

Barbara MILL

BADANIA LABORATORYJNE TERMICZNEGO UPRZYDATNIANIA ZŁOMU
BATERII CYNKOWO-MANGANOWYCH DO PRZEROBU METALURGICZNEGO

Streszczenie. W artykule przedstawiono koncepcję dwuetapowego przerobu zużytych baterii Zn-Mn oraz wyniki badań laboratoryjnych nad pierwszym etapem przerobu złomu baterii - jego termicznym uprzydatnieniem do procesu metalurgicznego. Określono warunki temperaturowe, w których następuje usunięcie ze wsadu związków rtęci, chloru i związków organicznych.

1. Wstęp

Baterie Zn-Mn są powszechnie stosowanymi źródłami energii elektrycznej, służącymi do zasilania przenośnych odbiorników prądu elektrycznego, takich jak: sprzęt radiofoniczny, kalkulatory, latarki, zabawki itp. Ogniwa te zawierają: 20-25% cynku, 20-25% dwutlenku manganu, 7-9% chlorku amonu, 2,5-5% chlorku cynku, 0,03-0,04% chlorku rtęci, a ponadto grafit, węgiel, sadzę, związki organiczne (asfalt, parafina, tworzywa sztuczne, skrobia, papier) oraz mosiądz, chlorek wapnia. W kraju wytwarza się rocznie ok. 17 tys. ton baterii (ok. 264 mln sztuk).

Dotychczas zużyte baterie traktowane są jako odpad. Tylko niewielka ich część zwracana jest do przerobu w przemyśle cynkowym. Dotyczy to głównie odpadów produkcyjnych. Zużyte baterie wraz z innymi odpadami, trafiają na składowiska komunalne. Taki stan rzeczy należy uznać za wysoce szkodliwy i to z dwóch powodów:

- Jak wynika z przytoczonego składu baterii, zawierają one szkodliwe dla środowiska związki rtęci, chloru, związki organiczne. Te toksyczne związki, w wyniku gromadzenia odpadów na nieprzystosowanych składowiskach, przedostają się do atmosfery, a także infiltrują do wód powierzchniowych i skażają je. Biorąc pod uwagę np. zużycie $HgCl_2$ do produkcji baterii w Polece, można określić, że rocznie środowisko naturalne zatrwane jest ok. 5300 kg $HgCl_2$.
- Drugim powodem uzasadniającym konieczność podjęcia działań w kierunku zbiórki i zagospodarowania zużytych baterii jest zawartość w nich cynku i manganu. Rocznie do produkcji baterii zużywa się około 5000 Mg Zn i około 4000 Mg MnO_2 . Obecnie jedynie niewielka część cynku wraca do obiegu wraz z odpadami produkcyjnymi, a pozostała część cynku i mangan są bezpowrotnie tracone.

Problem przerobu zużytych ogniw galwanicznych nie jest w świecie rozwiązany. W wielu krajach zachodnich (np. w Szwajcarii, RFN) obowiązują jednak przepisy prawne nakazujące zbiórkę i bezpieczne składowanie zużytych baterii, aby wyeliminować toksyczny wpływ ich składników na środowisko naturalne. Uważamy, że w Polsce również powinny powstać tego rodzaju przepisy. Baterie powinny być zbierane i gromadzone w sposób bezpieczny dla środowiska, mimo że obecnie nie dysponuje się technologią ich przerobu spełniającą wymogi ochrony środowiska.

2. Koncepcja przerobu złomu baterii

Kierując się własnościami związków wchodzących w skład baterii, a także opierając się na danych literaturowych [1,2,3] oraz wynikach pracy prowadzonej w IMN Pol.Śl. w 1982 r. [4], wysunięto dwa warianty koncepcji dwuetapowego przerobu tego materiału:

Wariant I na I etapie przewiduje prażenie baterii w temperaturze zapewniającej usunięcie z nich chlorku rtęci, chlorku amonu i związków organicznych, a pozostawienie $ZnCl_2$. Gazy i pyły powstające w tym procesie unieszkodliwia się drogą spalania zawartych w nich związków organicznych, odpylenia oraz oczyszczenia głównie od związków rtęci i chloru.

Na II etapie uzyskana prażonka, zawierająca $ZnCl_2$, wprowadzana byłaby do pieca szybowego ISP, jako dodatek do wsadu. W procesie tym z baterii odzyskiwany byłby cynk, natomiast mangan spełniałby rolę czynnika wiążącego siarkę zawartą we wsadzie do pieca szybowego. Jak wskazuje literatura, obecność pewnej niewielkiej ilości $ZnCl_2$ we wsadzie do pieca szybowego wpływa korzystnie na uzysk cynku w tym procesie.

Wariant II koncepcji przerobu złomu baterii przewiduje na I etapie prażenie w temperaturze zapewniającej usunięcie z nich chlorku rtęci, chlorku amonu, chlorku cynku i związków organicznych. Gazy i pyły powstające w tym procesie unieszkodliwia się drogą spalania zawartych w nich związków organicznych, odpylenia oraz oczyszczenia głównie od związków rtęci i chloru. Na II etapie uzyskana prażonka przerabiana byłaby w piecu obrotowym w temperaturze ok. 1473 K. W procesie tym następowałoby odparowanie cynku metalicznego, który przechodząc do spalin utleniałby się do tlenku cynku i w tej postaci przechodził do układu suchego odpylenia na filtrach tkaninowych. Tlenek ten stanowiłby surowiec do produkcji tlenku cynku spiekanego. Drugi produkt procesu przerobu prażonki - to koncentrat manganowy. Odbierany byłby on u wylotu pieca obrotowego i mógłby zostać wykorzystany np. do oczyszczania elektrolitów cynkowych, do otrzymywania ferromanganu lub też do otrzymywania dwutlenku manganu.

3. Wyniki badań i ich analiza

I etap pracy nad technologią przerobu złomu baterii Zn-Mn objął badania laboratoryjne termicznego uprzydatniania tego złomu do dalszego przerobu metalurgicznego. Uprzydatnienie to ma na celu usunięcie związków rtęci, związków organicznych i chlorków z badanego materiału.

Zakres badań objął:

- badania laboratoryjne prażenia całych baterii w piecu tyglowym, w temperaturach 473-1173 K,
- badania laboratoryjne prażenia rozdrobnionego złomu baterii w piecu tyglowym, w temperaturach 473-1173 K,
- badania laboratoryjne prażenia rozdrobnionego złomu baterii w piecu obrotowym, o współprądowym ruchu wsadu i gazów, w temperaturach 473-1173 K.

Analiza składu baterii Zn-Mn wykazała, że poszczególne ich typy nie różnią się zasadniczo składem jakościowym. Występujące różnice dotyczą głównie udziału poszczególnych składników w bateriach różnych typów.

Badania laboratoryjne postanowiono przeprowadzić stosując jako materiał wyjściowy jeden typ baterii Zn-Mn. Wytypowano baterie 3R12, z tego względu, że jak wynikało z przeprowadzonej analizy bazy surowcowej, baterie te stanowią ok. 50% wszystkich produkowanych baterii i będą przeważały w złomie zużytych ogniw.

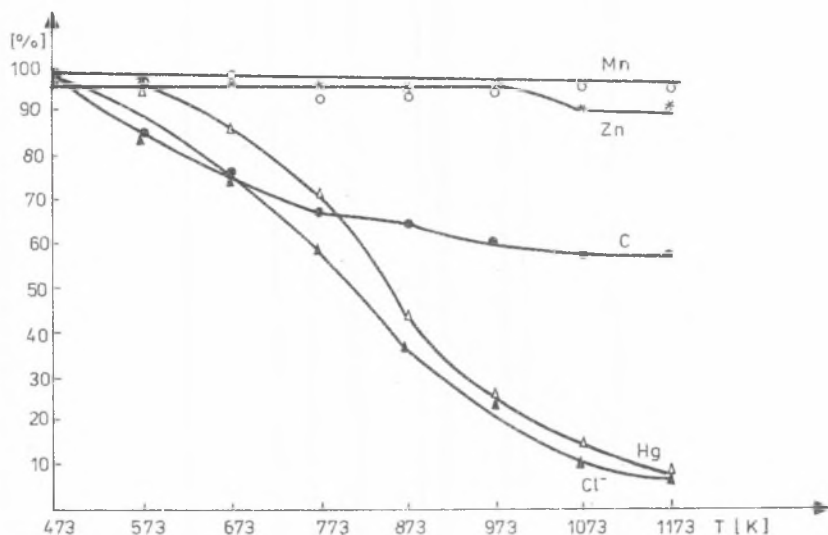
Skala laboratoryjna badań narzucała możliwość stosowania niewielkich próbek materiału poddawanego prażeniu. Prowadzenie badań opartych na jednym typie baterii stwarzało lepsze możliwości przygotowania materiału o uśrednionym składzie.

Uzyskano następujące wyniki badań:

Podczas prażenia całych baterii w piecu tyglowym, w temperaturach 473-1173 K zachodzą następujące procesy (rys. 1):

1. Powyżej temperatury 573 K następuje częściowy rozpad baterii.
2. W przedziale temperatur 573-1173 K odpędzane są ze wsadu związki chloru. Prażonka uzyskana w temperaturze 1173 K zawiera ok. 0,7% Cl^- , co stanowi ok. 8% chloru obecnego w bateriach.
3. W temperaturze 1073 K ze wsadu odpędzany jest ZnCl_2 .
4. W przedziale temperatur 673-1173 K odpędzane są ze wsadu związki rtęci. Prażonka uzyskana w temperaturze 1173 K zawiera 0,0038% Hg, co stanowi ok. 9% Hg pochodzącej z baterii.
5. W przedziale temperatur 573-1073 K ubywa z baterii węgiel. Powyżej temperatury 1073 K bilansowa ilość węgla w prażonce pozostaje stała - ok. 58% węgla zawartego w bateriach. Z optycznej oceny prażonki wynika, że jest to węgiel pochodzący z elektrod węglowych, grafitu i sadzy. Stanowi on ok. 13% masy prażonki.

6. Mangan zawarty w bateriach pozostaje w prażonce, niezależnie od temperatury prażenia.



ZAWARTOŚĆ ANALIZOWANYCH PIERWIĄTKÓW WE WSADZIE
I W PRAŻONCE DLA TEMPERATURY 1173 K

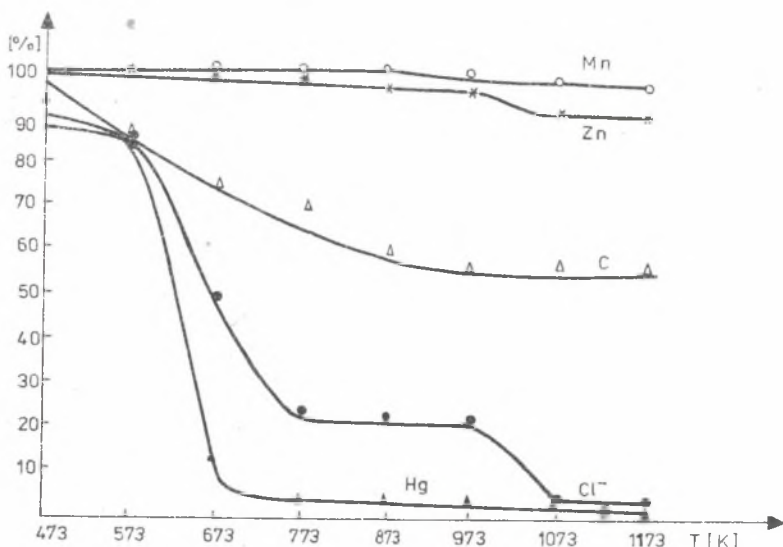
wsad	prażonka 1173 K
Zn - 25.65%	35.84%
Mn - 14.36%	20.87%
Hg - 0.0273%	0.0038%
Cl ⁻ - 5.75%	0.71%
C - 15.18%	13.47%

Rys. 1. Udział poszczególnych pierwiastków w prażonce otrzymanej w piecu tyglowym (wsad nierozdrobniony) w zależności od temperatury prażenia

Fig. 1. Fraction of particular elements in roasting product from crucible furnace (integrated batch) depending on roasting temperature

Prażenie rozdrobnionego złomu baterii 3R12 w piecu tyglowym w temperaturach 473-1173 K dało następujące wyniki (rys. 2):

1. W przedziale temperatur 473-1073 K ze wsadu odpędzane są związki chloru. Biorąc pod uwagę skład baterii, można przypuszczać, że do temperatury 773 K odpędzany jest salmiak i HgCl_2 . W temperaturze 1073 i 1173 K usuwany jest ze wsadu ZnCl_2 , na co dowodem jest obniżenie się bilansowej zawartości chloru w prażonce z 20% w temperaturze 973 K do ok. 1% w temperaturach 1073 i 1173 K. Potwierdzeniem tego wniosku jest obniżenie się bilansowej zawartości Zn w prażonce o ok. 4%.



ZAWARTOŚĆ ANALIZOWANYCH PIERWIĄTKÓW WE WSADZIE
I W PRAŻONKACH DLA TEMPERATUR 873 K I 1173 K

wsad	prażonka 873K	prażonka 1073 K
Zn - 25.65%	35.15%	35.80%
Mn - 14.36%	20.67%	21.86%
Hg - 0.0273%	0.0002%	0.0002%
Cl ⁻ - 5.75%	1.78%	0.09%
C - 15.18%	12.59%	13.13%

Rys. 2. Udział poszczególnych pierwiastków w prażonce otrzymanej w piecu tyglowym (wsad rozdrobiony) w zależności od temperatury prażenia

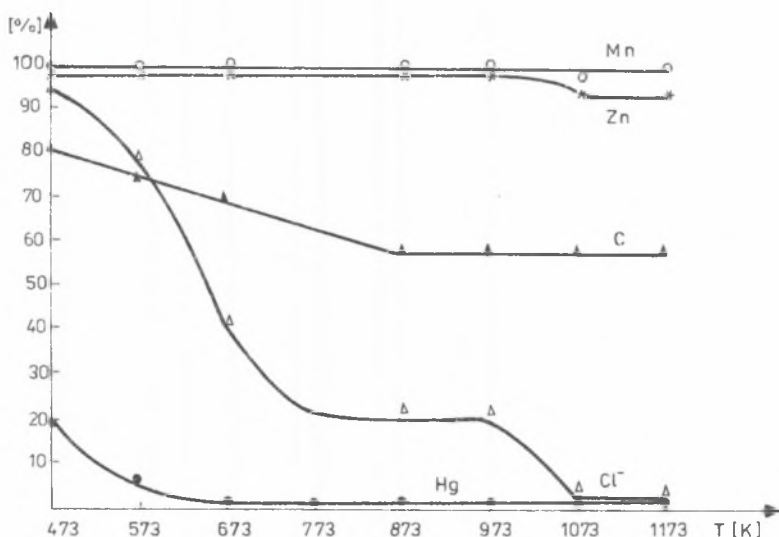
Fig. 2. Fraction of particular elements in roasting product from crucible furnace (disintegrated batch) depending on roasting temperature

2. W przedziale temperatur 573 - 773 K ubywa z prażonki związków rtęci. W temperaturze 773 K w prażonce pozostaje ok. 1% Hg zawartej w bateriach, stanowiąc $4 \cdot 10^{-4}$ % masy prażonki.

3. W przedziale temperatur 573 - 873 K ubywa z prażonych baterii węgiel. Od temperatury 973 K bilansowa ilość węgla w prażonce jest stała - 56% i stanowi 12-14% masy prażonki. Analiza zawartości substancji smolistych w prażonce (0,68%) i w pyłach (43,5%) uzyskanych w temperaturze 873 K potwierdziła, że prażenie baterii w tej temperaturze prowadzi do uzyskania prażonki praktycznie wolnej od szkodliwych dla środowiska substancji smolistych. W warunkach prowadzenia badań część substancji smolistych zatrzymywana jest w pyłach i w roztworze płuczki, gdyż nie mają one warunków na spalenie się.

4. Mangan zawarty w bateriach pozostaje w prażonce, niezależnie od temperatury prażenia.

Badania nad prażeniem rozdrobnionego złomu baterii w laboratoryjnym piecu obrotowym, w temperaturach 473 - 1173 K dały następujące wyniki (rys. 3):



ZAWARTOŚĆ ANALIZOWANYCH PIERWIASTKÓW WE WSADZIE I W PRAŻONKACH DLA TEMPERATUR 873 K I 1073 K

wsad	prażonka 873 K	prażonka 1073 K
Zn - 25.65%	44.15%	45.21%
Mn - 14.36%	24.66%	26.16%
Hg - 0.0273%	0.0002%	0.0002%
Cl ⁻ - 5.75%	2.15%	0.07%
C - 15.18%	15.29%	16.48%

Rys. 3. Udział poszczególnych pierwiastków w prażonce otrzymanej w piecu obrotowym (wsad rozdrobniony) w zależności od temperatury prażenia
Fig. 3. Fraction of particular elements in roasting product from rotary klin (disintegrated batch) depending on roasting temperature

1. W przedziale temperatur 473 - 1073 K odpędzane są ze wsadu związki chloru. Do temperatury 773 K usuwany jest salmiak i HgCl_2 , natomiast w temperaturze 1073 K następuje odpędzenie ZnCl_2 . (Wraz z podwyższeniem temperatury prażenia z 973 do 1073 K ubywa bilansowo ok. 4% Zn z prażonki). Prażonka uzyskana w temperaturze 1073 K zawiera 0,07% Cl^- , co stanowi 0,6% Cl^- wprowadzonego ze wsadem.

2. Do temperatury 673 K następuje odpędzenie 99% Hg ze wsadu. Prażonka uzyskana w tej temperaturze zawiera $4 \cdot 10^{-4}\%$ Hg.

3. Do temperatury 873 K ubywa z prażonych baterii węgiel. Poczynając od temperatury 873 K, bilansowa ilość węgla w prażonce pozostaje stała (ok. 57% węgla zawartego w bateriach) i stanowi ok. 16% masy prażonki.

Analiza substancji smolistych w prażonce - 0,41% i pyłach - 5,25%, otrzymanych w temperaturze 873 K wykazała, że do temperatury 873 K usuwane są ze wsadu związki organiczne. Związki te przechodzą do fazy gazowej. Należy więc stworzyć warunki do spalania par substancji smolistych. Warunki te to: możliwie długi kontakt gazów z wysoką temperaturą, utleniająca atmosfera pieca, kontakt gazów z płomieniem palnika, ewentualnie - komora dopalania gazów opuszczających piec. Warunki takie spełni będąca w trakcie budowy instalacja badawcza.

4. Mangan zawarty w bateriach pozostaje w prażonce, niezależnie od temperatury prażenia.

4. Wnioski

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki badań, można wyciągnąć następujące wnioski odnośnie do sposobu prowadzenia procesu przygotowania złomu baterii Zn-Mn do przerobu metalurgicznego:

1. Korzystne jest wstępne rozdrobnienie materiału. Prażenie baterii nierozdrobnionych ogranicza możliwość odpędzenia z nich związków chloru, rtęci i substancji smolistych. Procesy te zachodzą w wyższych temperaturach i z mniejszą wydajnością, niż w przypadku baterii rozdrobnionych.

2. Przez prażenie rozdrobnionego złomu baterii w piecu obrotowym, możliwe jest:

- usunięcie ze wsadu związków organicznych,
- usunięcie ze wsadu związków chloru,
- usunięcie ze wsadu związków rtęci.

3. Proces prażenia rozdrobnionego złomu baterii można prowadzić według jednego z dwóch wariantów. Wybór wariantu zależy od wyboru procesu metalurgicznego, w którym uprzydatniony złom będzie przerabiany.

Wariant I - w przypadku gdy dalszy przerób będzie polegał na kierowaniu uprzydatnionego materiału do procesu ISP.

Prażenie złomu baterii w piecu obrotowym, w temperaturze ok. 873 K. W procesie tym uzyska się:

- odpędzenie ze wsadu związków organicznych do zawartości ok. 0,41%,
- odpędzenie ze wsadu związków rtęci do poziomu ok. $2 \cdot 10^{-4}\%$,
- odpędzenie ze wsadu związków chloru, poza $ZnCl_2$ i $CaCl_2$.

Wariant II - w przypadku gdy dalszy przerób będzie polegał na kierowaniu uprzydatnionego materiału do procesu przewalowego i uzyskaniu z niego koncentratu Zn i koncentratu Mn.

Prażenie złomu baterii w temperaturze 1073 K, w piecu obrotowym.

W procesie tym uzyska się:

- odpędzenie ze wsadu związków organicznych, do zawartości poniżej 0,41%,
- odpędzenie ze wsadu związków chloru, łącznie z $ZnCl_2$, do poziomu 0,07%.

4. Uzyskane wyniki badań wskazują, że koncepcja uprzydatniania złomu baterii Zn-Mn do przerobu metalurgicznego, drogą ich prażenia w piecu obrotowym, w wytypowanych warunkach temperaturowych, prowadzi do uzyskania prażonki wolnej od toksycznych dla środowiska składników.

LITERATURA

- [1] Gemert van W.J.Th., Kolster B.H.: Onderzoek naar verwerking van gebruikte batterijen. Technische Hogeschool Twente. Materiał niepublikowany.
- [2] Clean Japan Center: Mercury and other Metals from Used Dry Battery Cells Recycling Demonstration Plant. Feb. 1987. Materiał niepublikowany.
- [3] Hanulik J.: Verfahren zur Rezyklierung von Batterien, bestückten Printplatten und elektronischen Bauelementen. Zgłoszenie patentowe Nr 04960/86-O, z dnia 12.12.1986. Szwajcaria.
- [4] Przerób zużytych ogniw galwanicznych. Sprawozdanie IMN Politechniki Śląskiej, Katowice 1982.

Recenzent: Doc. dr inż. Aleksander Bogacz

Wpłynęło do Redakcji 27.02.1988 r.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ЛОМА ИЗНОШЕННЫХ ЦИНКОВО-МАГАНЦЕВЫХ БАТАРЕЙ К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Р е з ю м е

В статье представлена концепция двухэтапной переработки изношенных батарей Zn-Mn, а также результаты лабораторных исследований первого этапа переработки — термической подготовки лома к металлургическому процессу. Определены температурные условия, обеспечивающие извлечение из шихты ртутных соединений, хлоридов и органических соединений.

LABORATORY STUDIES ON THERMAL PER-PROCESSING
OF ZINC-MANGANIC BATTERY SCRAP FOR
METALLURGICAL PROCESS

S u m m a r y

The paper presents a conception of two-stage processing of used Zn-Mn batteries. The results of laboratory test on the first stage of battery scrap processing, i.e. the thermal per-processing are discussed. The temperature conditions in which the removal of mercury, chlorine and organic compounds follows have been determined.