 minut, w % (parametry ługowania podano w tekście).

Reduktor	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
NaCl	25,9	3,95	29,8
C ₂ H ₂ O ₄	68,1	5,42	73,5
H ₂ O ₂	47,5	4,40	51,9
CO(NH ₂) ₂	18,2	1,25	19,5
Próba bez reduktora	26,6	4,44	31,5

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

W_20. Średni stopień wyługowania manganu w funkcji dodatków reduktorów ($C_2H_2O_4$, H_2O_2 , $NaCl$, $CO(NH_2)_2$) i czasów redukcji (15, 30, 60 minut), w % (parametry ługowania podano w tekście).



* próba bez dodatku reduktora wykonywana była dla czasu ługowania równego 60 minut

Stopień wyługowania cynku w funkcji dodatku reduktorów

Wpływ dodatku do układu ługującego poszczególnych związków ($NaCl$, $C_2H_2O_4$, H_2O_2 , $CO(NH_2)_2$) na ługowanie Zn przedstawiono w tabelach T_30, T_31 i T_32 oraz na wykresie W_21. Na ich podstawie można wnioskować, że substancje te (dodawane dla zwiększenia uzysku manganu) w sposób znaczący oddziałują na stopień wyługowania cynku z badanego surowca bateryjnego. Podobnie jak w przypadku manganu, dodatek chlorku sodu na początku ($tr = 60$ minut) i pod koniec ($tr = 15$ minut) procesu kwaśnego ługowania frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm nie powoduje wzrostu stopnia wyługowania cynku do roztworu, a jedynie 3 % spadek w stosunku do próby bez dodatku reduktora. Gdy $NaCl$ wprowadzony jest do układu w połowie trwania ługowania ($tr = 30$ minut), odnotowuje się 10 % wzrost przejścia Zn do roztworu. W tym przypadku uzyskany wynik można powiązać raczej z brakiem homogeniczności badanego materiału. Kwas szczawiowy, który okazał się najlepszym reduktorem MnO_2 , w dwóch przypadkach (czas redukcji 60 i 30 minut) zmniejsza ługowalność cynku o 20 % (69,1 % i 72,4 %), w trzecim (czas redukcji 15 minut) o 30 % (62,6 %) - T_30. Zmniejszenie stopnia wyługowania cynku w wyniku dodatku kwasu etanodiowego może być spowodowane strącaniem się szczawianów cynku z roztworu, zgodnie z wynikami opublikowanymi w pracy Ferella F. et al. [52]. Na podstawie danych umieszczonych w tabelach T_30 do T_32 można wnioskować, iż dodatek H_2O_2 w trakcie kwaśnego ługowania badanego materiału zmniejsza ługowalność cynku o 10 %, dla czasów redukcji 30 i 15 minut. Perhydrol wprowadzany w na początku ługowania obniża stopień wyługowania tego metalu tylko o 5 % w odniesieniu do próby bez dodatku reduktora. Wyniki uzyskane dla reduktora H_2O_2 odbiegają od tych, jakie otrzymali autorzy prac [40, 52, 53, 61], którzy nie zaobserwowali wpływu tego dodatku na ługowanie Zn , tabela T_26. Podobnie jak wcześniej omawiane reduktory, mocznik nie jest neutralny w stosunku do cynku - jego dodatek do roztworu podczas ługowania zmniejsza przejście metalu do roztworu o 21,4 %, gdy czas

redukcji równy jest 15 minut. Dla dwóch pozostałych badanych czasów przebywania $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ w układzie stopień wyługowania Zn wynosi 63,6 % (30 minut) i 63,9 % (60 minut) co daje 27 % spadek w odniesieniu do próby bez dodatku reduktora. Zakresy temperatur w jakich były prowadzone próby kwaśnego ługowania z dodatkiem reduktorów nie mają wpływu na stopień przejścia cynku do roztworu.

T_ 30. Stopień wyługowania cynku w funkcji dodatków reduktorów i czasie redukcji 15 minut, w % (parametry ługowania podano w tekście).

Reduktor	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
NaCl	80,9	6,95	87,9
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	57,9	4,71	62,6
H_2O_2	72,7	6,59	79,3
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	63,6	4,62	68,3
Próba bez reduktora	66,9	13,8	90,7

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

T_ 31. Stopień wyługowania cynku w funkcji dodatków reduktorów i czasie redukcji 30 minut, w % (parametry ługowania podano w tekście).

Reduktor	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
NaCl	88,3	11,7	100
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	61,8	10,6	72,4
H_2O_2	72,0	9,38	81,4
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	58,2	5,39	63,6
Próba bez reduktora	66,9	13,8	90,7

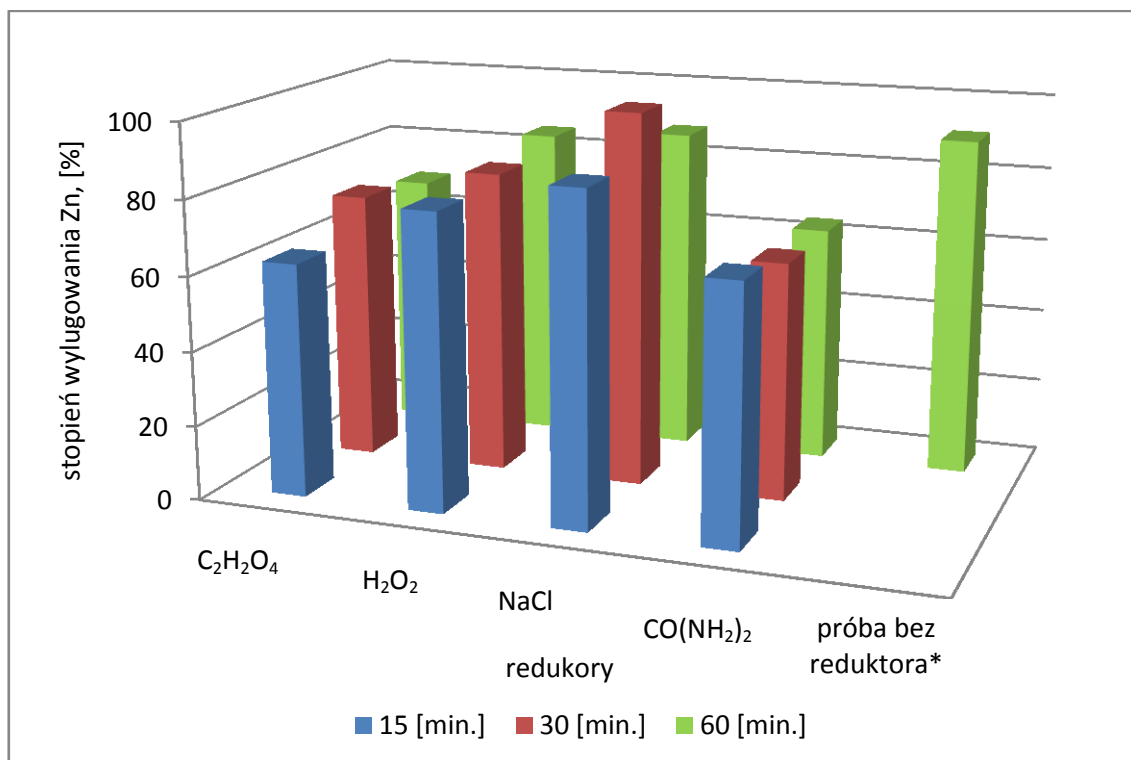
* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

T_ 32. Stopień wyługowania cynku w funkcji dodatków reduktorów i czasie redukcji 60 minut, w % (parametry ługowania podano w tekście).

Reduktor	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
NaCl	79,0	8,69	87,7
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	64,0	5,13	69,1
H_2O_2	78,9	6,25	85,1
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,8	3,09	63,9
Próba bez reduktora	66,9	13,8	90,7

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

W_ 21. Średni stopień wyługowania cynku w funkcji dodatków reduktorów ($C_2H_2O_4$, H_2O_2 , $NaCl$, $CO(NH_2)_2$) i czasów redukcji (15, 30, 60 minut), w % (parametry ługowania podano w tekście).



* próba bez dodatku reduktora wykonywana była dla czasu ługowania równego 60 minut

Stopień wyługowania żelaza w funkcji dodatku reduktorów

W tabelach T_33 do T_35 oraz na wykresie W_22 przedstawiono wpływ dodatku chlorku sodu, kwasu szczawiowego, perhydrolu i mocznika na stopień wyługowania żelaza z frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm. Chlorek sodu dodany do układu w trzech badanych czasach redukcji sprzyja zwiększeniu stopnia wyługowania żelaza do roztworu z surowca bateryjnego. Dla poszczególnych czasów obserwuje się następujące wzrosty: 12,9 % dla 15-to minutowej redukcji, 8,7 % dla 30-to minutowej redukcji i 6,3 % dla 60-cio minutowej redukcji w porównaniu do próby bez dodatku reduktora, dla której stopień wyługowania tego metalu wyniósł 19,2 %. Wprowadzenie do roztworu ługującego kwasu szczawiowego podwyższa ługowalność żelaza do 45,2 % dla czasu redukcji 15 minut, 36,2 % dla 30 minut i 32,4 % dla 60 minut. Perhydrol ma również pozytywny wpływ na proces ługowania Fe, dodany pod koniec trwania procesu ($tr = 45$ minut) do układu - zwiększa wyługowanie tego metalu o 28,7 %. Jednak gdy czas jego przebywania w układzie zwiększa się do 30 i 60 minut, efektywność jego działania spada i dla próby z 30-to minutową redukcją ilość żelaza, jaka przeszła do roztworu jest porównywalna z próbą bez dodatku reduktora – 19,0 %, gdy H_2O_2 jest dodawane w pierwszych minutach procesu wzrost stopnia wyługowania to zaledwie 6,9 %. Mocznik jest substancją, która dodana do układu ługującego w najmniejszym stopniu wpływa na podwyższenie przejścia żelaza z surowca bateryjnego. Średnia ługowalność Fe przy czasach redukcji 15, 30 i 60 minut wynosi odpowiednio 25,5 %, 24,7 % i 27,5 %. Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, iż wszystkie użyte substancje podwyższają stopień wyługowania żelaza, najwyższa skuteczność osiągnana jest, gdy reduktory ($NaCl$, $C_2H_2O_4$, $CO(NH_2)_2$) wprowadzane są do układu pod koniec ługowania – wykres W_ 22.

T_ 33. Stopień wyługowania żelaza w funkcji dodatków reduktorów i czasie redukcji 15 minut, w %
(parametry ługowania podano w tekście).

Reduktor	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
NaCl	32,0	0,0645	32,1
C ₂ H ₂ O ₄	45,1	0,0440	45,2
H ₂ O ₂	47,7	0,148	47,9
CO(NH ₂) ₂	25,5	0,00855	25,5
Próba bez reduktora	19,2	0,0526	19,2

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

T_ 34. Stopień wyługowania żelaza w funkcji dodatków reduktorów i czasie redukcji 30 minut, w %
(parametry ługowania podano w tekście).

Reduktor	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
NaCl	23,4	0,0359	23,4
C ₂ H ₂ O ₄	36,2	0,0629	36,2
H ₂ O ₂	19,0	0,0503	19,0
CO(NH ₂) ₂	24,7	0,000581	24,7
Próba bez reduktora	19,2	0,0526	19,2

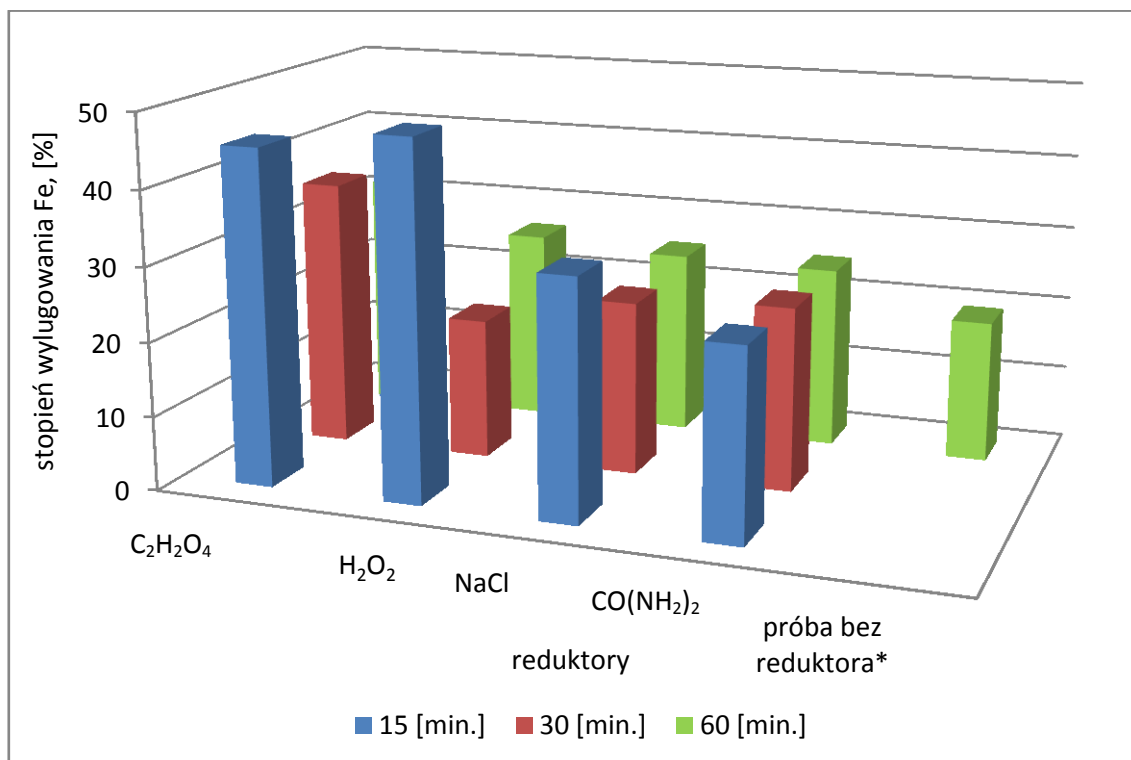
* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

T_ 35. Stopień wyługowania żelaza w funkcji dodatków reduktorów i czasie redukcji 60 minut, w %
(parametry ługowania podano w tekście).

Reduktor	Roztwór 1*	Roztwór 2*	Σ Roztwory 1,2
NaCl	24,9	0,0599	25,0
C ₂ H ₂ O ₄	32,4	0,0509	32,4
H ₂ O ₂	26,0	0,0466	26,1
CO(NH ₂) ₂	27,5	0,0132	27,5
Próba bez reduktora	19,2	0,0526	19,2

* roztwory powstałe w kolejnych etapach procesu ługowania

W_ 22. Średni stopień wylugowania żelaza w funkcji dodatków reduktorów ($C_2H_2O_4$, H_2O_2 , NaCl, $CO(NH_2)_2$) i czasów redukcji (15, 30, 60 minut), w % (parametry ługowania podano w tekście).



* próba bez dodatku reduktora wykonywana była dla czasu ługowania równego 60 minut

Przebieg zmian temperatury ługowania z dodatkiem reduktorów

Monitorowanie przebiegu zmian temperatury podczas kwaśnego ługowania z dodatkiem reduktorów chlorku sodu, kwasu szczawiowego, perhydroflu i mocznika miało na celu sprawdzenie, czy dodatek wyżej wymienionych substancji ma wpływ na temperaturę panującą w badanym układzie.

Pomiary dokonywano w 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60 minucie przebiegu procesu, przy użyciu termometru rtęciowego.

T_ 36. Przebieg zmian temperatury w układzie podczas kwaśnego ługowania z dodatkiem reduktorów w 45-tej minucie trwania procesu, w °C (wyróżniono w tabeli, parametry ługowania podane w tekście).

Reduktor	Czas ługowania [min.]						
	1	5	10	15	30	45	60
NaCl	49,0	46,0	42,5	41,0	39,0	36,5	35,5
$C_2H_2O_4$	47,0	45,5	44,0	41,5	38,0	36,0	35,5
H_2O_2	47,0	46,5	46,0	44,5	40,5	40,5	36,0
$CO(NH_2)_2$	46,0	42,0	41,0	40,0	37,0	34,0	33,0
Próba bez reduktora	46,0	44,5	43,5	41,0	38,0	36,0	34,5

T_ 37. Przebieg zmian temperatury w układzie podczas kwaśnego ługowania z dodatkiem reduktorów w 30-tej minucie trwania procesu, w °C (wyróżniono w tabeli, parametry ługowania podane w tekście).

Reduktor	Czas ługowania [min.]						
	1	5	10	15	30	45	60
NaCl	48,5	44,5	40,5	39,0	38,0	37,0	35,5
C ₂ H ₂ O ₄	47,5	41,5	40,5	36,5	41,0	40,0	38,5
H ₂ O ₂	46,0	42,5	40,5	39,0	38,0	39,0	34,0
CO(NH ₂) ₂	45,0	40,0	39,0	38,0	37,0	36,0	34,0
Próba bez reduktora	44,0	42,0	39,0	40,0	37,5	35,0	31,5

T_ 38. Przebieg zmian temperatury w układzie podczas kwaśnego ługowania z dodatkiem reduktorów na początku procesu, w °C (wyróżniono w tabeli, parametry ługowania podane w tekście).

Reduktor	Czas ługowania [min.]						
	1	5	10	15	30	45	60
NaCl	46,0	41,5	40,5	39,5	36,5	35,0	33,5
C ₂ H ₂ O ₄	47,0	51,0	53,5	51,5	48,5	45,0	38,5
H ₂ O ₂	46,0	46,5	47,0	45,0	42,5	38,5	37,0
CO(NH ₂) ₂	47,0	44,0	43,0	42,0	38,0	34,0	33,0
Próba bez reduktora	46,5	44,5	44,5	40,5	37,5	34,5	33,0

Wnioski

Z przedstawionych powyżej wyników dotyczących stopnia wyługowania metali w funkcji dodatku reduktora oraz czasu jego przebywania w układzie można sformułować następujące wnioski:

- Za najkorzystniejszy reduktor dla manganu można przyjąć kwas szczawiowy, który dodany w pierwszej lub trzydziestej minucie do układu podwyższa stopień przejścia tego metalu do roztworu o ponad 40 %, do średniej wartości 80 %. Jednocześnie dodatek C₂H₂O₄ do roztworu ługującego zmniejsza stopień wyługowania Zn o 20 % dla czasów redukcji 30 minut i 60 minut.
- Perhydrol wpływa korzystnie na stopień wyługowania Mn do roztworu, jednak wzrost ten nie jest satysfakcjonujący, przy jednoczesnym niekorzystnym wpływie na stopień wyługowania Zn.
- Chlorek sodu i mocznik nie wykazują zdolności redukcyjnych wobec MnO₂.

13 Podsumowanie badań procesu ługowania

W rozdziałach 8 – 12 omówiono badania nad poszczególnymi etapami przeróbki frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm. Poniżej przedstawiono ich wyniki. Przedstawiono je również na schemacie S_3.

ETAP I

- ługowanie/płukanie (odmywanie) H_2O frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2\text{mm}$
 - ✓ proporcje faz: surowiec / woda = 1/6
 - ✓ temperatura otoczenia (25 °C)
 - ✓ czas 120 minut
 - ✓ mieszanie 200 obr/min

ETAP II

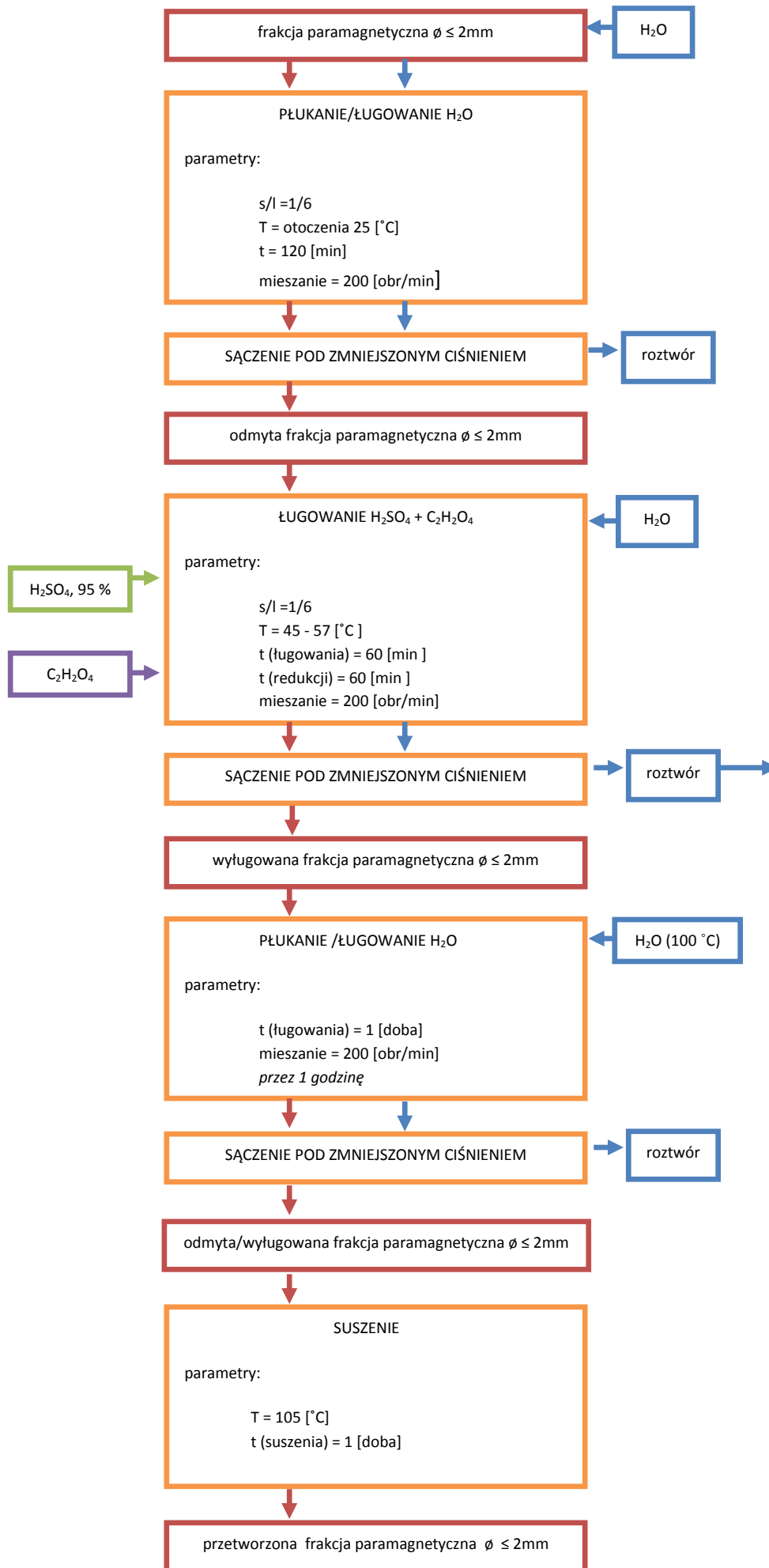
2. ługowanie odmytej frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm kwasem siarkowym(VI) z dodatkiem reduktora
 - ✓ proporcje faz: surowiec / woda = 1/6
 - ✓ temperatura 50 °C
 - ✓ czas ługowania 60 minut
 - ✓ 95 % kwas siarkowy(VI) w ilości odpowiadającej stechiometrycznemu zapotrzebowaniu na kwas obliczonemu na podstawie sumy zawartości metali we frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm (oznaczonych w roztworze po mineralizacji próby oryginalnej);
 - ✓ kwas szczawiowy w ilości odpowiadającej stechiometrycznemu zapotrzebowaniu ze względu na zawartość manganu we frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2\text{mm}$, reduktor (kwas szczawiowy) dodawany jest bezpośrednio po rozpoczęciu ługowania
 - ✓ mieszanie 200 obr/min

ETAP III

3. płukanie (odmywanie) H_2O wyługowanej frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm
 - ✓ gorąca H_2O
 - ✓ czas 1 doba
 - ✓ mieszanie 200 obr/min przez pierwszą godzinę

ETAP IV

4. suszenie wyługowanej i odmytej frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2\text{mm}$
 - ✓ temperatura 105 °C
 - ✓ czas 1 doba



14 Eksperyment w skali powiększonej

Eksperyment w skali powiększonej prowadzono zgodnie z parametrami podanymi w rozdziale 13.

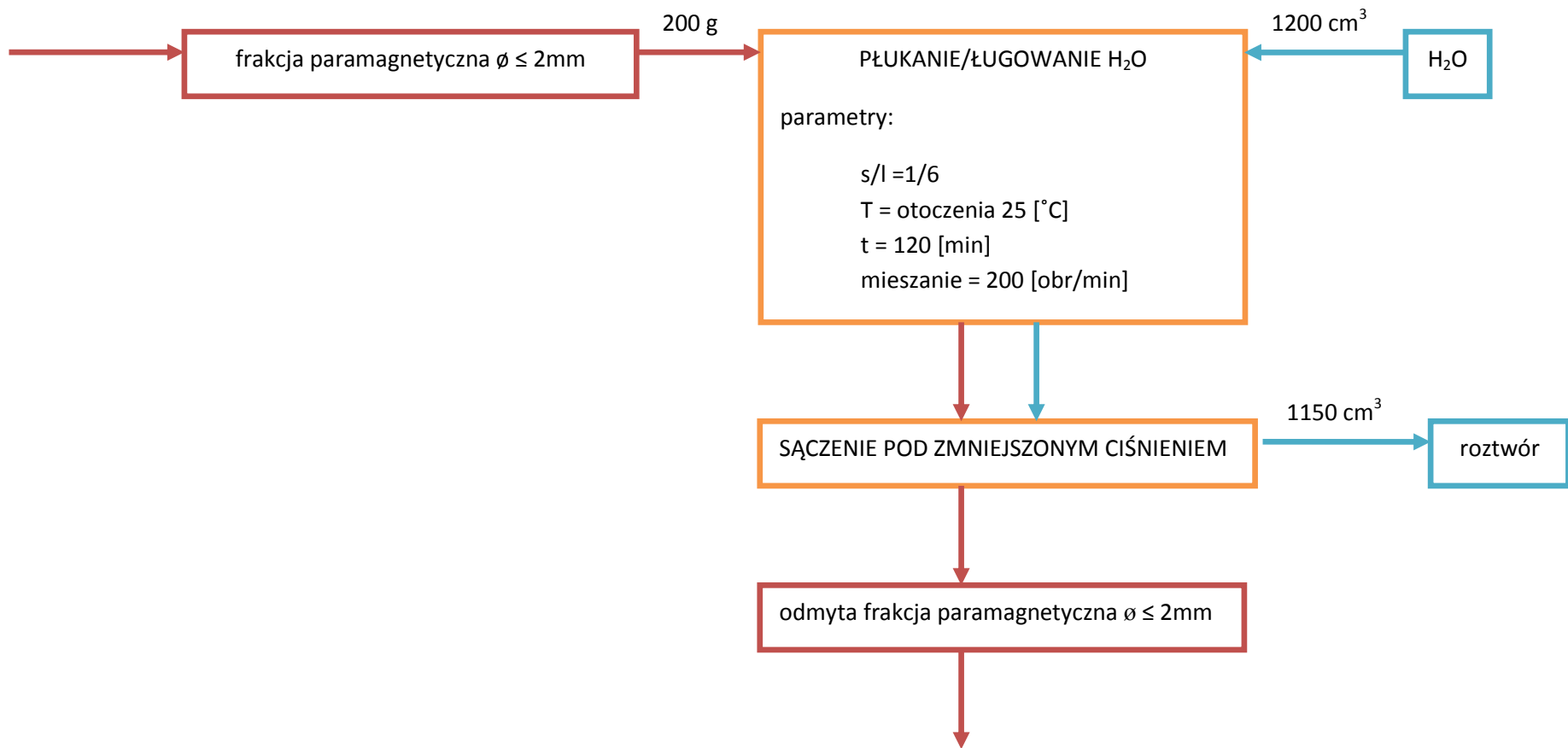
14.1 Płukanie/ługowanie H₂O frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm

Płukanie/ługowanie frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm wykonano naważając 200 g badanego materiału do zlewki o pojemności 4 dm³, dodając 1200 cm³ wody destylowanej (proporcje faz surowiec/ woda 1/6). Badany surowiec bateryjny był materiałem słabo zwilżalnym, dlatego też zalewanie go wodą prowadzono powoli, niewielkim strumieniem tak, aby nie powstały niezwilżone aglomeraty na dnie zlewki lub, aby pył nie unosił się po powierzchni wody. Następnie prowadzono płukanie przy ciągłym mieszaniu mieszadłem mechanicznym z prędkością 200 obrotów na minutę w temperaturze otoczenia przez 120 minut. Roztwór w trakcie odmywania miał kolor szarawy, nie zaobserwowano pojawienia się zapachu, czy wzrostu temperatury układu. Po upływie zakładanego czasu ługowania, roztwór sączono pod zmniejszonym ciśnieniem w celu oddzielenia stałej pozostałości. Odmytą frakcję paramagnetyczną $\varnothing \leq 2$ mm wykorzystano w dalszym etapie badań – kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktora, natomiast w roztworze oznaczono zawartość jonów metali Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej, K i Na metodą emisyjnej spektroskopii płomieniowej oraz fenole i cyjanki metodą kolorymetryczną. Po zakończeniu płukania/ługowania H₂O frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm i przesączeniu otrzymano 1150 cm³ klarownego, przezroczystego roztworu o pH równym 7,46. Na schemacie S_4 przedstawiono sposób postępowania z frakcją paramagnetyczną $\varnothing \leq 2$ mm w trakcie płukania/ługowania H₂O.

W tabeli T_ 39 zestawiono stopnie wyługowania poszczególnych metali z surowca bateryjnego do roztworu, jak widać całkowicie odmyto sól a potas w 85 %, pozostałe metale wyługowały się w nieznacznych ilościach. Stężenie fenoli w roztworze po odmyciu wynosiło $2,1 \pm 0,01$ mol/dm³ a cyjanków $0,005 \pm 0,003$ mol/dm³.

T_ 39. Stopień wyługowania/odmycia metali z frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm, w % i kg/Mg.

Metale	Stopień wyługowania, [%]	Stopień wyługowania, [kg/Mg]
Zn	$0,20 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,01$
Mn	$8,2 \cdot 10^{-4} \pm 8 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$
Fe	$< 2,7 \cdot 10^{-4}$	$< 2,3 \cdot 10^{-5}$
Cu	$0,059 \pm 0,009$	$1,2 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$
Ni	$0,62 \pm 0,004$	$1,6 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$
Co	$0,073 \pm 0,036$	$2,3 \cdot 10^{-4} \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$
Cd	$3,1 \pm 0,003$	$0,24 \pm 3 \cdot 10^{-4}$
Cr	$< 1,6$	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$
Na	101 ± 38	$12,7 \pm 1,2$
K	85 ± 8	$1,7 \pm 0,65$



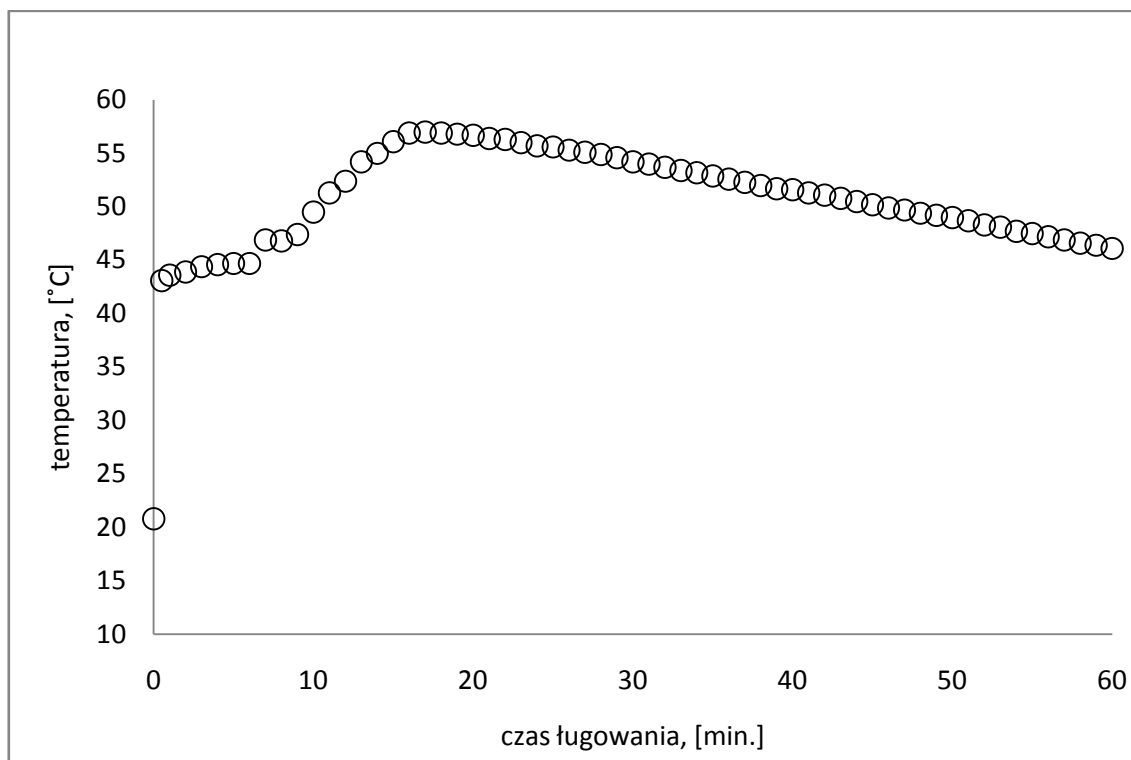
S_ 4. Schemat postępowania z frakcją $\varnothing \leq 2$ mm podczas płukania/ługowania H₂O.

14.2 Ługowanie odmytej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm 95 % kwasem siarkowym(VI) z dodatkiem kwasu szczawiowego jako reduktora

Odmytą, wilgotną frakcję paramagnetyczną $\phi \leq 2$ mm uzyskaną po sączeniu w pierwszym etapie procesu, poddano ługowaniu kwasem siarkowym(VI) z dodatkiem kwasu szczawiowego, jako czynnika redukującego MnO_2 . W zlewce o pojemności 4 dm^3 umieszczono odmytą, wilgotną frakcję paramagnetyczną $\phi \leq 2$ mm, a następnie zalano ją wodą destylowaną w ilości 1150 cm^3 (przyjęto, że brakujące do proporcji faz 1/6 50 cm^3 wody znajduje się w przetwarzanym materiale). Zwilżona frakcja w trakcie zalewania wodą nie tworzyła już aglomeratów, dlatego też w niewielkim odstępie czasu (0,5 minuty) do zlewki dodano 88 cm^3 95 % kwasu siarkowego(VI) ilość ta odpowiada stechiometrycznemu zapotrzebowaniu ze względu na metale zawarte we frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm po płukaniu/ługowaniu wodą. Dodatek H_2SO_4 do surowca baterijnego i wody spowodował wzrost temperatury roztworu z $20,8 \text{ }^\circ\text{C}$ do $43,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (wykres W_ 23). Reakcja biegnąca w układzie była burzliwa; świadczyć o tym może fakt, iż już niewielkie objętości kwasu powodowały powstawanie szklistej czarnej piany unoszącej się w zlewce oraz pojawienie się ostrego zapachu chloru i związków organicznych. Jednocześnie od pierwszej minuty ługowania do roztworu wprowadzony był kwas szczawiowy w ilości odpowiadającej stechiometrycznemu zapotrzebowaniu ze względu na mangan zawarty we frakcji paramagnetycznej. 88 g tego reduktora dozowane było małymi porcjami przez pierwsze 5 minut trwania ługowania, ponieważ dodatek $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ do układu powodował wydzielanie się dużej ilości dwutlenku węgla, zgodnie z reakcją $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ (dodatkowe pienienie się roztworu). Dodatek kwasu etanodionowego (szczawiowego) do roztworu ługującego spowodował wzrost temperatury procesu ługowania do maksymalnej wartości $57,0 \text{ }^\circ\text{C}$ w 17 minucie. Wraz ze zmniejszeniem się wydzielania CO_2 roztwór wychładzał się i w ostatniej minucie przebiegu procesu temperatura wynosiła $46,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Roztwór cały czas był mieszany z prędkością 200 obrotów na minutę. Po upływie 60 minut roztwór sączono pod zmniejszonym ciśnieniem w celu oddzielenia stałej pozostałości. Wyługowaną frakcję paramagnetyczną wykorzystano w dalszych badaniach, natomiast w roztworze oznaczono zawartość jonów metali: Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr metodą ASA oraz K i Na metodą fotometrii płomieniowej. Po zakończeniu kwaśnego ługowania z reduktorem i przesączeniu otrzymano 1180 cm^3 klarownego, jasnożółtego roztworu o pH równym 0,82. W kolejnej operacji z przesączu tego współstrącono metale.

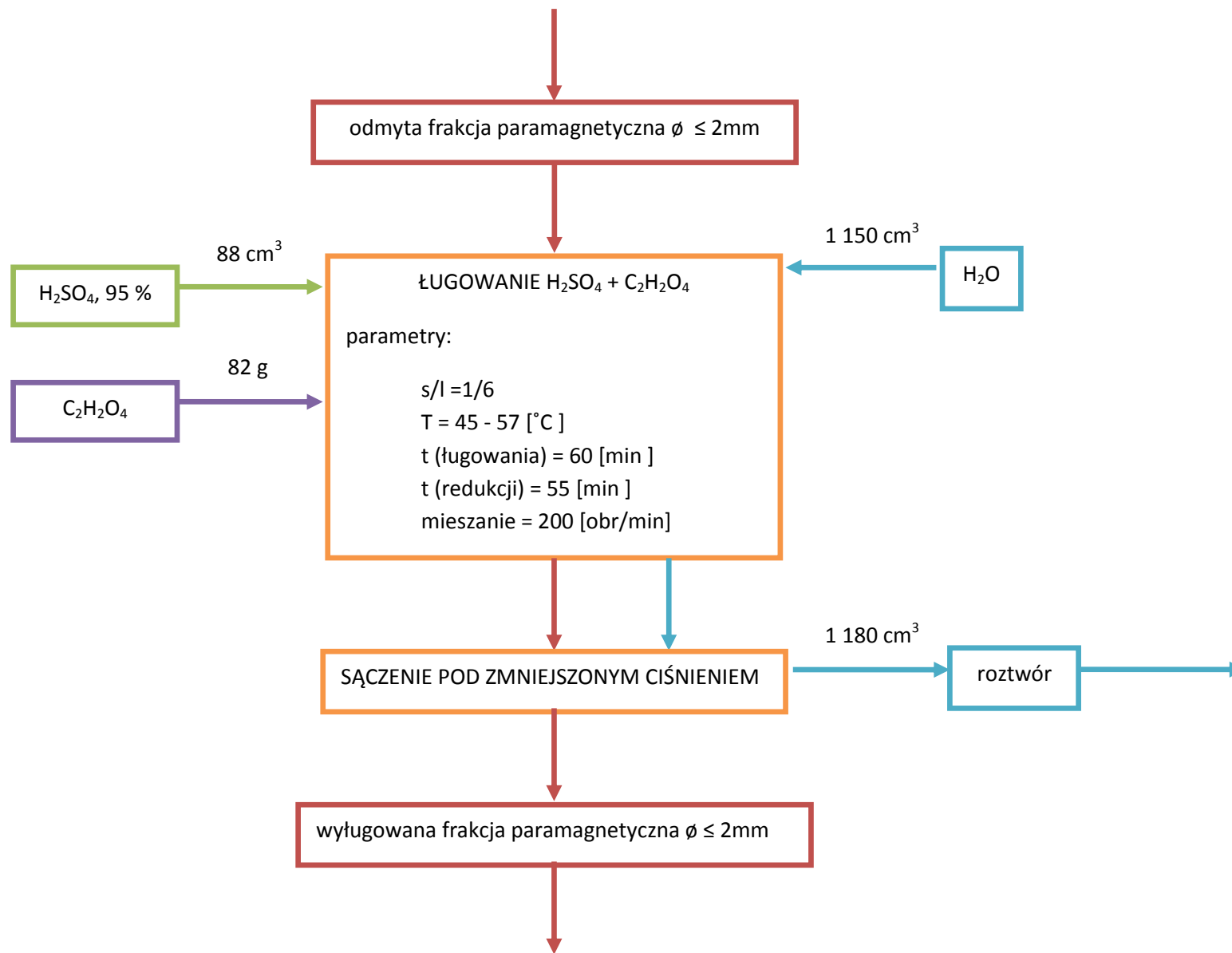
Tabela T_ 40 przedstawia stopnie wyługowania metali z odmytej i wyługowanej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm. Wynika z nich, że udało się przeprowadzić do roztworu 93 % manganu i 79 % cynku. Metale towarzyszące wyługowały się w niższym stopniu, Cd na poziomie 52 %, Cu, Ni, Co w zakresie 32 – 38 %, Fe w ilości 22 %, natomiast stężenie Na i K w roztworze było poniżej granicy oznaczalności metody analitycznej.

W_23. Zmiany temperatury układu w trakcie przebiegu procesu kwaśnego ługowania z dodatkiem reduktora frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2\text{mm}$, w °C.



T_40. Stopień wyługowania metali z odmytej frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2\text{ mm}$ po ługowaniu 95 % kwasem siarkowym(VI) z dodatkiem kwasu szczawiowego, w % i kg/Mg.

Metale	Stopień wyługowania, [%]	Stopień wyługowania, [kg/Mg]
Zn	79 ± 2	181 ± 5
Mn	93 ± 1	196 ± 1
Fe	22 ± 1	$1,91 \pm 0,08$
Cu	$37,9 \pm 0,2$	$0,0739 \pm 0,0003$
Ni	$32,6 \pm 0,5$	$0,84 \pm 0,01$
Co	38 ± 1	$0,121 \pm 0,002$
Cd	52 ± 4	$3,9 \pm 0,3$
Cr	$7,8 \pm 0,2$	$0,0049 \pm 0,0001$
Na	$< 0,018$	$< 2,88 \cdot 10^{-3}$
K	$< 0,018$	$< 0,159$



S_5. Schemat postępowania z odmytą frakcją paramagnetyczną $\varnothing \leq 2\text{ mm}$ podczas ługowania 95 % H_2SO_4 z dodatkiem $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

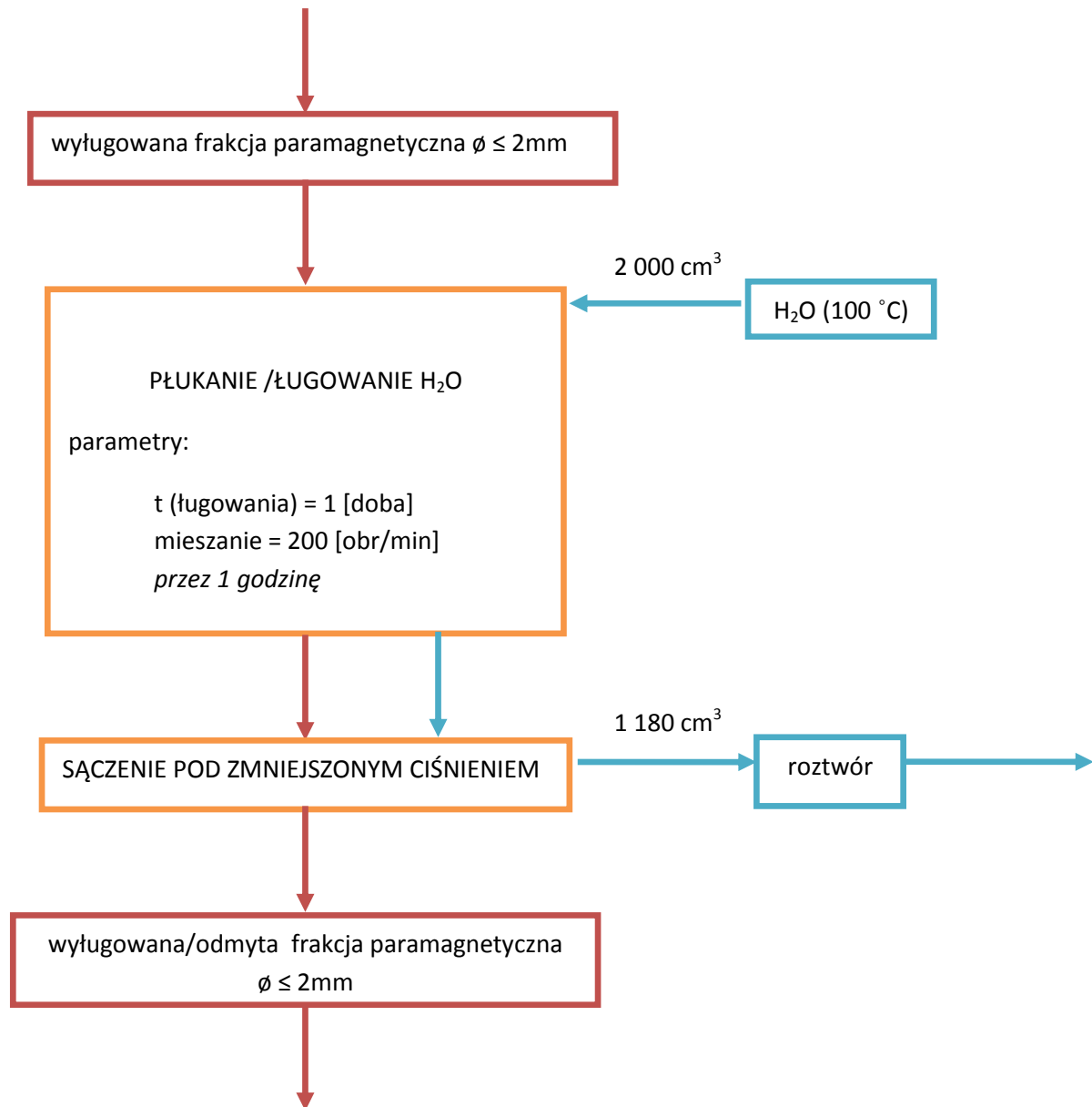
14.3 Odmywanie H₂O wyługowanej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm

Wyługowaną frakcję paramagnetyczną $\phi \leq 2$ mm w kolejnym etapie badań poddano płukaniu gorącą wodą destylowaną. W zlewce o pojemności 4 dm³ umieszczono wilgotny, wyługowany surowiec bateryjny, następnie zalano go 2000 cm³ gorącej wody i płukano przez 24 godziny, schemat S_ 6. Roztwór mieszano przez pierwszą godzinę mieszadłem mechanicznym z prędkością 200 obrotów na minutę. Podczas odmywania do chwili wychłodzenia się roztworu z układu wydzielał się zapach mieszaniny związków organicznych. Po upływie doby roztwór odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem w celu oddzielenia stałej pozostałości. Wyługowaną i odmytą frakcję paramagnetyczną $\phi \leq 2$ mm oddzielono, natomiast w roztworze oznaczono zawartość jonów metali: Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr metodą ASA oraz K i Na metodą fotometrii płomieniowej. Po zakończeniu odmywania wyługowanej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm i przesączeniu otrzymano 1820 cm³ klarownego, przezroczystego roztworu o pH równym 3,74.

Z wyługowanej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm w wyniku płukania odmyto dodatkowo 8,3 % manganu, 6,0 % cynku, 4,99 % miedzi, 3,46 % kobaltu, pozostałe metale wyplukaly się poniżej 1 % – tabela T_ 41.

T_ 41. Stopień odmycia metali z wyługowanej frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm po ługowaniu 95 % kwasem siarkowym(VI) z dodatkiem kwasu szczawiowego, w % i kg/Mg.

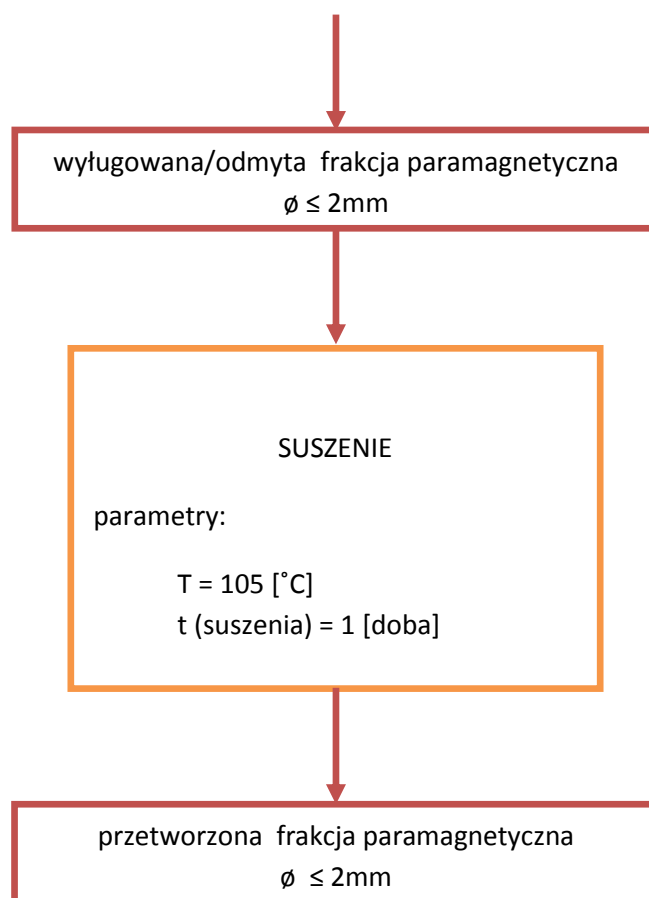
Metale	Stopień wyługowania, [%]	Stopień wyługowania, [kg/Mg]
Zn	6,0 ± 0,1	13,7 ± 0,1
Mn	8,3 ± 0,3	17,5 ± 0,5
Fe	0,056 ± 0,002	0,0047 ± 0,002
Cu	4,99 ± 0,05	0,0097 ± 0,001
Ni	0,30 ± 0,01	0,0078 ± 0,002
Co	3,46 ± 0,06	0,0109 ± 0,002
Cd	4,5 ± 0,1	0,034 ± 0,01
Cr	0,9 ± 0,2	$5,4 \cdot 10^{-4} \pm 1,1 \cdot 10^{-4}$
Na	< 0,018	$< 2,88 \cdot 10^{-3}$
K	< 0,018	< 0,159



S_ 6. Schemat postępowania z wyługowaną frakcją paramagnetyczną $\phi \leq 2\text{ mm}$.

14.4 Suszenie wyługowanej i odmytej frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm

Wyługowaną i odmytą frakcję paramagnetyczną $\varnothing \leq 2$ mm suszono w temperaturze 105 °C przez 24 godziny w suszarce elektrycznej i zważono w celu wyznaczenia ubytku masy, schemat S_ 7. Na podstawie różnicy masy surowca bateryjnego przed rozpoczęciem procesu przetwarzania i po jego zakończeniu wyznaczono ubytek masy, który wyniósł 59 %. Frakcję paramagnetyczną $\varnothing \leq 2$ mm po przeróbce stanowił czarny sypki pył, który poddano spopieleniu w 600 °C przez 7 dób, aż do uzyskania stałej masy. W wyniku tej operacji wypaliło się 58,5 % wyługowanej i odmytej frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm. Przyjąć można, że były to pozostałości grafitowe. Po wyprażeniu materiał miał kolor brązowy. W stosunku do początkowej masy frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm było go 24 %.



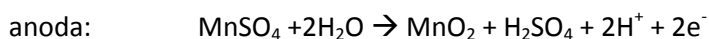
S_ 7. Schemat postępowania z wyługowaną i odmytą frakcją paramagnetyczną $\varnothing \leq 2$ mm.

15 Dobór metody wydzielenia wyługowanych metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu

Dobór metody wydzielenia wyługowanych metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu był jednym z kluczowych etapów prac badawczych. Zastosowanie odpowiedniej metody gwarantuje wydzielenie metali w postaci korzystnej zarówno ze względów technologicznych, jak i handlowych. Na podstawie przeglądu literaturowego [42, 44, 74-82] ustalono, że w badanym procesie zastosowanie mogą znaleźć dwie metody: elektrochemiczny odzysk cynku i manganu oraz strącanie tych metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu (z dodatkiem reduktora).

15.1 Elektrochemiczny odzysk cynku i manganu z roztworu po kwaśnym ługowaniu

W literaturze można odnaleźć kilka prac opisujących elektrochemiczny odzysk manganu i/lub cynku z surowców bateryjnych [42, 44, 74, 75], jak również opisy technologii używanych do rud cynku zawierających znaczne ilości manganu [76, 77]. W przypadku tych technologii czysty metaliczny cynk (Zn) wydzielany jest na glinowej katodzie, natomiast mangan w postaci dwutlenku manganu (MnO_2) na ołowianej anodzie, zgodnie z reakcjami:



Autorzy pracy [44] uważają, że jako pierwsza na anodzie zachodzi reakcja utleniania manganu z drugiego stopnia utlenienia na trzeci ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^{-}$), a to prowadzi do powstania dwóch różnych form manganu na drugim oraz czwartym stopniu utleniania ($2Mn^{3+} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^{+}$). Wydzielający się na anodzie tlenek manganu opada na dno elektrolizera w postaci osadu. De Souza C.C.B.M i Tenório J.A.S. [44] proces elektrolizy doprowadzili do wydzielenia na katodzie cynku, a na anodzie tlenku manganu. Cynk osadzał się w postaci homogenicznej jasnosrebrnej warstwy o czystości około 99 % wagowych. Natomiast na powierzchni anody obserwowali oni wydzielenie się małych, cieniutkich, łatwosuwalnych płatków tlenku manganu (MnO_2). Na początku procesu elektrolizy zaobserwowali zmianę barwy roztworu na lekko różową, co potwierdza reakcję Mn^{2+} do Mn^{3+} . Na koniec eksperymentu warstwa drobnego ciemnobrunatnego osadu opadała na dno elektrolizera. Dzięki mechanicznemu mieszaniu roztworu udało się utrzymać anodę czystą przez cały czas trwania elektrolizy, ponieważ osad w sposób ciągły usuwany był z jej powierzchni.

Opisywany powyżej sposób elektrochemicznego rozdziału Zn i Mn próbowano odtworzyć w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem roztworów po kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktorów manganu frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm, jednak pomimo kilku prób nie udało się uzyskać pozytywnych wyników. Przyczyną braku możliwości rozdziału tych dwóch metali metodą elektrochemiczną może być nałożenie się na siebie kilku negatywnych czynników:

- optymalne warunki odzysku Zn i MnO_2 są różne [42,74],

- pH roztworów uzyskanych po ługowaniu frakcji paramagnetycznej $\phi < 2$ mm kwasem siarkowym(VI) wynosi poniżej 3,5, co powoduje obniżenie wydajności katodowej oraz spadek zdolności krycia (w odniesieniu do cynku) [78],
- roztwory otrzymane po kwaśnym ługowaniu surowca baterijnego zawierają duże ilości jonów metali Ni, Cd, Co, Pb, Fe, Cr, Cu, Al., które wpływają niekorzystnie na proces elektrowydzielania cynku i manganu [78],
- wydajności prądowe dla równoczesnego odzysku tych dwóch metali są niskie i obniżają się wraz z rozcieńczeniem roztworów i spadkiem stężenia manganu w roztworze [44] – ten powód wydaje się najbardziej istotny na obecnym etapie badań.

Ponadto, wraz z spadkiem stężenia jonów manganu w roztworze po ługowaniu wzrastają wydatki energetyczne, co wpływa na niską opłacalność prowadzenia procesu. W konsekwencji zrezygnowano z dalszych prób elektrochemicznego odzysku cynku i manganu. Można do nich powrócić w sytuacji, gdy stężenia obu metali w roztworze po ługowaniu będą istotnie wyższe (na przykład po bezpośredniej reakcji frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm kwasem siarkowym(VI) i ługowaniu produktu małymi ilościami wody).

15.2 Strącanie metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu

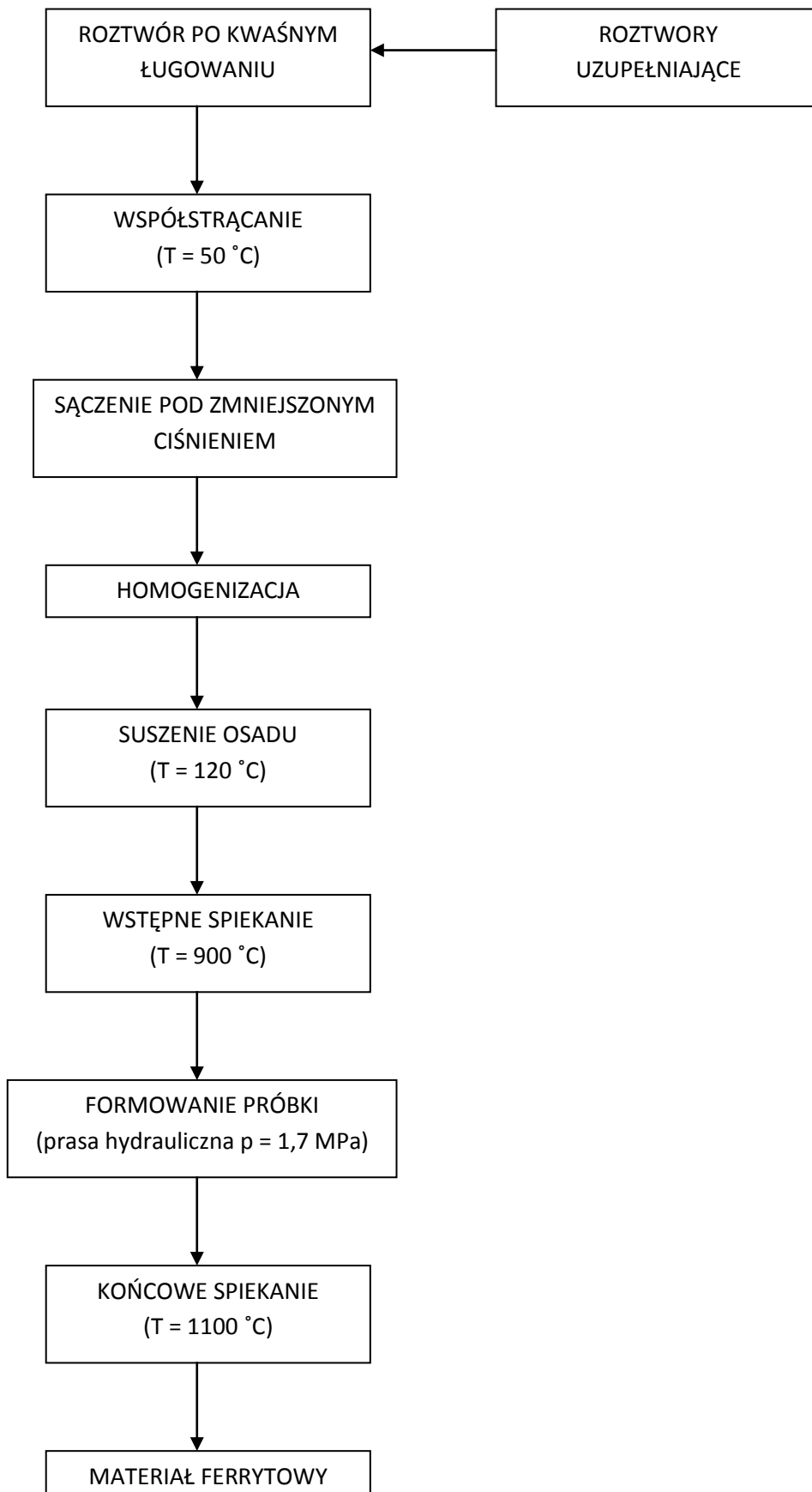
Z roztworu po kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktora metale można wydzielić poprzez ich strącanie w postaci osadu, selektywnie bądź też wspólnie.

W trakcie trwania prac badawczych współpracowano z Wydziałem Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, gdzie wykonywana była praca inżyniersko-magisterska Katarzyny Winiarskiej na temat otrzymywania ferrytów manganowo-cynkowych z odpadów bateryjnych [79].

Ferrytami nazywamy roztwory stałe Fe_2O_3 z tlenkami metali o właściwościach magnetycznych, często o składzie niestechiometrycznym. Ferryty manganowo-cynkowe charakteryzują się dużą rezystancją, przenikalnością i niskimi stratami mocy. Stosowane są do transformatorów mocy, filtrów i obwodów rezonansowych czy dławików skompensowanych prądowo.

Winiarska K. [79] podjęła próbę otrzymania manganowo-cynkowego materiału ferrytowego o stechiometrii składników głównych (w ułamkach molowych) $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}:\text{ZnO}=1,0:0,6:0,4$ ($\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) metodą współstrącaniową z użyciem trzech czynników strącających: wodorowęglanu amonu, wodorotlenku sodu i uwodnionego szczawianu diamonu. Roztworem podstawowym w każdej z przeprowadzonych prób był roztwór uzyskany po procesie ługowania frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm 4 M H_2SO_4 - rozdział 9 tej pracy, wzbogacany w brakującą ilość Mn i Fe „roztworem uzupełniającym” siarczanu manganu i siarczanu żelaza. Schemat S_ 8 przedstawia kolejność operacji w przeprowadzonych doświadczeniach.

K. Winiarskiej udało się metodą współstrącaniową uzyskać z roztworu po kwaśnym ługowaniu frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm prekursor ferrytowy. Dla współstrącania metodą wodorotlenkową uzyskano założony skład stechiometryczny. W przypadku próby „węglanowej” stwierdzono nieznaczný deficyt żelaza, natomiast w prekursorze szczawianowym stwierdzono niedomiar manganu w stosunku do zakładanej stechiometrii. Jednak wszystkie otrzymane materiały wykazywały właściwości magnetyczne.



S_ 8. Schemat otrzymywania ferrytów manganowo-cynkowego stosowany w pracy K. Winiarskiej [79].

Dlatego też w niniejszej pracy podjęto próby współstrącenia metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm z dodatkiem reduktora metodą wodorotlenkową i węglanową. Próby współstrącenia nie były optymalizowane, ponieważ oparto się na wynikach uzyskanych w pracy [79].

Metoda wodorotlenkowa

Selektywne strącanie metali zależy od ich stężenia w roztworze po ługowaniu, dlatego też w pierwszej kolejności oszacowano teoretyczny zakres pH, w którym możliwe byłoby potencjalnie selektywne strącenie Zn i Mn w postaci wodorotlenków.

Do obliczeń przyjęto stężenie metali Zn i Mn uzyskane w roztworze po kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktora kwasu szczawowego. „Selektywne wydzielenie” zdefiniowano jako wydzielenie jednego z metali w postaci wodorotlenkowej w takim stopniu, że różnica pomiędzy stężeniem w roztworze strącanego metalu i drugiego z nich będzie równa co najmniej 4 rzędy wielkości [80]. Założono brak zmiany objętości roztworu. Obliczenia przeprowadzono dla następujących wartości iloczynów rozpuszczalności: wodorotlenku manganu $pI_r = 12,72$ i wodorotlenku cynku $pI_r = 15,52$, w warunkach: I (siła jonowa) = 0, $T = 298$ K. W tabeli T_ 42, przedstawiono wyniki obliczeń warunków pH, w których nastąpiłoby selektywne strącenie osadów wodorotlenków badanych metali.

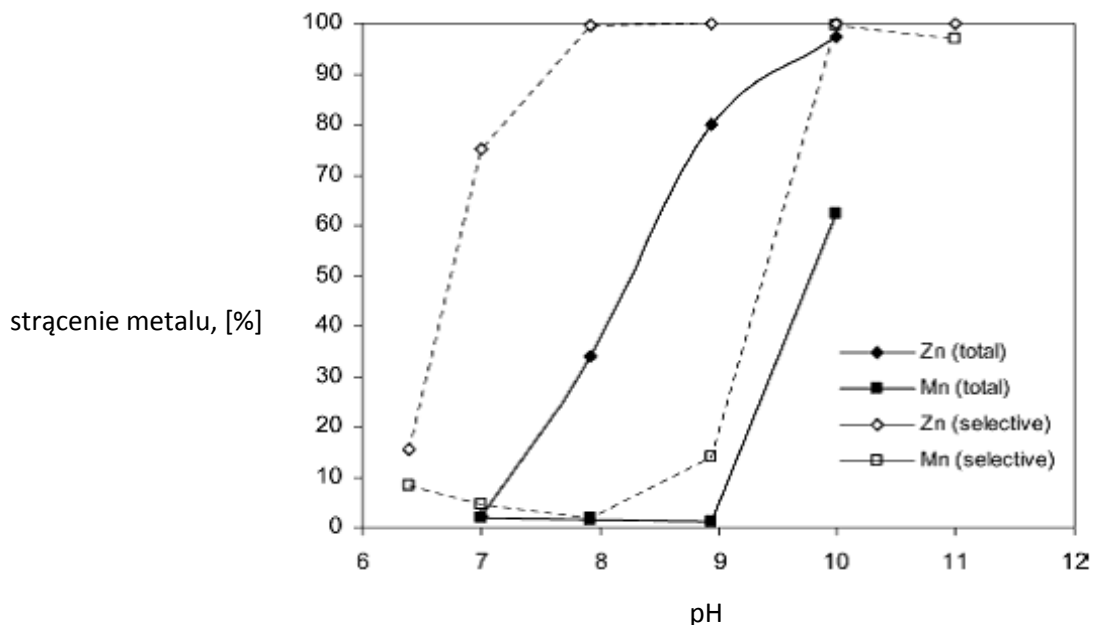
T_ 42. Zakres pH selektywnego strącenia wodorotlenków cynku i manganu.

Metale	Zakres pH strącania wodorotlenków metali
Zn	6,26 - 8,27
Mn	8,10 - 10,10

Wyniki te wskazują, że teoretycznie, w warunkach eksperymentu (danego stężenia metali), jest możliwy rozdział manganu i cynku, a pierwszy powinien strącić się wodorotlenek cynku, dopiero później wodorotlenek manganu. Jednakże już pierwsze próby laboratoryjne dały wyniki negatywne, a sytuacja ta znajduje potwierdzenie w źródłach literaturowych.

Veloso L.R.S. et al., [53] wskazują na brak możliwości rozdziału cynku i manganu na drodze selektywnego strącenia z wykorzystaniem wodorotlenku potasu. Jako bezpośrednią przyczynę autorzy pracy [53] podają przesunięcie krzywych strącania cynku i manganu w kierunku wyższych wartości pH, wraz ze wzrostem stężeń metali (Zn 1,48 g/dm³ do 5,66 g/dm³, Mn 2,65 ppm do 11,56 g/dm³) w roztworach wykorzystywanych do badań – rysunek R_8. Zjawisko to w dużo większym stopniu dotyka cynku, co dodatkowo utrudnia selektywne strącenie tych dwóch metali.

Ze względu na brak możliwości selektywnego strącania cynku i manganu z roztworu, postanowiono przeprowadzić całościowe strącanie metali z roztworu metodą wodorotlenkową. Parametry współstrącenia metali określono opierając się na wynikach pracy [81], w której optymalizowany był proces współstrącenia metali od pH i temperatury.

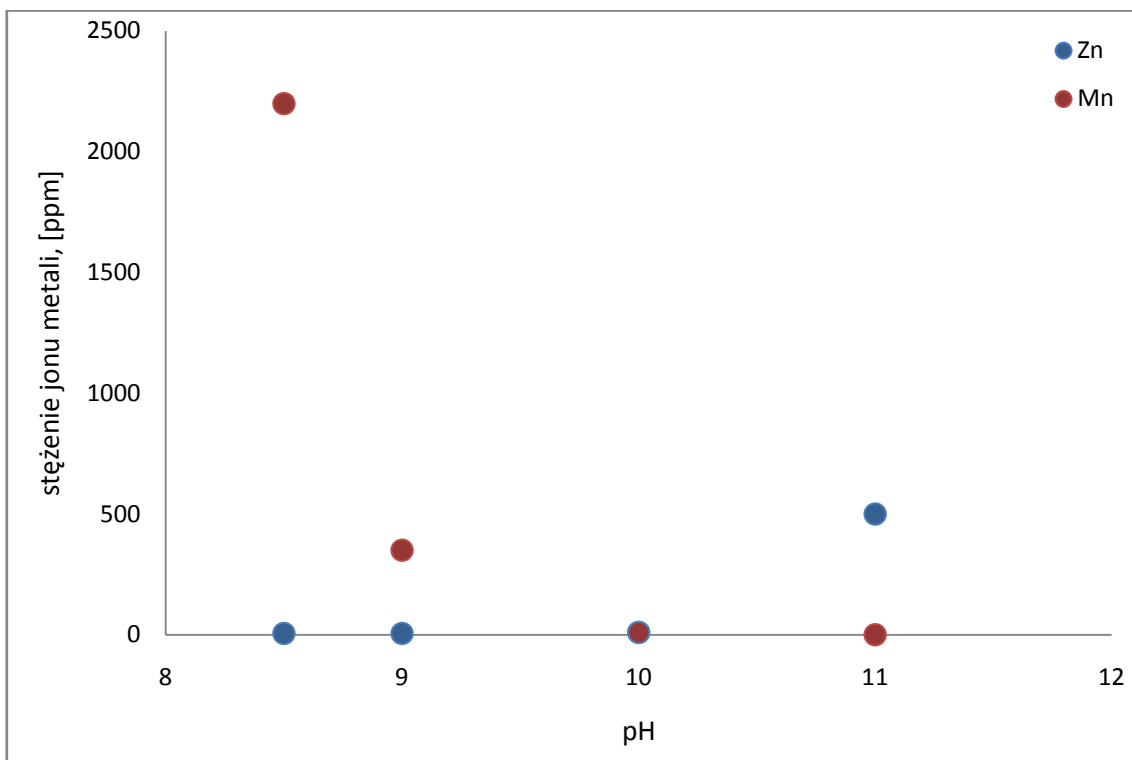


R_ 8. Strącenie Zn i Mn z wykorzystaniem KOH, za pracą [53].

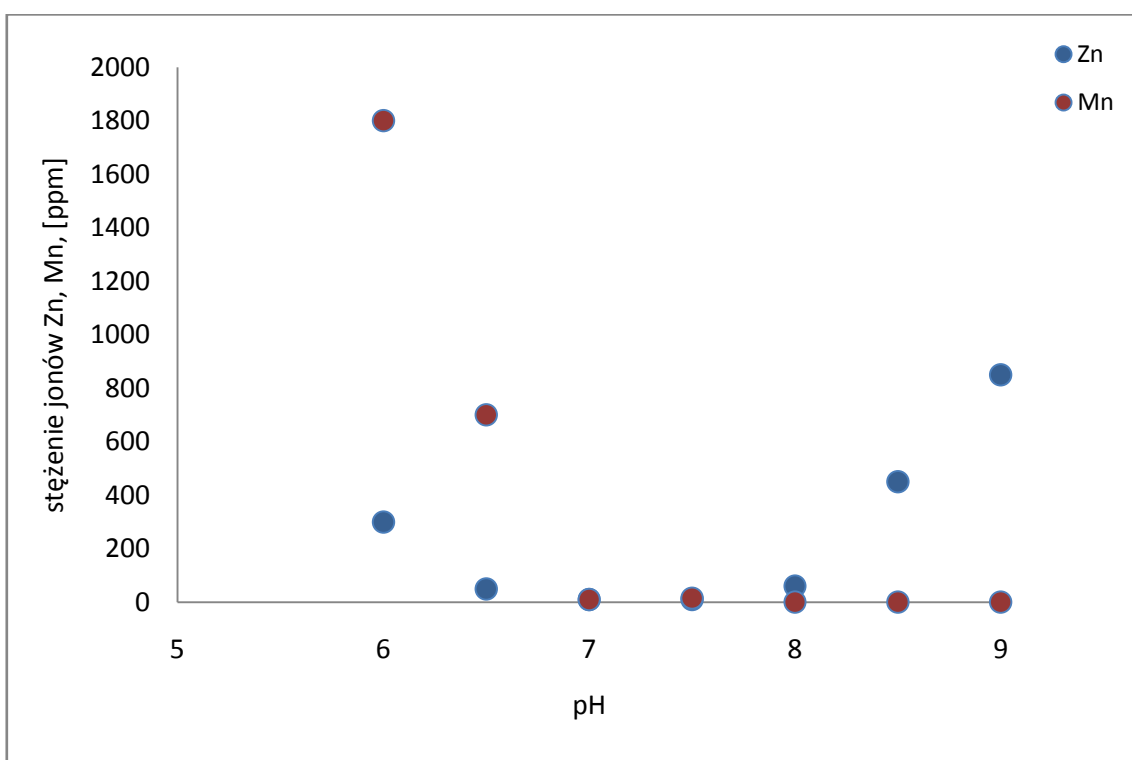
Autorzy pracy [81] zbadali wydajność współstrącenia metali w zależności od czasu procesu i pH roztworu. Stosowali roztwór amoniaku jako czynnik strącający i zauważyli, że dla niższych wartości, $\text{pH} < 10$, znaczne ilości jonów manganowych pozostały w filtracie, natomiast dla pH powyżej 10 mangan całkowicie przechodził do osadu. Cynk natomiast przy pH poniżej 10 przechodził niemal całkowicie do osadem, ale dla pH większego niż 10 stężenie jonów cynku w filtracie wzrasta - W_ 24. Autorzy wykazują, że dla pH poniżej 9 tworzą się nierozpuszczalne aminokompleksy cynku $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]$ oraz niestabilne w tych warunkach aminokompleksy manganu $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})_2]$. Przy pH powyżej 10, jony cynku ponownie przechodzą do roztworu, tworząc rozpuszczalne kompleksy cynku $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$. Xi G. et al. [81] wykazali również, że wraz ze wzrostem temperatury w zakresie od $20\text{ }^\circ\text{C}$ do $60\text{ }^\circ\text{C}$, maleje stężenie jonów manganowych w filtracie, natomiast stężenie cynku nieznacznie wzrasta. W wyższych temperaturach roztwór amoniaku łatwo odparowuje i regulacja pH jest utrudniona. Obniżenie temperatury poniżej $40\text{ }^\circ\text{C}$ wpływa niekorzystnie na wzrost ziaren współstrąconego osadu. Najkorzystniejszą temperaturą procesu jest więc $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Metoda węglanowa

Autorzy pracy [82] optymalizowali proces współstrącenia metali, które w roztworze miały postać dwuwartościowych kationów, stosując wodorowęglan amonu w roztworze amoniaku jako czynnik strącający. Zwrócili uwagę, że stężenie jonów metali w roztworze maleje wraz ze wzrostem pH do wartości 6,0 - 7,0. Natomiast dla pH powyżej 7,5 stężenie jonów cynku i manganu w roztworze wzrasta - W_ 25. Powyższą zależność autorzy tłumaczą powstaniem rozpuszczalnych kompleksów manganu i cynku z solami amonowymi $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ oraz $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Optymalnym pH współstrącenia cynku i manganu oraz żelaza jest pH od 7,0 do 7,5 i temperatura $50\text{ }^\circ\text{C}$.



W_24. Zależność stężenia jonów Mn^{2+} i Zn^{2+} od pH (na podstawie danych tabelarycznych); jak wynika z pracy [81] optymalnym pH dla współstrącenia jonów cynku i manganu z roztworów wodorotlenkiem amonu jest pH równe około 10.



W_25. Zależność stężenia jonów Mn^{2+} i Zn^{2+} od pH (na podstawie danych tabelarycznych); jak wynika z pracy [82] optymalnym pH dla współstrącenia jonów cynku i manganu, wodorowęglanem amonu w roztworze amoniaku z roztworów jest pH równe od 7 do 7,5.

Wykonanie współstrącenia

Do współstrącenia metali metodą wodorotlenkową i węglanową użyto po 200 cm³ roztworu po ługowaniu frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm 95 % kwasem siarkowym(VI) z dodatkiem kwasu szczawiowego – rozdział 14.2. Współstrącenie prowadzono w zlewkach o pojemności 800 cm³ przy zachowaniu stałych parametrów: temperatura 50 °C, prędkość mieszania 300 obrotów na minutę i monitorowaniu zmian pH roztworu – schematy S_9 i S_10.

ETAP V (w nawiązaniu do rozdziału 13)

5. współstrącenie metali z roztworów metodą wodorotlenkową

- ✓ roztwór strącający: 5 M NaOH
- ✓ temperatura 50 °C
- ✓ mieszanie 300 obr/min
- ✓ pH końcowe = 10

ETAP VI (w nawiązaniu do rozdziału 13)

6. współstrącenie metali z roztworów metodą węglanową

- ✓ roztwór strącający: 3 M NH₄HCO₃ w 1M NH₄OH
- ✓ temperatura 50 °C
- ✓ mieszanie 300 obr/min
- ✓ pH końcowe = 7,5

ETAP VII (w nawiązaniu do rozdziału 13)

7. suszenie osadów powstałych z współstrącenia metali metodą wodorotlenkową i przy użyciu wodorowęglanu amonu

- ✓ temperatura 105 °C
- ✓ czas 1 doba

15.2.1 Współstrącanie metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu metodą wodorotlenkową

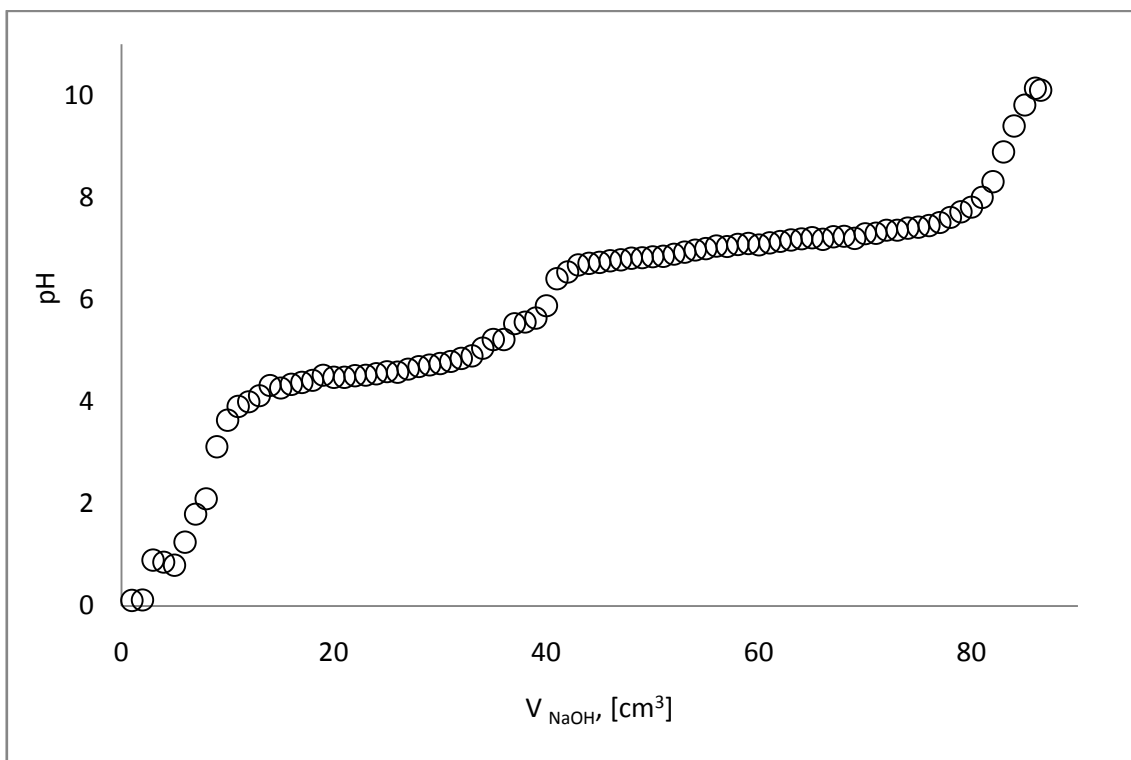
Jako czynnika strącającego w doświadczeniu użyto 5,0 M NaOH. Wodorotlenek sodu dodawany był porcjami (po 1 cm³) w określonych warunkach (50 °C, 300 obr/min) do osiągnięcia założonego pH, równego 9,80. Po dodaniu 3 cm³ NaOH (pH = 0,90) z roztworu zaczęły wypadać żółto-mleczne kłaczkę, które po chwili rozpuszczały się. Gdy pH roztworu osiągnęło wartość 1,25, zmienił się jego kolor na intensywnie żółty. Dodatek kilku kolejnych porcji NaOH zmienił kolor roztworu na pomarańczowy (pH = 1,80), jednocześnie cały czas wytrącały się mleczne (cieliste) kłaczkę, które częściowo rozpuszczały się. Przy pH rzędu 4,00 barwa roztworu zmieniła się na mleczną, a ilość strącanego cielistego osadu wzrosła i w miarę wzrostu pH osad gęstniał – wykres W_ 26. Po osiągnięciu założonej wartości pH = 10,14 roztwór przesączono, ilość zużytego 5 M NaOH wyniosła 86 cm³. Ze względu na drobnoziarnistość osadu proces sączenia przebiegał bardzo wolno. Wodorotlenkowy osad metali suszono w 105 °C przez 24 godziny; masa suchego osadu wyniosła 38 g. Ponieważ uzyskany przesącz nie był klarowny (zmętnienie nie miało wpływu na bilans masy), zakwaszono go więc, dodając stężonego kwasu azotowego(V) i oznaczono w nim zawartość poszczególnych metali metodą ASA oraz metodą fotometrii płomieniowej.

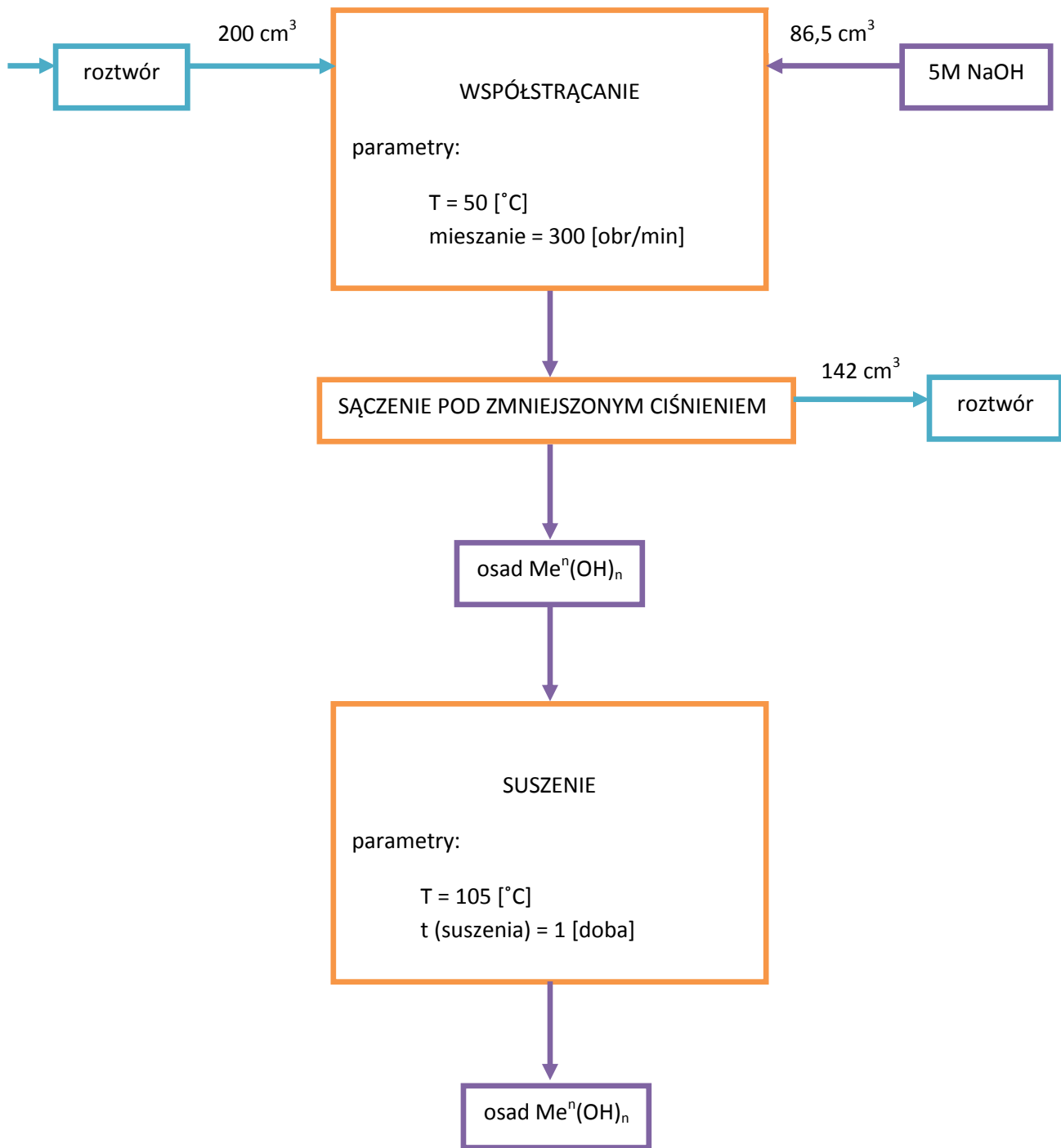
W tabeli T_43 zestawiono dane o stopniu strącania metali. Jak widać, z metali towarzyszących miedź wydzieliła się w 99,6 %, nikiel w 99,4 %, a pozostałe metale, przede wszystkim Zn i Mn, współstrąciły się całkowicie.

T_ 43. Stopień strącania metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktora przy użyciu 5 M NaOH, w %.

Metale	Stopień strącania, [%]
Zn	100
Mn	100
Fe	100
Cu	99,6
Ni	99,4
Co	100
Cd	100
Cr	100

W_26. Zależność zmian pH od ilości dodanego dodatku 5 M NaOH do roztworu po kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktora frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2$ mm.





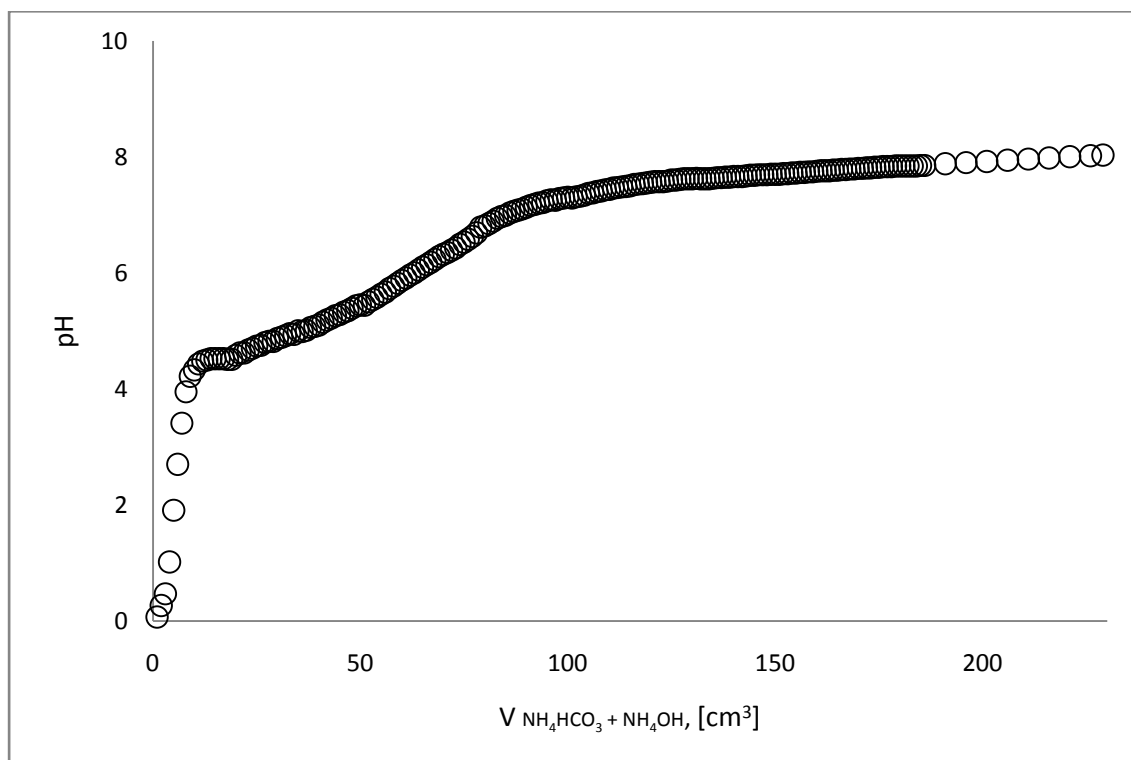
S_9. Współstrącanie metali metodą wodorotlenkową z roztworu po kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktora.

15.2.2 Współstrącanie metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu metodą węglanową

W próbie, jako czynnika strącającego użyto roztworu buforującego, 1,0 M względem NH_4OH i 3,0 M względem NH_4HCO_3 . Czynniki strącający otrzymano poprzez rozcieńczenie 25 % wodnego roztworu amoniaku i rozpuszczenie w nim węglanu amonu (do zlewki o pojemności 600 cm^3 pobrano $154,2\text{ cm}^3$ 25 % NH_4OH i na ciepło rozpuszczono w nim NH_4HCO_3 ; po ochłodzeniu roztwór przeniesiono do kolby miarowej 250 cm^3 i uzupełniono wodą destylowaną do kreski).

Do próby strącania pobrano 200 cm^3 roztworu po kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktora frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2\text{ mm}$. Czynniki strącający dodawany był porcjami od 1 do 5 cm^3 . Początkowo obserwowano wydzielanie się dużej ilości dwutlenku węgla, aż do pH równego 4,43, a w roztworze zaczęły pojawiać się białe/cieliste kłaczkowate osady. Barwa roztworu zmieniła się na herbacianą po dodaniu łącznie 5 cm^3 roztworu strącającego (pH = 1,91). Przy pH rzędu 4,5 barwa roztworu zmieniła się na mleczną, ilość strącanego cielistego osadu wzrosła i roztwór w miarę wzrostu pH gęstniał – wykres W_ 27. Po osiągnięciu założonej wartości pH = 7,5 roztwór przesączono, ilość zużytego odczynnika do współstrącania metali wyniosła 229 cm^3 . Podobnie jak poprzednio, ze względu na drobnoziarnistość osadu proces sączenia przebiegał bardzo wolno. Osad suszono w $105\text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 godziny; masa suchego osadu wyniosła 26 g. Uzyskany przesącz nie był klarowny, zakwaszono go dodając stężonego kwasu azotowego(V) i oznaczono w nim zawartość poszczególnych metali metodą ASA oraz metodą fotometrii płomieniowej.

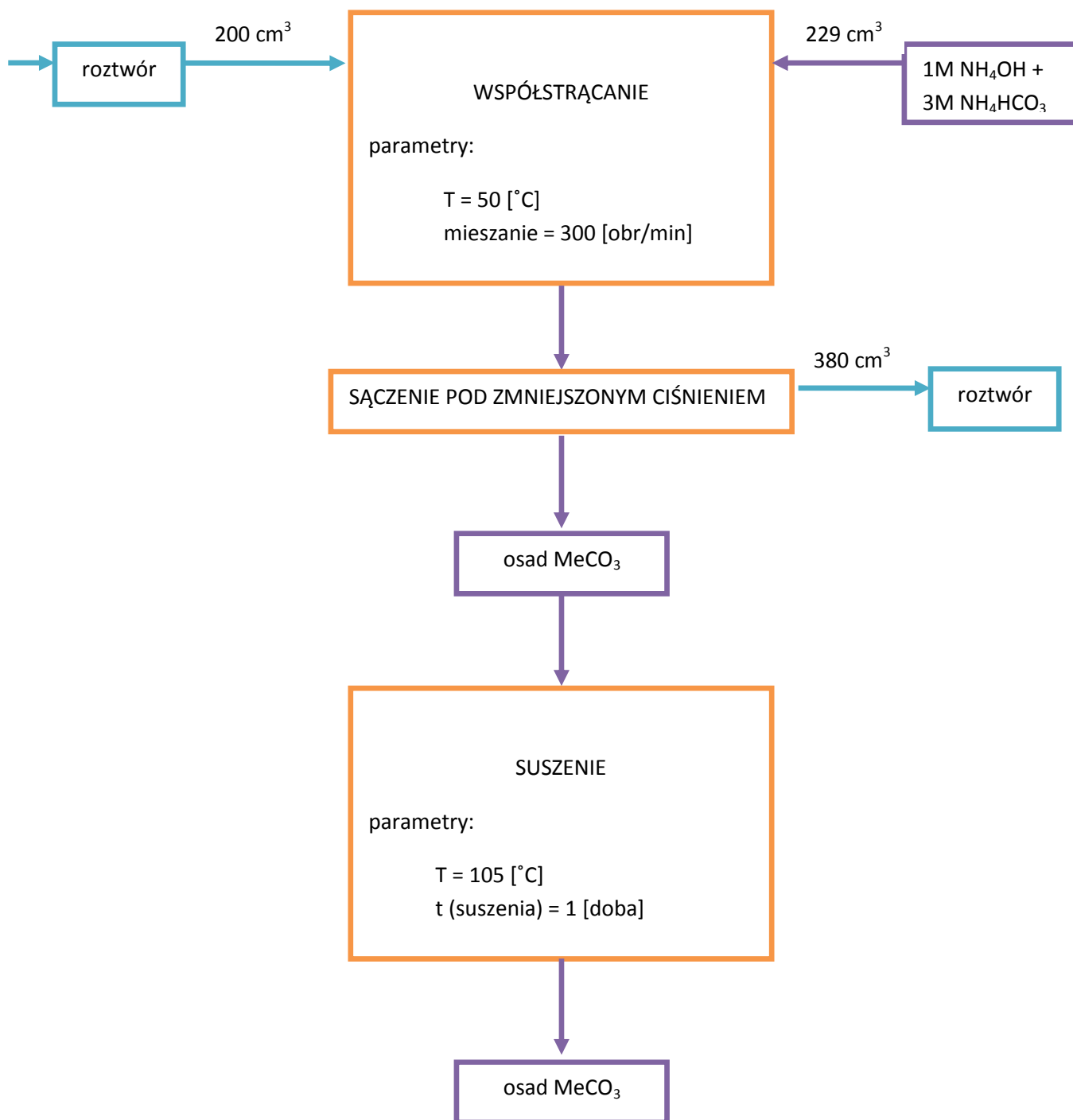
W_ 27. Zależność zmian pH od ilości dodanego dodatku ($3\text{M NH}_4\text{HCO}_3 + 1\text{M NH}_4\text{OH}$) do roztworu po kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktora frakcji paramagnetycznej $\phi \leq 2\text{ mm}$.



W tabeli T_44 przedstawiono stopień strącenia metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktora, przy użyciu roztworu 3 M względem NH_4HCO_3 i 1 M względem NH_4OH . Jak widać, jest on wysoki dla wszystkich oznaczonych metali (za wyjątkiem miedzi i niklu), choć efektywność ich wydzielenia jest mniejsza niż w przypadku metody wodorotlenkowej.

T_44. Stopień strącenia metali z roztworu po kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktora przy użyciu 3 M NH_4HCO_3 + 1 M NH_4OH , w %.

Metale	Stopień strącenia, [%]
Zn	95,5
Mn	100
Fe	99,9
Cu	85,1
Ni	85,4
Co	98,0
Cd	99,8
Cr	100



S_10. Współstrącanie metali metodą węglanową z roztworu po kwaśnym ługowaniu z dodatkiem reduktora.

16 Wnioski

1. Frakcja paramagnetyczna użyta w badaniach składała się w około 80 % z surowca bateryjnego - frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm, którą poddano opisywanym w pracy procesom przeróbki (odzysku metali). Pozostałe 20 % (frakcja paramagnetyczna $\varnothing \geq 5$ mm i $5 \leq \varnothing \leq 2$ mm) stanowił materiał, który może zostać zawrócony do frakcji diamagnetycznej, powstałej w wyniku obróbki mechanicznej zużytych baterii Zn-C i Zn-Mn.
2. Frakcja paramagnetyczna $\varnothing \leq 2$ mm w 47 % składała się z metali, z czego 96 % to był cynk i mangan.
3. Ługowanie/odmywanie wodą frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm w pierwszym etapie procesu powoduje całkowite odmycie sodu i 85 % potasu. Wymycie metali alkalicznych z surowca bateryjnego przyczynia się do zmniejszenia ładunku kwasu siarkowego(VI) wprowadzonego do układu w kolejnym etapie przeróbki oraz zwiększenia stopnia wyługowania manganu. Ułatwia również przeprowadzenie kwaśnego ługowania z dodatkiem reduktora, ponieważ frakcja paramagnetyczna $\varnothing \leq 2$ mm po ługowaniu/odmywaniu wodą nie jest już materiałem słabo zwilżalnym (nie pyli i nie tworzy aglomeratów). Metale towarzyszące nie odmywają się w znaczących ilościach.
4. Ługowanie odmytej frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm 95 % kwasem siarkowym(VI) z dodatkiem kwasu szczawowego, jako reduktora MnO_2 powoduje, że do roztworu przeprowadzanych jest 93 % manganu i 79 % cynku (dla następujących parametrów pracy: $s/l = 1/6$, $T = 45-57$ °C, $t_{\text{ługowania}} = 60$ minut, $t_{\text{redukcji}} = 60$ minut, mieszanie = 200 obr/min. Metale towarzyszące ługują się w mniejszym stopniu, kadm na poziomie 52 %, miedź, nikiel i kobalt w zakresie 32 – 38 %, żelazo w 22 %, natomiast sód i potas w roztworze występują poniżej granicy oznaczalności metody analitycznej.
5. Odmywanie wodą wyługowanej frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm powoduje dodatkowe odzyskanie 8,3 % manganu, 6,0 % cynku, 4,99 % miedzi, 3,46 % kobaltu, pozostałe metale wyflukują się poniżej 1 %.
6. Sumarycznie, w wyniku wykonanych zespołu procesów (ługowania/odmywania wodą, kwaśnego ługowania, ponownego odmywania wodą) przeprowadzonych do roztworu z frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm 100 % manganu oraz 86 % cynku, a ponadto 59 % kadmu, 43 % miedzi, 42 % kobaltu, 33 % niklu, 22,5 % żelaza oraz 9 % chromu, a także całość sodu i 85 % potasu (wyłącznie w trakcie wstępnego odmywania).
7. W konsekwencji, w wyniku wykonanych w/w zespołu procesów przetworzeniu ulega 59 % frakcji paramagnetycznej $\varnothing \leq 2$ mm, a po uwzględnieniu proponowanego zawrotu frakcji o ziarnach $\varnothing \geq 2$ mm do frakcji diamagnetycznej, zagospodarowywanych w ten sposób zostaje około 68 % nieprzetwarzanego dotychczas materiału. Pozostałość zawiera 58,5 % frakcji wypalającej się w 600 °C (prawdopodobnie grafit) i może być zagospodarowana w procesach termicznych.

8. Z roztworu po kwaśnym ługowaniu z reduktorem metodą wodorotlenkową całkowicie wydzielany jest cynk oraz mangan (a ponadto 99,6 % miedzi, 99,4 % niklu, pozostałe metale towarzyszące współstrącają się całkowicie). Osady wodorotlenkowe (tlenkowe) mogą być dalej przetwarzane zarówno metodami hydrometalurgicznymi jak i ogniowymi w kierunku rozdzielenia obu metali, mogą być również surowcem do otrzymywania innych preparatów chemicznych (otrzymywanie to może odbywać się również bezpośrednio z roztworów po ługowaniu).
9. Z roztworu po kwaśnym ługowaniu z reduktorem metodą węglanową całkowicie wydzielono mangan, żelazo, kobalt, kadm i chrom, 98 % kobaltu, 95,5 % cynku oraz 85 % miedzi i niklu. Metoda węglanowa może być wykorzystana do otrzymywania ferrytów manganowo-cynkowych.
10. Z otrzymanych roztworów po ługowaniu można otrzymać bezpośrednio ferryty manganowo-cynkowe.

17 Literatura

- 1 Dyrektywa 2006/66/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 6 września 2006 r. w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów oraz uchylająca dyrektywę 91/157/EWG (Dz. Urz. UE L 266)
- 2 Almeida M.F., Xará S.M., Delgado J., Costa C.A., *Characterization of spent AA household alkaline batteries*, Waste Management, **2006**, 26, 446-476
- 3 www.rayovac.com/technical/msds.htm, z dnia 23 kwietnia **2009**, MATERIAL SAFETY DATA SHEET – Alkaline Batteries - “No Mercury” Formula
- 4 Czerwinski A., *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, **2005**
- 5 Bertuol D.A., Bernardes A.M., Tenório J.A.S., *Spent NiMH batteries: Characterization and metal recovery through mechanical processing*, Journal of Power Sources, **2006**, 160, 1465-1470
- 6 Pietrelli L., Bellomo B., Fontana D., Montereali M., *Characterization and leaching of NiCd and NiMH spent batteries for recovery of metals*, Waste Management, **2005**, 25, 221-226
- 7 www.wikipedia.org, z dnia 5 maja **2009**
- 8 www.wme.pwr.wroc.pl, z dnia 5 maja **2009**
- 9 Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i opłacie depozytowej (Dz.U. z 2002 r. Nr 63, poz.639 z późniejszymi zmianami]
- 10 Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (Dz. U. z 2001 r. Nr 39, poz. 251)
- 11 Ustawa z dnia 20 stycznia 2005 r. o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji (Dz. U. z 2005 r. Nr 25, poz. 202 z późniejszymi zmianami)
- 12 Ustawa z dnia 29 lipca 2005 r. o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym (Dz. U. z 2005 r. Nr 180, poz. 1495)
- 13 Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 grudnia 2001r. w sprawie zakresu informacji poddawanych przy rejestracji przez posiadaczy odpadów zwolnionych z obowiązku uzyskiwania zezwoleń oraz sposobu rejestracji (Dz. U. z 2001 r. Nr 152, poz. 1734)
- 14 Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 23 grudnia 2003 r. w sprawie rodzajów odpadów, których zbieranie i transport nie wymaga zezwolenia na prowadzenie działalności (Dz. U. z 2004 r. Nr 16, poz. 155)
- 15 Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. z 2001 r. Nr 16, poz. 1206)
- 16 Ustawa z dnia 24 kwietnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach (Dz. U. z 2009 r. Nr 79, poz. 666)
- 17 www.grs-batterien.de, z dnia 3 maja **2009**
- 18 Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 maja 2005 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu opakowaniowych i użytkowych (Dz. U. 2005 Nr 103 poz. 872)
- 19 Korkozowicz M., *System selektywnego zbierania baterii-warunki osiągnięcia wymagań określonych w Dyrektywie 2006/66/WE*, Seminarium *Selektywna zbiórka baterii i akumulatorów* POLEKO Poznań, 21 listopada **2007**
- 20 Listwan A., Baic I., Łuksa A., *Podstawy gospodarki odpadami niebezpiecznym*, Wydawnictwa Copyright © by Politechnika Radomska, Radom **2007**
- 21 www.reba.com.pl, z dnia 6 maja **2009**
- 22 Korkozowicz M. *Selektywna zbiórka baterii w Polsce – czy konieczne są radykalne zmiany?*, Forum Recyklingu 2008, 28 października **2008**
- 23 Rogulski Z., Czerniawski A., *Used batteries collection and recycling in Poland*, Journal of Power Sources, **2006**, 159, 123-123
- 24 Dolnośląska Fundacja Ekorozwoju, *Baterie, segregacja czy degradacja*, publikacja powstała w ramach programu: *Selektywna zbiórka baterii – wsparcie nowego elementu w gospodarce odpadami*, **2006**
- 25 Tenorio J.A.S., Espinosa D.C.R., *Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries*, Journal of Power Sources. **2002**, 108, 70-73
- 26 www.batrec.ch
- 27 Burri R., Weber A., *The Wimmis Project*, Journal of Power Sources, **1995**, 57, 31-35
- 28 Ammann P., *Economic considerations of battery recycling based on the Recytec process*, Journal of Power Sources **1995**, 57, 41-44
- 29 Espinosa D.C.R., Bernardes A.M., Tenório J.A.S., *An overview on the current processes for the recycling of batteries*, Journal of Power Sources, 2004, 135, 311-319
- 30 www.accurec.de, z dnia 4 maja **2009**
- 31 www.toxco.com, z dnia 4 maja **2009**.

- 32 www.inmetco.com, z dnia 4 maja **2009**
- 33 www.saftbatteries.com, z dnia 4 maja **2009**
- 34 www.snam.com, z dnia 4 maja **2009**
- 35 Fröhlich S., Sewing D., *The BATENUS process for recycling mixed battery waste*, Journal of Power Sources, **1995**, 57, 27-30
- 36 www.imbigs.org.pl, z dnia 4 maja **2009**
- 37 Bernades A.M., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S., *Recycling of batteries: a review of current processes and technologies*, Journal of Power Sources, **2004**, 130, 291-298
- 38 www.patentstorm.us/patets/5407463-fulltext.html
- 39 Espinosa D.C.R., Bernades A.M., Tenório J.A.S., *An overview on the current processes for recycling of batteries*, Journal of Power Sources, **2004**, 135, 311-319
- 40 de Souza C.C.B.M., de Oliveira D.C., Tenório J.A.S., *Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching*, Journal of Power Sources, **2001**, 103, 120-126
- 41 Yunqing L., Guoxi X., *The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn-Mn batteries in HCl*, Journal of Hazardous Materials, **2005**, B127, 244-248
- 42 Freitas M.B.J.G., de Pietre M.K., *Electrochemical recycling of the zinc from spent Zn-MnO₂ batteries*, Journal of Power Sources, **2004**, 128, 343-349
- 43 Salgoda A.L., Veloso A.M.O., Pereira D.D., Gontijo G.S., Salum A., Mansur M.B., *Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272*, Journal of Power Sources, **2003**, 115, 367-373
- 44 de Souza C.C.B.M., Tenório J.A.S., *Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing*, Journal of Power Sources, **2004**, 136, 191-196
- 45 Tacca C.A.A., Duarte M.M.E., *Acid leaching and electrochemical recovery of manganese from spent alkaline batteries*, ENPROMER pp. 1-9, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Village Rio das Pedras, Club Med, Rio de Janeiro, 14th to 18th August, **2005**
- 46 Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O., Wakui Y., Suzuki T.M., Inoue K., *Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries*, Journal of Power Sources, **1999**, 77, 116-122
- 47 Guoxi X., Yunqing L., *Study on preparation of the zinc from spent Zn-MnO₂ batteries*, Materials Letters, **2004**, 58, 1164-1167
- 48 Nan J., Han D., Cui M., Yang M., Pan L., *Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn-Mn ferrite magnetic materials*, Journal of Hazardous Materials, **2006**, B133, 257-261
- 49 www.dke.com.pl, z dnia 7 maja **2009**
- 50 Jaśnikowski A., Marcinkowski T., Marek J., *Odpady baterii i akumulatorów małogabarytowych*, Ekotechnika, **2002**, 4, 44-47
- 51 Jaśnikowski A., Marcinkowski T., *Podstawy prawne i ekonomiczne dla zagospodarowania odpadów baterii i akumulatorów*, Referat Konferencyjny, Techniczne, ekonomiczne i organizacyjne aspekty gospodarki odpadami, V Jubileusz Międzynarodowe Forum Gospodarki, Gniezno-Poznań, 18 -21 maja **2003**
- 52 Ferella F., Michelis J.D., Pagnanelli F., Beolchini F., Furlani G., Navarra M., Veglio F., Toro L. *Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching system*, Acta Metallurgica Slovaca, **2006**, 12, 95-104
- 53 Veloso L.R.S., Rodrigues L.E.O.C., Ferreira D.A., F.S., Mansur M.B., *Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries*, **2005**, Journal of Power Sources, 152, 295-302
- 54 Ferella F., de Michelis I., Veglió F., *Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries*, 2008, Journal of Power Sources, **2008**, 183, 805-811
- 55 Li Y., Xi G., *The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn-Mn in HCl* Journal of hazardous materials, **2005**, 127, 244 - 248
- 56 de Michelis I. Ferella F., Karakaya E. Beolchini F., Veglió F., *Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries*, Journal of Power Sources, **2007**, 172, 975-983
- 57 El-Nadi Y.A., Daoud J.A., Aly H.F., *Leaching and separation of zinc from the Black paste of spent MnO₂ dry cell batteries*, Journal of Hazardous Materials, **2007**, 143, 328-334
- 58 Łętowski F., *Podstawy hydrometalurgii*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, **1975**
- 59 Gilchrist J.D., *Extraction Metallurgy*, Pergamon Press, London, UK, **1989**, 183-185
- 60 Vatisstas N., Bartolozzi M., Arras S., *The dismantling of spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc from the anodic material*, Journal of Power Sources, **2001**, 101, 182-187
- 61 Bartolozzi M., Braccini G., Marconi P.F., *Recovery of zinc and manganese from spent batteries*, Journal of Power Sources, **1994**, 48, 389-392.

- 62 Zhang W., Cheng C.Y., *Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide*, Hydrometallurgy, **2007**, 89, 137-159
- 63 Veglio F., Toro I., *Reductive leaching of a concentrate manganese-dioxide ore in acid-solution – stoichiometry and preliminary kinetic-analysis*, International Journal of Mineral Processing, **1994 a**, 40, 257-272
- 64 Veglio F., Toro I., *Fractional factorial-experiments in the development of manganese-dioxide leaching by sucrose in sulphuric-acid-solutions*, **1994 b**, Hydrometallurgy, 36, 215-230
- 65 Sanigok U., Bayramoglu M., *Bench-scale manganese sulphate production from low-grade pyrolusite ores. Part III.*, Chemica Acta Turcica, **1988**, 16, 9-20
- 66 Ali E.A., Shahin M.A., Ahmed M.S., Ibrahim I.A., *Leaching of low-grade Sinai manganese ore using lactose as a reductant*, Egyptian Journal of Chemistry, **2002**, 45, 359-274
- 67 Ismail A.A., Ali E.A., Ibrahim A., Ahmed M.S., *A comparative study on acid leaching of low grade manganese ore using some industrial wastes as reductants*, Canadian Journal of Chemical Engineering, **2004**, 82, 1296-1300
- 68 Arsent'ev V.A., Yavorskaya G.M., Kovaleva O.V., *Manganese recovery from oxide ores by leaching with acid*, SU Patent No. 1624038, **1991**
- 69 Sahoo R.N., Naik P.K., Das S.C., *Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution*, **2001**, Hydrometallurgy 63, 157-163
- 70 Ziyadanogullarin R., Buyuksahin M., *Recovery of MnSO₄ from low-grade pyrolusite ores, and of MnSO₄ and silver from manganese-silver ores*, Separation Science and Technology, **1995**, 30, 477-486
- 71 Yavorskaya G.M., Arsentev V.A., Kucher V.A., Kovaleva O.V., *Redox leaching of manganese from oxide feed materials*, **1992**, SU Patent No. 1733492
- 72 Jiang T., Yang Y.B., Huang Z.C., Qiu G.Z., *Simultaneous leaching of manganese and silver from manganese-silver ores at room temperature*, Hydrometallurgy, **2003**, 69, 177-186
- 73 Bielański A. *Podstawy chemii nieorganicznej, Część 2*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 1999
- 74 Freitas M.B.J.G., Pegoretti V.C., Pietre M.K., *Recycling manganese from spent Zn-MnO₂ primary batteries*, Journal of Power Sources, **2007**, 164, 947-952
- 75 Guillaume P., Leclerc N., Boulanger C., Lecuire J.M., Lapique F., *Investigation of optimal conditions for zinc electrowinning from aqueous sulphuric acid electrolytes*, Journal Appl Electrochem, **2007**, 37, 1237-1243
- 76 Krupkova D., Polak T., Mucha-Pacholewska M., *Ćwiczenia laboratoryjne i przemysłowe z hydrometalurgii dla studentów wydziału metalurgicznego.*, Politechnika Śląska im. W. Pstowskiego, Gliwice **1987**
- 77 Krupkova D., Toczko B., Tumidajska Z., Baron-Hanke. D., *Ćwiczenia z chemii ogólnej dla studentów inżynierii materiałowej i metalurgii.*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice **2002**
- 78 Praca zbiorowa, *Poradnik galwanotechnika*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa **1985**
- 79 Winiarska K., Praca dyplomowa *Otrzymywanie ferrytów manganowo-cynkowych z drobnej frakcji odpadów bateryjnych*, Politechnika Wroclawska Wydział Chemiczny, promotor dr inż. Zabłocka-Malicka M., Wrocław **2008**
- 80 Jabłoński A., Palewski T., Pawlak L., Walkowiak W., Wróbel B., Ziótek B., Żyrnicki W., *Obliczenia w chemii nieorganicznej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław **1997**
- 81 Rath C., Sahu K.K., Anand S., Date S.K., Mishra N.C., Das R.P. *Preparation and characterization of nanosize Mn-Zn ferrite*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **1999**, 202, 77-84
- 82 Xi G., Yang L., Lu M., *Study on preparation of nanocrystalline ferrites using spent alkaline Zn-Mn batteries*, Materials Letters, 2006, 60, 3582-3585.

