

METODY PRZEROBU STRUMIENIA ZUŻYTYCH BATERII CYNKOWO-WĘGLOWYCH (Zn-C) i CYNKOWO-MANGANOWYCH (Zn-Mn)

Ćwiczenie A

Analiza ilościowo-jakościowa strumienia zużytych baterii małogabarytowych gromadzonych w punktach selektywnej zbiórki.

Ćwiczenie B

Mechaniczna obróbka strumienia zużytych baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i/lub cynkowo-manganowych (Zn-Mn) z wydzieleniem elementów budowy.

Ćwiczenie C

Odmywanie/kwaśne ługowanie wodą/kwasami mineralnymi alkaliów i/lub metali z „czarnej masy” bateryjnej powstałej po mechanicznej obróbce strumienia zużytych baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i/lub cynkowo-manganowych (Zn-Mn). Odzysk cynku (Zn) i manganu (Mn) z roztworów po kwaśnym ługowaniu metodą współstrącania.

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

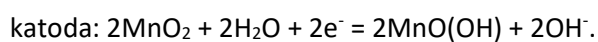
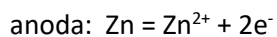
Aktualnie na polskim rynku 62,5 % wszystkich baterii i akumulatorów to baterie cynkowo-węglowe (Zn-C) oraz alkaliczne baterie cynkowo – manganowe (Zn-Mn). Powyższe dane stanowią ciekawy kontrast z sytuacją w pozostałych krajach Unii Europejskiej, zwłaszcza w Niemczech, Holandii, Belgii czy Danii, gdzie w sprzedaży dominują w 75 % trwalsze i mniej kłopotliwe dla środowiska baterie akumulatorowe. Wynika to nie tylko z niższej ceny baterii cynkowo-węglowych, ale również ze względnie niskiej świadomości społecznej, bowiem zaoszczędzenie na niskiej cenie jest pozorne. Tańsze i przestarzałe technologicznie baterie cynkowo-węglowe mają ograniczoną pojemność (trzeba wymieniać je znacznie częściej), a ponadto stanowią duże zagrożenie dla sprzętu elektronicznego ze względu na możliwość „wylewania się” agresywnego elektrolitu [1-4].

1.1. Charakterystyka baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i cynkowo-manganowych (Zn-Mn)

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

Do ogniw pierwszego rodzaju zaliczamy przede wszystkim najbardziej popularne dzisiaj baterie cynkowo-węglowe i cynkowo-manganowe (alkaliczne). 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 XIX w. 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(IV) i sproszkowanego grafitu, a elektrodą ujemną (anodą) kubeczek cynkowy, służący jednocześnie jako pojemnik. Elektrolit stanowi wodny roztwór skrobi nasycony chlorkiem amonu i chlorkiem cynku, 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). Materiałem katodowym jest uzyskiwany w procesach

elektrochemicznych ditlenek manganu, zmieszany z węglem (grafitem lub sadzą). Ogniwo zamknięte jest w stalowym pojemniku, pełniącym jednocześnie rolę katodowego kolektora prądu. Elektrolitem jest stężony roztwór wodorotlenku potasu, 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 w szerokim zakresie temperatur, w których ogniwa te mogą być stosowane. Dla ogniw cynkowo-manganowych zaproponować można następujące reakcje elektrodowe:



1.2. Przetwarzanie odpadów baterii

Obecnie na rynkach światowych można spotkać technologie przeróbki zużytych baterii oparte na metodach separacyjnych (mechanicznych), pirometalurgicznych oraz hydrometalurgicznych [2].

Metody separacyjne stosowane są najczęściej wobec baterii dużych (typu przemysłowego) oraz jako operacja wstępna w większości technologii przerobczych. Polegają na mechanicznym rozluźnieniu struktury (korpusu) baterii i rozdzielaniu komponentów o charakterystycznych właściwościach fizycznych (gęstość, rozmiar, właściwości magnetyczne). Te czynności są zwykle proste i tańsze od innych procesów, i choćby z tego względu są stosowane do przygotowania strumienia materiałowego do dalszej chemicznej przeróbki.

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 gromadzących 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. Podział ten ma charakter umowny i nie jest odpowiedni dla ścisłych rozważań chemicznych lub technologicznych. Zaletą metod pirometalurgicznych jest możliwość poddania recyklingowi różnego rodzaju ogniw, w tym także zawierających zróżnicowane materiały organiczne.

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 powstające odpady są bardziej uciążliwe. Zaletą procesów hydrometalurgicznych jest również to, że w większości przypadków umożliwiają przeróbkę mieszaniny różnych typów baterii jednocześnie.

W Polsce nie istnieje firma, która posiadałaby opracowaną pełną technologię przeróbki strumienia zużytych baterii. Dotychczas najczęściej wykorzystywane techniki przeróbki tego typu odpadu mają charakter likwidacyjny, eliminujący uciążliwy odpad i wprowadzający jego składniki do głównego procesu pirometalurgicznego, bez zasadniczej zmiany właściwości faz w nim występujących. Zestawienie firm specjalizujących się w przetwarzaniu odpadów różnego rodzaju chemicznych źródeł zawiera tabela 1 [5].

Tabela 1. Technologie recyklingu baterii w Polsce, za pracą [5].

Firma	Technologia/Proces	Typy przerabianych ogniw	Produkty
Spółka BatEko Polkowice	mechaniczny proces recyklingu	Zn-C, Zn-MnO ₂	- frakcja ferromagnetyczna (metalowe obudowy, kolektory +/-)
Recupyl Polska Sp. z o.o. Gorzów Wielkopolski	mechaniczny proces recyklingu	Zn-C, Zn-MnO ₂ , Zn-Air	- frakcja diamagnetyczna (przekładki i/lub obudowy z tworzyw sztucznych i papieru) - frakcja paramagnetyczna (kolektory grafitowe, anody cynkowe, masa katodowa)
Baterpol S.A Katowice	pirometalurgiczny	akumulatory ołowiowe	- stopy ołowiu - stały siarczan(VI) sodu - polipropylen
Orzeł Biały S.A. Piekary Śląskie	pirometalurgiczny	akumulatorów ołowiowych	- stopy ołowiu - granulat polipropylenu
ZM Silesia S.A. Oława	pirometalurgiczny	Ni-Cd	- metaliczny Cd - żelazostopy zawierające nikiel

Z tego powodu w kilku krajowych ośrodkach naukowych trwają badania nad stworzeniem kompletnej technologii piro- i/lub hydrometalurgicznej przeróbki strumienia zużytych baterii, ze szczególnym uwzględnieniem strumienia zużytych baterii cynkowo węglowych i cynkowo-manganowych.

2. CZĘŚĆ BADAWCZA

2.1. ĆWICZENIE A

Analiza ilościowo-jakościowa strumienia zużytych baterii małogabarytowych gromadzonych w punktach selektywnej zbiórki.

Cel ćwiczenia

Określenie składu ilościowo-jakościowego strumienia zużytych baterii małogabarytowych gromadzonych w punktach zbiórki.

Wykonanie ćwiczenia

W pierwszej kolejności należy zważyć strumień zużytych baterii małogabarytowych otrzymany do rozsortowania.

Następnie wykonać analizę jakościowo-ilościową na poszczególne typy/rodzaje zgodnie z kryteriami:

- ze względu na materiał elektrodowy i elektrolit użyty do produkcji i kształt

Zgodnie z wytycznymi Międzynarodowej Komisji Elektrycznej (International Electrochemical Commission, IEC - www.iec.ch), oznaczenia na bateriach należy odczytywać w następujący sposób:

- **pierwsza litera** - technologia wykonania:

(brak) – ogniwo cynkowo-grafitowe

(anoda: cynk; elektrolit: chlorek amonu lub chlorek cynku; katoda: tlenek manganu(IV)/grafit)

A – ogniwo cynkowo-powietrzne

(anoda: cynk; elektrolit: chlorek amonu lub cynku; katoda: tlen / węgiel)

B – ogniwo litowo-węglowe

(anoda: lit; elektrolit organiczny; katoda: monofluorek węgla); 3 V; ogniwa tego rodzaju używane są zamiennie z ogniwami litowo-manganowymi

C – ogniwo litowo-manganowe

(anoda: lit; elektrolit organiczny; katoda: tlenek manganu(IV)); 3 V

E – ogniwo litowo-tionylowe

(anoda: lit; elektrolit niewodny nieorganiczny; katoda: chlorek tionylu)

F – (oznaczenie nieujęte w normie) ogniwo litowo-żelazowe

H – (oznaczenie nieujęte w normie) ogniwo niklowo-metalowo-wodorkowe ładowalne (akumulator Ni-MH); 1,2 V

K – (oznaczenie nieujęte w normie) ogniwo niklowo-kadmowe ładowalne (akumulator Ni-Cd); 1,2 V

L – ogniwo alkaliczno-braunsztynowe
(anoda: cynk; elektrolit: wodorotlenek metalu alkalicznego; katoda: tlenek manganu(IV))

M – dawniej: ogniwo rtęciowe
(anoda: cynk; elektrolit: wodorotlenek metalu alkalicznego; katoda: tlenek rtęci(II)) obecnie: ogniwo litowe ładowalne

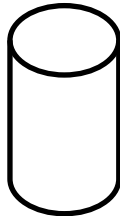
P – ogniwo alkaliczno-powietrzne
(anoda: cynk; elektrolit: wodorotlenek metalu alkalicznego; katoda: tlen/węgiel); napięcie nominalne 1,4 V

S – ogniwo srebrowo-cynkowe (anoda: cynk; elektrolit: wodorotlenek potasu; katoda: tlenek srebra(I) lub tlenek srebra(II))

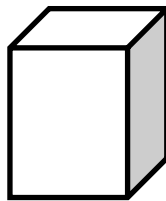
Z – ogniwo niklowo-manganowe (Ni-Mn)

- o **druga litera** - kształt ogniwa

CYLINDRYCZNE (**R** – round) - R06, R03, R0, R6, R10, R12, R20, R40, R44 itp.



PŁYTKOWE (**F** - flat) - F15, F16, F22, F25, F50, F90 itp.



PRYZMATYCZNE (PROSTOKĄTNE) (**S** – square) - S4, S6, S8, S10 itp.



- o **liczba** – numer katalogowy;

- ze względu na rozmiar (mm)

bateria **AAA** (42,9 x 9,9)

bateria **AA** (47,8 x 13,5)

bateria **D** (57,2 x 31,8)

bateria **O** (3,3 x 11,4) .

Po wykonaniu sortowania ręcznego strumienia zużytych baterii poszczególne grupy baterii należy zważyć.

Przykłady:



Obliczenia

Uzyskane wyniki mas poszczególnych rodzajów/typów zużytych baterii małowabarytowych należy wyrazić poprzez ich procentowy udział w całej masie sortowanych zużytych źródeł energii - wyniki umieścić w **Karcie pracy A**.

Sprawozdanie

Wyniki uzyskane w toku zajęć laboratoryjnych należy przedyskutować z *Raportem o funkcjonowaniu gospodarki baterii i akumulatorami oraz zużytymi bateriami i zużytymi akumulatorami za rok 2015* publikowanym przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (źródło: <http://www.gios.gov.pl/pl/dla-obywateli/raporty-publicacje-opracowania>)

Wnioski końcowe sprawozdania powinny zawierać kompleksową propozycję sposobu sortowania zużytych chemicznych źródeł energii. Zaproponowane rozwiązanie powinno opierać się na obecnie dostępnych/stosowanych technologiach oraz wnioskach własnych autorów badań.

ĆWICZENIE A

KARTA PRACY A:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.
- 6.

MASA STRUMIENIA BADANYCH BATERII g

SEGREGACJA BATERII

Lp.	Rodzaj/Typ baterii	Ilość, sztuki	masa, g	% wag.

2.2. ĆWICZENIE B

Mechaniczna obróbka strumienia zużytych baterii małogabarytowych cynkowo-węglowych (Zn-C) i/lub cynkowo-manganowych (Zn-Mn) z wydzieleniem elementów budowy.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest ustalenie morfologicznego składu ilościowo-jakościowego zużytej baterii małogabarytowej Zn-C i/lub Zn-Mn oraz przygotowanie materiału badawczego („czarnej masy” bateryjnej) do dalszych badań odmywania/kwaśnego ługowania wodą/kwasami mineralnymi.

Wykonanie ćwiczenia

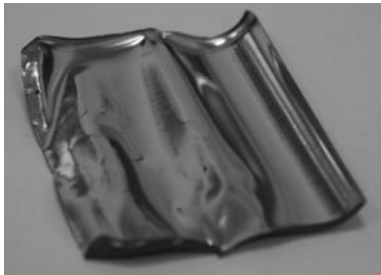
Zadanie_1. W pierwszej kolejności badaną użytą baterię małogabarytową Zn-C lub Zn-Mn należy zważyć - wyniki umieścić w **Karcie pracy B**. Następnie badany odpad należy poddać obróbce mechanicznej - rozdzieleniu na poszczególne elementy budowy. **Bateria Zn-C:** kolektor metalowy +/- (F_1), kolektor grafitowy (F_2), obudowa stalowa lub z tworzywa sztucznego (F_3a, F_3b), masa katodowa (F_4), anoda cynkowa (F_5), separator z tworzywa sztucznego (F_6), separator papierowy (F_7).



F_1. Kolektor metalowy +/- baterii Zn-C.



F_2. Kolektor grafitowy baterii Zn-C.



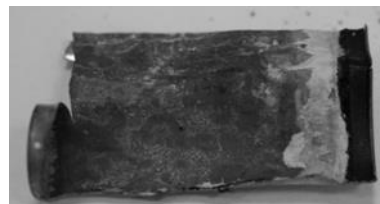
F_3a. Obudowa stalowa baterii Zn-C.



F_3b. Obudowa z tworzywa sztucznego baterii Zn-C.



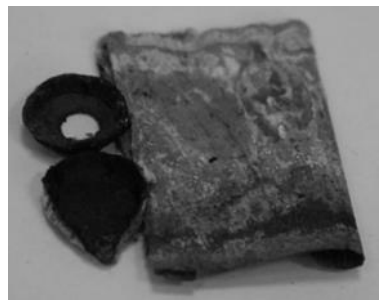
F_4. Masa katodowa baterii Zn-C.



F_5. Anoda cynkowa baterii Zn-C.



F_ 6. Separator z tworzywa sztucznego baterii Zn-C.



F_ 7. Separator papierowy baterii Zn-C.

W następnym kroku w celu wyznaczenia masowych udziałów należy zważyć poszczególne elementy budowy baterii również z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku – wyniki umieścić w **Karcie pracy B**.

Obliczenia zadanie 1

Uzyskane wyniki mas poszczególnych elementów budowy zużytej baterii Zn-C lub Zn-Mn należy wyrazić poprzez ich procentowy udział w masie badanej baterii - wyniki umieścić w **Karcie pracy B**.

Zadanie 2. Przygotowanie „czarnej masy” bateryjnej. Ze względu na niejednorodność materiału uzyskiwanego po mechanicznej obróbce baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i cynkowo-manganowych (Zn-Mn) w warunkach przemysłowych – Fotografia 1, badany materiał należy poddać homogenizacji oraz dotkowemu frakcjonowaniu.



F_1. Materiału uzyskiwanego po mechanicznej obróbce baterii Zn-C i cynkowo-manganowych Zn-Mn w warunkach przemysłowych lub laboratoryjnych.

Homogenizację materiału badanego polega na rozbiciu dużych mas katodowych przy użyciu narzędzi laboratoryjnych.

Po wykonaniu homogenizacji „czarnej masy” bateryjnej należy odważyć 50,0 g materiału badawczego do pojemników roboczych.

Sprawozdanie

Wnioski końcowe sprawozdania powinny zawierać kompleksową propozycję sposobu obróbki mechanicznej zużytych chemicznych źródeł energii. Zaproponowane rozwiązanie powinno opierać się na obecnie dostępnych/stosowanych technologiach oraz wnioskach własnych autorów badań.

ĆWICZENIE B

KARTA PRACY B:

1.

2.

PEŁNA NAZWA BADANEJ BATERII		
RODZAJ		
TYP		
inne cechy		
MASA CAŁEJ BATERII, g	-----, -----	
ELEMENTY BATERII	g	% wagowy
kolektory metalowe +/-	-----, -----	-----, -----
kolektor grafitowy	-----, -----	-----, -----
obudowa stalowa	-----, -----	-----, -----
obudowa z tworzywa sztucznego	-----, -----	-----, -----
masa katodowa	-----, -----	-----, -----
anoda cynkowa	-----, -----	-----, -----
separator z tworzywa sztucznego	-----, -----	-----, -----
separator papierowy	-----, -----	-----, -----
Σ		

2.3 . ĆWICZENIE C

Odmywanie/kwaśne ługowanie wodą/kwasami mineralnymi alkaliów i/lub metali z „czarnej masy” bateryjnej powstałej po mechanicznej obróbce strumienia zużytych baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i/lub cynkowo-manganowych (Zn-Mn). Odzysk cynku (Zn) i manganu (Mn) z roztworów po kwaśnym ługowaniu metodą współstrącania.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia odmywanie/kwaśne ługowanie wodą/kwasami mineralnymi sodu (K), potasu (Na), jonów amonowych (NH_4^+) oraz jonów chlorkowych (Cl^-)/metali cynku (Zn) i manganu (Mn) z materiału powstałego uzyskiwanego po mechanicznej obróbce baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i cynkowo-manganowych (Zn-Mn) w warunkach przemysłowych lub laboratoryjnych oraz odzysk w/w metali z roztworów po kwaśnym ługowaniu metodą współstrącania.

Wykonanie ćwiczenia

➤ Wymywanie wodą alkaliów z „czarnej masy” bateryjnej

Zadanie_1.

Próbę wymywania wodą należy wykonać naważając około 50 g badanego materiału do butelki o pojemności 1000 cm³, dodając 500 cm³ wody destylowanej, a następnie prowadzić proces przy umiarkowanie łagodnym, ciągłym mieszaniu za pomocą wytrząsarki (500 obr/min) bez ogrzewania przez 30 minut. Po zakończeniu odmywania zmierzyć temperaturę roztworu procesowego. Uzyskaną mieszaninę sączyć pod zmniejszonym ciśnieniem w celu oddzielenia stałej pozostałości.

Uzyskany stały materiał po wymywaniu wodą przenieść ilościowo do krystalizatora, wysuszyć w temperaturze 105°C przez 24 godziny a następnie zważyć.

Objętość roztworu powstałego po ługowaniu/wymywaniu zmierzyć cylindrem miarowy.

Zadanie_2.

Roztwór

W roztworze należy oznaczyć zawartość metali: **potas (K) i sól (Na)** – metodą emisyjnej płomieniowej lub metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej, **iony amonowe (NH_4^+)** - metodą destylacji z parą wodną, **iony chlorkowe (Cl^-)** - metodą Mohra, **pH** oraz **przewodnictwo**.

- **Oznaczenie jonów amonowych (NH_4^+) metodą destylacji z parą wodną**

Etap_1. Do próbówki destylowanej o pojemności 200 ml dodać 50 ml próby (ewentualnie zrobić rozcieńczenie). Do odbieralnika (kolbka stożkowa o pojemności 250 ml) dodać 20 ml 0,1M HCl i 10 kropli czerwieni metylowej. W aparacie destylacyjnym zamontować próbówkę destylacyjną z próbą oraz odbieralnik. Na aparacie ustawić dozowanie 35 % NaOH w pozycji 4 (odpowiada to 40 ml), dozowanie H₂O destylowanej w pozycji 0, czas trwania destylacji w pozycji 4 (co odpowiada 4 minutom). Nacisnąć przycisk READY STARY. Rozpoczyna się destylacja. Po zakończeniu destylacji odłączyć próbówkę destylacyjną oraz odbieralnik. Umyć aparat, po przez podłączenie pustej próbówki destylacyjnej i kolbki stożkowej do aparatu. Ustawić dozowanie H₂O destylowanej w pozycji 9,35 % NaOH w pozycji 0, czas destylacji w pozycji 4. Rozpocząć destylację.

Etap_2. Miareczkowanie uzyskanej próby. W tym celu należy uzupełnić biuretę roztworem NaOH 0,1M i rozpocząć miareczkowanie do uzyskania koloru w kolbce stożkowej fosiowego koloru. Z biurety nie powinno zejść więcej niż 20 ml NaOH 0,1 M. W razie konieczności powtórzyć analizę z mniejszej ilości próby.

- **Oznaczenie jonów chlorkowych (Cl⁻) metodą Mohra**

Do kolby stożkowej o pojemności 300 cm³ odmierzyć 100 ml (cylindrem miarowym) badanego roztworu. Następnie dodać 1 cm³ roztworu chromianu potasu (K₂CrO₄) i miareczkować roztworem azotanu srebra (AgNO₃) do zmiany zabarwienia na żółtobrunatne.

- **Oznaczenie pH i przewodnictwa**

Do zlewki o pojemności 100 ml wlać około 50 cm³ badanego roztworu i przy użyciu pH-metru oraz konduktometru zmierzyć w nim odczyn i przewodnictwo.

Obliczenia

Roztwór

- **Jony chlorkowe (Cl⁻)**

Zawartość jonów chlorkowych w badanym roztworze obliczyć według wzoru:

$$C = \frac{(a-0,3)*1000}{V} \text{ [mg/dm}^3\text{]}$$

w którym:

a – ilość mianowanego roztworu azotanu srebra w cm³

V – objętość badanego roztworu użyta do oznaczenia w cm³

0,3 – ilość mianowanego roztworu azotanu srebra zużyta na wytworzenie chromianu srebra (Ag₂CrO₄) w objętości 100 cm³ wody destylowanej w cm³.

Zawartość jonów chlorkowych w badanym roztworze wyrazić w **mg na kg badanego odpadu**.

- **Jony amonowe (NH₄⁺)**

Zawartość amoniaku w badanym roztworze obliczyć stosując zależność 1ml HCL 0,1M odpowiada 1,4 mg N_{NH₄⁺}.

Zawartość jonów amonowych w badanym roztworze wyrazić w **mg na kg badanego odpadu**.

- **pH i przewodnictwo**

Na podstawie wyniku pH określić odczyn (**zasadowy, alkaliczny, obojętny**) oraz obliczyć stężenie jonów wodorowych (H⁺) w **mol/dm³** i **mg/dm³** w badanym roztworze.

Przewodnictwo wyrazić w jednostkach **μS** i **mS**.

- **Metale sód (Na) i potas (K)**

Wyniki zawartości sodu (Na) i potasu (K) dostarczone z Certyfikowanego Laboratorium Analitycznego wyrazić w **mg na kg badanego odpadu**.

Materiał po ługowaniu/odmywaniu

Na podstawie wag „czarnej masy bateryjnej” przed procesem ługowania/wymywania i po jednostkowym procesie należy wyznaczyć ubytek masy i wyrazić go w g i %.

- **Kwaśne ługowanie metali cynku (Zn) i manganu (Mn) z „czarnej masy” bateryjnej powstałej po mechanicznej obróbce strumienia zużytych baterii małowabarytowych cynkowo-węglowych (Zn-C) i/lub cynkowo-manganowych (Zn-Mn).**

Zadanie_1. Próbę kwaśnego ługowania z wykorzystaniem kwasów mineralnych należy wykonać nadążając około 50 g badanego materiału do zlewki o pojemności około 500 cm³, dodając 150 cm³ 2 M kwasu siarkowego(VI) (H₂SO₄), a następnie prowadzić proces przy umiarkowanie łagodnym, ciągłym mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego (100 - 500 obr/min) bez ogrzewania przez 15/30/45 minut pod dygestorium. Po zakończeniu ługowania zmierzyć temperaturę roztworu procesowego. Uzyskaną mieszaninę sączyć pod zmniejszonym ciśnieniem w celu oddzielenia stałej pozostałości.

Objętość roztworu powstałego po ługowaniu zmierzyć cylindrem miarowy.

W roztworze należy zmierzyć **pH** oraz **przewodnictwo**.

- **Współstrącanie metali cynku (Zn) i manganu (Mn) z roztworów po kwaśnym ługowaniu „czarnej masy” bateryjnej powstałej po mechanicznej obróbce strumienia zużytych baterii małowabarytowych cynkowo-węglowych (Zn-C) i/lub cynkowo-manganowych (Zn-Mn).**

Zadanie_2. 50 cm³ roztworu uzyskanego po ługowaniu „czarnej masy” bateryjnej kwasami mineralnymi wlać do zlewki o pojemności około 500 cm³ i prowadzić proces współstrącania metali z wykorzystaniem 5 M wodorotlenku sodu (NaOH) na mieszadle magnetycznym (100 obr/min) bez grzania do momentu uzyskania pH = 8,0. Po zakończeniu współstrącania układ należy przesączyć w celu oddzielenia wodorotlenków metali.

Uzyskany osad należy przenieść ilościowo do krystalizatora, wysuszyć w temperaturze 105°C przez 24 godziny a następnie zważyć.

Obliczenia

Należy wykonać pełen bilans masowy wykonanych eksperymentów.

Sprawozdanie

Wnioski końcowe sprawozdania powinny zawierać kompleksową propozycję sposobu hydrometalurgicznej przeróbki zużytych chemicznych źródeł energii. Zaproponowane rozwiązanie powinno opierać się na obecnie dostępnych/stosowanych technologiach oraz wnioskach własnych autorów badań.

3. SPRAWOZDANIE KOŃCOWE

Sprawozdanie końcowe powinno zostać zawarte na **pięciu stronach A4 drukowanych dwustronnie (plus karty pracy A i B)**. Powinno zawierać krótki wstęp teoretyczny, krytyczną analizę wyników oraz **samodzielne** wnioski z uzyskanych badań. Dodatkowo należy przygotować kompleksową propozycję sposobu hydrometalurgicznej przeróbki zużytych chemicznych źródeł energii (schemat z bilansem masowym odpady/produkty). Zaproponowane rozwiązanie powinno opierać się na obecnie dostępnych/stosowanych technologiach oraz wnioskach własnych autorów badań.

4. BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Czerwiński, *Akumulatory, baterie, ogniwa*. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności WKŁ, 2005
- [2] A. Sobianowska-Turek, W. Szczepaniak, M. Zabłocka-Malicka, *Electrochemical evaluation of manganese reducers - recovery of Mn from Zn-Mn and Zn-C battery waste*. Journal of Power Sources. 2014, vol. 270, s. 668-674.
- [3] A. Sobianowska-Turek, W. Szczepaniak, T. Marcinkowski, D. Zamorska-Wojdyła, *Zawartość rtęci i kadmu w strumieniu zużytych baterii cynkowo-węglowych typ R6, standard AA*. Proceedings of ECOpole. 2013, vol. 7, nr 1, s. 405-412.
- [4] A. Sobianowska-Turek, W. Szczepaniak, P. Maciejewski, M. Gawlik-Kobylińska, *Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn-MnO₂ and Zn-C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use oxalic acid*. Journal of Power Sources. 2016, vol. 325, s. 220-228.
- [5] Agnieszka Sobianowska-Turek, Stefania Wasiewska, Weronika Wierzbicka, *Przerób zużytych baterii litowo-jonowych (Li-jon) w Polsce*. Przemysł Chemiczny. 2016, 95/9, s. 1815-1821.