



## **Středoškolská technika 2016**

**Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT**

### **Problematika zpracování použitých baterií hydrometalurgickými postupy a s tím související čištění odpadních vod**

**Matyáš Jelínek**

První soukromé jazykové gymnázium Hradec Králové

Brandlova 875, Hradec Králové

**Problematika zpracování použitých baterií  
hydrometalurgickými postupy a s tím související čišění  
odpadních vod**

**The issue of processing used batteries in  
hydrometallurgical processes related to wastewater  
treatment**

**Autor:** Matyáš Jelínek

**Škola:** První soukromé jazykové gymnázium  
v Hradci Králové

**Kraj:** Králové hradecký kraj

**Vedoucí práce:** RNDr. Linda Schmutzerová, Ph.D.

**Konzultant:** doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.

Pracovník fakulty chemicko-technologické univerzity Pardubice

**Hradec Králové 2016**

## **Prohlášení**

*Prohlašuji, že jsem svou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v seznamu vloženém v práci.*

*Nemám závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.*

*V Hradci Králové dne.....podpis: .....*

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval všem, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. Ze všeho nejvíce pak mému konzultantovi doc. Ing. Tomáši Weidlichovi, Ph.D. z katedry chemicko-technologické Univerzity Pardubice za jeho ochotu a skvělou spolupráci při tvorbě mé práce. Velké poděkování také patří mým rodičům za jejich každodenní podporu a mé konzultantce a vedoucí práce RNDr. Lindě Schmutzerové, Ph.D., a Mgr. Kláře Rybenské za pomoc s formální stránkou práce.

V Hradci Králové dne 12. 2. 2016

Matyáš Jelínek

## **Anotace**

JELÍNEK, M. Problematika zpracování použitých baterií hydrometalurgickými postupy a s tím související čištění odpadních vod. Hradec Králové, 2015. Vedoucí práce RNDr. Linda Schmutzerová, Ph.D.

Práce se zabývá problematikou recyklace tužkových baterií, konkrétně rozpuštěním tužkových baterií Bateria ULTRA prima RO3 – AAA – 1,5V – Bateria Slaný v roztocích  $\text{CuCl}_2$  a  $\text{CuSO}_4$  takzvaným procesem cementace a následnou analýzou kovů vylouhovaných do roztoků chloridu měďnatého a síranu měďnatého pomocí ICP-OES analýzy.

**Klíčová slova:** recyklace, baterie,  $\text{CuCl}_2$ , cementace, odpadní vody

## **Anotation**

JELÍNEK, M. The issue of processing used batteries in hydrometallurgical processes related to wastewater treatment. Hradec Králové, 2015. Supervisor RNDr. Linda Schmutzerová, Ph.D.

In my work I deal with recycling methods of batteries. In the practical part, I specifically solve dissolution AA Battery Bateria ULTRA prima RO3 – AAA – 1,5V – Bateria Slaný in solutions of  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{CuSO}_4$  with process called cementation and subsequent analysis of metals dissolved in that solution of copper chloride and copper sulfate using ICP-OES analysis.

**Key words:** recycling, battery,  $\text{CuCl}_2$ , cementing, wastewater

# Obsah

Poděkování.....	7
Anotace .....	8
Anotation .....	9
Obsah .....	10
Úvod.....	9
1 Teoretická část.....	10
1.2 Charakteristika Zn/MnO <sub>2</sub> a zinko-chloridových baterií.....	10
1.3 Recyklační procesy .....	12
1.3.1 Fyzikální procesy .....	12
1.3.2 Pyrometalurgické procesy .....	13
1.3.3 Hydrometalurgické procesy .....	13
1.3.3.1 Loužení elektrodové hmoty .....	14
1.3.3.2 Příklady rafinačních postupů .....	14
1.3.4 Příklady hydrometalurgických technologií .....	15
1.4 Recyklace Zn/MnO <sub>2</sub> baterií v České republice.....	15
2 Praktická část .....	17
2.1 První experiment 2112015MJ.....	17
Provedení procesu rozpouštění Zn/C baterie .....	17
2.2 Druhý experiment 16112015MJ .....	19
Ověření možnosti dosažení rovnovážné koncentrace zinečnatých iontů v loužícím roztoku CuCl <sub>2</sub> .....	19
2.3 Třetí experiment 16112015MJ2.....	20
Kvantitativní rozpouštění zinku ze zinkouhlíkové baterie použité v experimentu číslo 1 (2112015MJ).....	20
2.4 Čtvrtý experiment 9122015MJ1 .....	22

2.5	Pátý experiment 9122015MJ2 .....	23
	Srážení uhličitanu zinečnatého $ZnCO_3$ z loužícího roztoku .....	23
2.6	Šestý experiment 14122015MJ1 .....	25
	Pokus o dosažení rovnováhy zinku a mědi s použitím procesu cementace.....	25
2.7	Sedmý experiment 14122015MJ2 .....	26
	Pokus o odstranění zbytků měďnatých solí z loužícího roztoku 16112015MJ1 .....	26
2.8	Osmý experiment 14122015MJ3 .....	27
	Příprava vzorku $ZnCO_3$ na analýzu .....	27
	Diskuse.....	29
	Závěr .....	30
	Seznam použité literatury .....	31
	Seznam obrázků.....	32
	Seznam tabulek .....	33



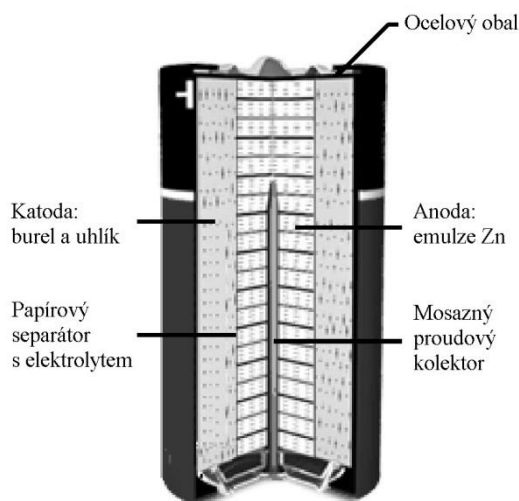
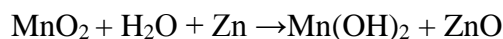
# Úvod

V posledních desetiletích v důsledku rozvoje a rozšíření přenosné spotřební elektroniky došlo k prudkému nárůstu spotřeby primárních baterií. Již v roce 2009 bylo na evropský trh k prodeji dodáno přes  $5 \cdot 10^9$  ks přenosných baterií. Největší hmotnostní podíl primárních baterií připadal (z 94 %) na Zn/MnO<sub>2</sub> baterie, z čehož bylo 20% zinko-chloridových a 74% alkalických. S nárůstem spotřeby primárních Zn/MnO<sub>2</sub> baterií stoupá i velké množství odpadních baterií, které končí na skládkách nebezpečných odpadů v důsledku zvýšeného obsahu neželezných kovů a ve vodě rozpustných chloridů. Na druhé straně odpadní baterie představují významný zdroj kovů, zejména Zn, Fe a Mn. Proto je mnohem výhodnější, jak z úspory primárních surovinových zdrojů, tak hlediska ochrany životního prostředí zajistit účinný sběr odpadních baterií a tyto recyklovat. V Evropě bylo za rok 2009 recyklováno přibližně  $2,9 \cdot 10^4$  t odpadních primárních baterií, z nichž  $2,6 \cdot 10^4$  t představovaly zinko-chloridové baterie a alkalické. Z hlediska recyklace je zpracování vypotřebované elektrodové hmoty technologicky nejnáročnější, tato hmota tvoří přibližně 60-70 % celkové hmotnosti Zn/MnO<sub>2</sub> baterií. V důsledku snahy o zlepšení životního prostředí a využití sekundárních zdrojů surovin byly vyhláškou Evropského parlamentu a rady 2006/66/ES určeny závazné limity pro recyklaci a sběr odpadních baterií (Formánek, Jandová 2012).

# 1 Teoretická část

## 1.2 Charakteristika Zn/MnO<sub>2</sub> a zinko-chloridových baterií

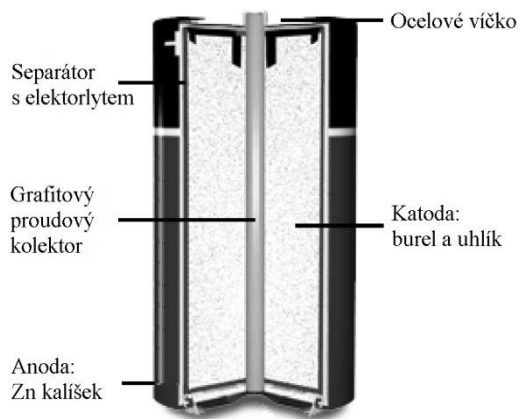
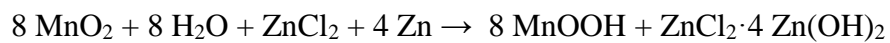
Primární baterie Zn/MnO<sub>2</sub> se podle obsahu reagujících prvků, složení elektrolytu, elektrochemických vlastností a vnitřního uspořádání dělí na alkalické a zinkochloridové baterie. V ocelovém obalu alkalické baterie, který je kladným pólem, se nachází elektroda tvořená směsí burelu a uhlíku. Uvnitř je vložena emulze práškového zinku, která tvoří zápornou elektrodu oddělenou papírovým separátorem od kladné elektrody. Papírový separátor je nasycen roztokem KOH. Do emulze zinku je vložen mosazný proudový kolektor. Alkalickou baterii popisuje obr. 1. Elektrochemický děj probíhající v zapojeném článku lze popsat souhrnnou reakcí:



Obrázek 1 Schéma alkalické Zn/MnO<sub>2</sub> baterie (Formánek, Jandová 2012)

U zinko-chloridové baterie je záporná elektroda tvořena zinkovým kalíškem, do kterého je zalisována kladná elektroda z uhlíkové a burelové směsi. Elektrody jsou odděleny papírovým separátorem, který je nasycen elektrolytem. Elektrolytem je roztok ZnCl<sub>2</sub> nebo NH<sub>4</sub>Cl. Do katodové hmoty je vložena grafitová tyčinka, která plní funkci proudového kolektoru. Zinko-chloridovou baterii popisuje obr. 2 (Formánek, Jandová 2012).

V důsledku elektrochemického děje probíhajícího v zinko-chloridové baterii, popsaného touto reakcí, musí tento typ baterií obsahovat více H<sub>2</sub>O než alkalické baterie:



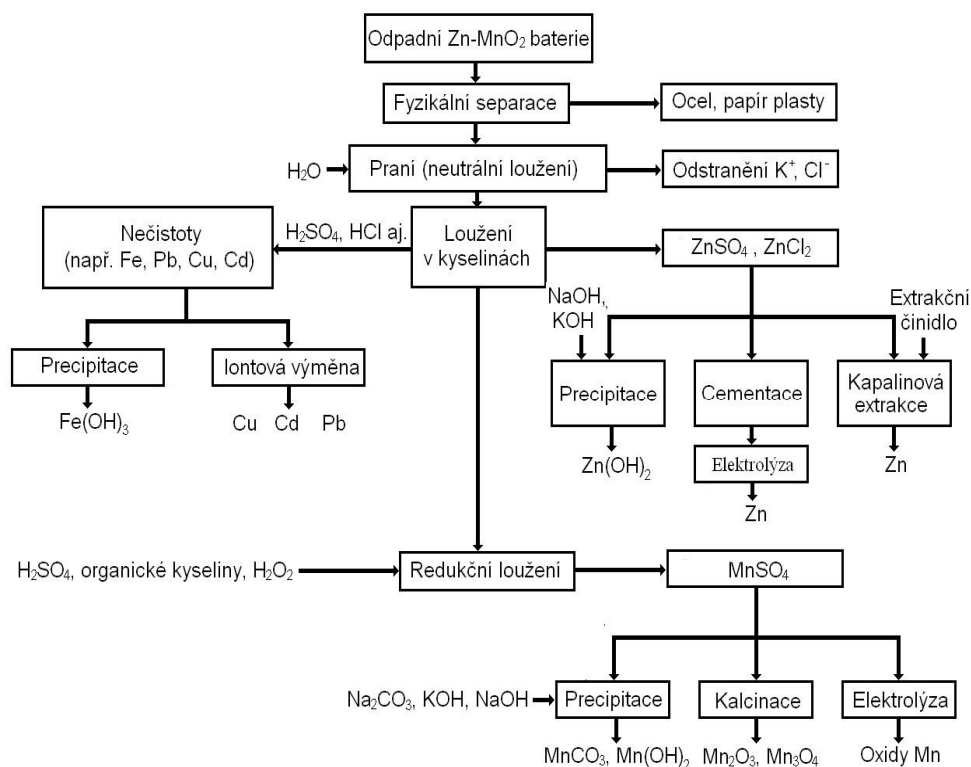
Obrázek 2 Schéma zinko-chloridové baterie (Formánek, Jandová 2012)

## **1.3 Recyklační procesy**

V posledních dvaceti letech v důsledku zavádění nových zákonů týkajících se uprav způsobů nakládání s odpady, především ve státech Evropské unie, dochází k velkému rozvoji technologií na zpracování odpadních baterií. Pro zpracování primárních Zn/MnO<sub>2</sub> baterií byla vyvinuta řada recyklačních technologií, které vycházejí z pyrometalurgických a hydrometalurgických postupů výroby jejich základních složek. Pyrometalurgické postupy probíhají za vysokých teplot a většinou bez předchozích mechanických úprav baterií. Podstatou hydrometalurgických postupů je loužení jemnozrnné elektrodové hmoty po předchozím fyzikálním oddělení ostatních složek zpracovávaných baterií. Pyrometalurgické postupy se hojně využívají zejména v zemích s rozvinutou výrobou neželezných kovů z primárních surovin, což není případ České republiky (Formánek, Jandová 2012).

### **1.3.1 Fyzikální procesy**

Fyzikální procesy zahrnují třídění baterií, magnetickou separaci, drcení, mletí a oddělení velikostních frakcí. Při třídění jsou ručně oddělovány Zn/MnO<sub>2</sub> baterie od baterií odlišného složení, v některých případech se rozdělují od sebe alkalické a zinkochloridové baterie. Během fyzikálního zpracování baterií se účinně oddělí kovové části, papír a plasty tvořící obal baterie od elektrodové hmoty. Posledním krokem procesu je mletí elektrodové hmoty, kterým se dosahuje zvětšení reakčního povrchu pro zvýšení účinnosti následného hydrometalurgického zpracování (Formánek, Jandová 2012).



Obrázek 3 Obecné schéma hydrometalurgického zpracování Zn/MnO<sub>2</sub> baterií podle práce (Formánek, Jandová 2012)

### 1.3.2 Pyrometalurgické procesy

Podstatou většiny pyrometalurgických postupů recyklace Zn/MnO<sub>2</sub> baterií je redukční tavení nebo pražení, kterými se převede zinek do plynné fáze, kde se oxiduje kouřovými plyny a zachytává se ve formě úletů. Získaný ZnO lze použít na přípravu roztoků pro elektrolytickou výrobu Zn. Typickým příkladem tohoto postupu jsou dva nejrozšířenější způsoby zpracování: technologie REDUX a technologie VALDI (Formánek, Jandová 2012).

### 1.3.3 Hydrometalurgické procesy

Přednostními vlastnostmi hydrometalurgických postupů zpracování Zn/MnO<sub>2</sub> baterií ve srovnání s pyrometalurgickými postupy jsou nižší finanční a energetické náklady, menší množství produkovaných odpadů a možnost dokonalejší separace jednotlivých složek baterií, včetně zpětného získávání Zn a Mn v kovové formě nebo ve formě jejich sloučenin. Jednotlivé hydrometalurgické technologie se od sebe odlišují použitými fyzikálními postupy, použitými metodami rafinace vzniklých výluhů, volbou podmínek loužení oddělené elektrodové hmoty a finálními postupy oddělení Zn a Mn nebo jejich

sloučenin. Obecné schéma zahrnující jednotlivé používané procesy pro zpětné získávání Zn a Mn je znázorněno na obr. 3. (Formánek, Jandová 2012).

### 1.3.3.1 Loužení elektrodové hmoty

Loužení elektrodové hmoty probíhá vždy zpravidla dvoustupňově, takzvaně neutrálním a kyselým, výjimečně alkalickým loužením. Při neutrálním loužení je loužicím činidlem voda. Cílem je odstranění rozpustných chloridů a hydroxidů. Kyselé loužení probíhá téměř vždy v roztocích  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Cílem je převedení veškerého zinku do výluhu a částečného nebo v případě redukčního loužení úplného vyloužení Mn z elektrodové hmoty. Výhodou alkalického loužení je především selektivní převedení zinku do výluhu, zatímco veškerý Mn a nečistoty zůstanou v nerozpustném zbytku louhu. Rozpouštění Zn probíhá podle rovnice:  $\text{ZnO} + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nevýhodou tohoto postupu je poměrně nižší účinnost extrakce Zn a nutnost loužení za zvýšených teplot s použitím koncentrovaných louhů (Formánek, Jandová 2012).

### 1.3.3.2 Příklady rafinačních postupů

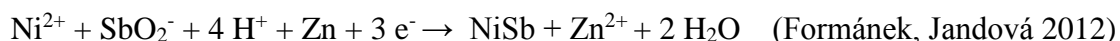
#### Hydrolytické srážení

Tento typ rafinačního postupu je založen na odlišné stabilitě sraženin hydroxidů v závislosti na pH roztoku. Hydrolytické srážení železa je popsáno touto reakční rovnicí:  $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$ . Tímto postupem lze z výluhů po procesu kyselého loužení elektrodové hmoty již za normální teploty účinně odstranit Fe(III) změnou pH na hodnotu 5 bez toho, aby došlo ke ztrátám Zn. Protože  $\text{Fe}^{2+}$  ionty hydrolyzují při vyšším pH než  $\text{Zn}^{2+}$  ionty, je potřebné docílit oxidace veškerého železa do oxidačního stavu III, například přidáním  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### Cementační srážení

Cementační srážení slouží k odstranění kovů ušlechtlejších než Zn z loužicího roztoku. V případě výluhů z elektrodové hmoty se jedná především o Cu, Cd a Ni. Jako cementační činidlo se používá práškový Zn. Účinnost a kinetika procesu cementace se zvyšuje s rostoucí teplotou a vyžaduje pH roztoku v rozmezí 4 až 5. Průběh reakce je popsán obecnou rovnicí:  $\text{Zn} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me} + \text{Zn}^{2+}$ . Cementace Cu je poměrně snadná vzhledem k vysokému rozdílu standardních redukčních potenciálů obou kovů Cu a Zn (1,10 V). Pro

zvýšení účinnosti cementace u méně ušlechtilého Ni a Cd, rozdíl standardních redukčních potenciálů je vzhledem k Zn 0,51 V pro Ni a 0,36 V pro Cd, je nutný přídavek aktivátoru. Jako aktivační činidlo se převážně používá Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který oba kovy váže do intermetalických sloučenin o vyšším standardním redukčním potenciálu. Mechanismus aktivované cementace je pro Ni popsán v následující reakční rovnici:



### 1.3.4 Příklady hydrometalurgických technologií

Podrobný přehled publikovaných hydrometalurgických postupů je uveden v práci, kde jsou citovány i následující patentované technologie. Německá technologie BATENUS zpracovávající všechny typy baterií využívá loužení v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a elektrochemických membránových technik. Zinek je získáván víceetapňovou extrakcí. Švýcarská technologie RECYCTEC je založena na redukčním loužení odpadů obsahujících Zn a Mn v HBF<sub>4</sub> s následnou elektrolytickou výrobou Zn a MnO<sub>2</sub>. V dále uváděných technologiích jsou Zn/MnO<sub>2</sub> baterie zpracovány odděleně. Belgická technologie REVABAT/REVATECH je založena na redukčním loužení v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po hydrolytickém vysrážení Fe, odstranění Cu, Cd cementací a Ni chemickým srážením se získá roztok ZnSO<sub>4</sub> a MnSO<sub>4</sub>. Konečným produktem jsou oxidy nebo další sloučeniny Zn a Mn. Podstatou francouzské technologie RECUPYL je loužení elektrodové hmoty v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a rafinace výluhu chemickým srážením. Konečným produktem jsou oxidy nebo soli Zn a Mn. Základem technologie uváděné v US patentu No. 5,411,643 je oxidační loužení elektrodové hmoty v HClO<sub>3</sub>, při kterém dochází k oxidaci Mn na Mn (IV). Vzniklý MnO<sub>2</sub> zůstává v nerozpustném zbytku, zatímco Zn přechází do výluhu (Formánek, Jandová 2012).

## 1.4 Recyklace Zn/MnO<sub>2</sub> baterií v České republice

V České republice bylo za rok 2010 uvedeno na trh více než 3.10<sup>3</sup> t různých baterií a akumulátorů, z nichž bylo 1,0.10<sup>3</sup> t primárních alkalicko-manganových a 1,1.10<sup>3</sup> t zinko-chloridových baterií. Zpětný odběr použitých přenosných baterií a akumulátorů v ČR zajišťuje firma ECOBAT. Jedná se o neziskovou organizaci financovanou z příspěvků výrobců a dovozců baterií do České republiky. Sebrané baterie a akumulátory jsou tříděny na mechanické lince v bývalé huti Koněv na Kladně provozované společností SKS

Kladno. Sítováním a tříděním na pásu se ze sebrané směsi oddělí knoflíkové a primární lithiové baterie, dále Li-iontové, NiCd a směs alkalických a zinko-chloridových baterií, které není možné současnou technologií na lince dělit.

Recyklaci použitých zinko-chloridových a alkalických baterií zajišťuje společnost Kovohutě Příbram, nástupnická a.s. Používaná technologie, která byla vyvinuta ve spolupráci s Ústavem kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT Praha v rámci projektu MPO FIIM5/143 „Výzkum a vývoj průmyslové technologie využití kyseliny sírové k získání zinku z nebezpečných odpadů“, zahrnuje fyzikální zpracování baterií a hydrometalurgickou recyklaci elektrodové hmoty. V první fázi procesu se na lince po rozdrcení a rozemletí baterií oddělí plastové, papírové a kovové součásti a rozemletá elektrodová hmota. Následně oddělená elektrodová hmota se louží v odpadní kyselině sírové z vypotřebovaných olověných akumulátorů. Ze síranových zinkových výluhů se kombinací srážecích postupů jako je hydrolytické, cementační nebo oxidační srážení odstraní nečistoty. Z rafinovaného výluhu se zpětně získává Zn ve formě uhličitanu, který je vhodným meziproduktem pro elektrolytickou výrobu Zn. Nerozpustné zbytky a rafinační produkty obsahující Mn jsou využitelné v technologiích provozovaných Kovohutěmi Příbram, nástupnická a.s.

Poloprovozní linka na hydrometalurgickou recyklaci odpadní elektrodové hmoty ze směsných Zn/MnO<sub>2</sub> baterií byla sestavena na základě podrobného studia průběhu loužení elektrodové hmoty, rafinace výluhů a uhličitanového srážení Zn (Formánek, Jandová 2012).



## 2 Praktická část

V praktické části práce jsme se zaměřili na hydrometalurgickou metodu recyklace tužkových zinko-uhlíkových baterií od výrobce Bateria Slaný a na konkrétní typ Bateria ULTRA prima RO3 – AAA – 1,5V. V úvodních třech experimentech jsme prováděli proces cementace baterií v roztoku  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a v následujícím čtvrtém experimentu jsme vyzkoušeli cementaci baterií v roztoku  $\text{CuSO}_4$ , což také dopadlo úspěšně. V dalších experimentech jsme pracovali se vzorky z úvodních experimentů a pokoušeli jsme se vyluhovat z baterií co nejvíce kovů, stanovit téměř nulový obsah měďnatých solí v roztoku 16112015MJ1 za použití jednoho gramu práškového zinku, dosažení rovnovážného poměru obou kovů, tudíž zinku a mědi, a přípravě odfiltrovaných zbytků  $\text{ZnCO}_3$  z předchozího experimentu k ICP-OES analýze na přítomnost mědi a zinku.

Cílem těchto osmi experimentů bylo ověřit funkčnost procesu recyklace baterií za pomoci hydrometalurgického procesu cementace, který se v České republice téměř nepoužívá, a přitom je nízkonákladový, šetrný k životnímu prostředí, pomocí tohoto procesu se dají separovat všechny složky baterie a následně recyklovat a z loužicích roztoků zpětně získat kovy.

### 2.1 První experiment 2112015MJ

#### Provedení procesu rozpouštění Zn/C baterie

1. Zvážili jsme si zinko-uhlíkovou baterii (7,75g) Bateria ULTRA prima RO3 – AAA – 1,5V – Bateria Slaný
2. Baterii jsme vložili do Erlenmeyerovy baňky opatřené elektromagnetickým mícháním s 200 ml 0,1mol  $\ominus$   $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 50 ml roztoku jsme nechali jako kontrolní vzorek.
  - 2.1. Příprava zásobního 0,1M  $\ominus$   $\text{CuCl}_2$ : V odměrné baňce o objemu 250 ml jsme rozpustili 4,25 g (molární hmotnosti 170,48 g/mol)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dihydrátu chloridu měďnatého v demineralizované vodě a vzniklý roztok jsme doplnili po rysku.
3. Erlenmeyerovu baňku s baterií a 0,1mol  $\ominus$   $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  jsme opatřili zpětným vzdušným chladičem s nasazenou absorpční trubicí plněnou granulovaným uhlím a

nechali 2 hodiny ve vodní lázni o teplotě 90°C za stálého elektromagnetického míchání reagovat.

3.1.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Princip procesu rozpouštění zinku ze zinko-uhlíkových baterií.

Proces tzv. cementace:  $\text{Zn}^0 + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Cu}^0$  Při rozpouštění zinkové elektrody dochází k vylučování práškové kovové mědi z reakční směsi. Cílem je v připraveném vodném roztoku  $\text{CuCl}_2$  rozpustit veškerý zinek z zinko-uhlíkové baterie.

4. Následně jsme roztok s baterií přefiltrovali přes filtrační papír (na filtrační papír jsme přelévali obsah erlenmeyerovy baňky přes skleněnou nálevku tak, aby baterie nebo míchadélko nepropadlo a neporušilo filtrační papír.
5. Reakční baňku jsme několikrát vypláchli s použitím destilované vody tak, aby došlo ke kvantitativnímu spláchnutí mědi z loužených baterií i z reakční baňky.
6. Pokaždé jsme suspenzi přefiltrovali přes stejný filtrační papír.
7. Baterii jsme překryli filtračním papírem tak, aby nedošlo k rozfoukání zbytkové mědi po celé sušárně, a nechali usušit v horkovzdušné sušárně při teplotě 120 °C
8. Následně jsme porovnali hmotnost baterie před vložením do 0,1 M roztoku  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  viz bod 2 a po procesu cementace (6,06 g) - rozdíl činil 1,69g
9. Dali jsme vzorek  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o objemu 50ml pod označením 2112015 a vzorek následně vzniklého  $\text{CuCl}_2 + \text{ZnCl}_2$  o objemu 200ml označený jako MJ2112015 k ICP-OES analýze na přítomnost mědi a zinku.

Tabulka 1 výsledky ICP-OES analýzy vzorku MJ2112015 po cementaci baterie -  $\text{CuCl}_2 + \text{ZnCl}_2$  a 2112015 kontrolního vzorku- 0,1M  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( Jelínek 2015)

vzorek	Cu [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]	Zn [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]
MJ2112015	4875	1766
2112015	6089	2,114

10. V 200 ml roztoku MJ2112015 se po cementaci baterie rozpustilo 0,353 g zinku a 0,975 g mědi.

11. Souhrn experimentu: V tomto úvodním experimentu jsme odzkoušeli základní hydrometalurgický proces recyklace zinko-uhlíkové baterie v loužícím roztoku chloridu měďnatého. Podařilo se nám částečně rozpustit (recyklovat) jednu baterii a následně pomocí výsledku ICP-OES analýzy na přítomnost mědi a zinku určit jejich obsah ve vzniklém roztoku  $\text{CuCl}_2 + \text{ZnCl}_2$  po dvouhodinovém loužení baterie.

## 2.2 Druhý experiment 16112015MJ

### Ověření možnosti dosažení rovnovážné koncentrace zinečnatých iontů v loužícím roztoku $\text{CuCl}_2$

1. Připravili jsme si 4 stejné AAA baterie (28,60 g), jako v experimentu MJ2112015 (Bateria ULTRA prima RO3 – AAA – 1,5V – Bateria Slaný)
2. Baterie jsme vložili do Erlenmeyerovy baňky opatřené elektromagnetickým mícháním s 100 ml demineralizované vody a 100 ml již jednou použitého roztoku  $\text{CuCl}_2 + \text{ZnCl}_2$  z experimentu MJ2112015
3. Erlenmeyerovu baňku s baterií a roztokem (viz bod 1) jsme opatřili zpětným vzdušným chladičem s nasazenou absorpční trubicí plněnou granulovaným uhlím a vložili na 3 hodiny do vodní lázně za stálého elektromagnetického míchání při stálé teplotě 80°C.
4. Následně jsme z roztoku s bateriemi odfiltrovali vyloučenou měď na Büchnerově nálevce tak, že jsme nesmíchali měď s nerozpuštěnými bateriemi nebo míchadélkem (na filtrační papír jsme přelávali přes skleněnou nálevku s otvorem dostatečně malým, aby baterie nepropadly na filtrační papír)
5. Vzniklé filtráty jsme zvážili (190,83 g) a určili jejich objem (192 ml).
6. Filtráty jsme slili do zábrusové kádinky a pod označením 16112015MJ1eluat dali k ICP-OES analýze.
7. Zbytek mědi usazené v baňce jsme vypláchli na Büchnerovu nálevku s použitím destilované vody tak, aby došlo ke kvantitativnímu spláchnutí mědi z loužených baterií i z reakční baňky.
8. Vzniklý proplach filtrátů jsme zvážili (261,22 g) a určili objem (257 ml).
9. Filtráty jsme slili do uzavíratelné kádinky a pod označením 16112015MJ1proplach dali k ICP-OES analýze.
10. Práškovou měď spolu s nerozpuštěným podílem zinkouhlíkových baterií jsme zakryli filtračním papírem tak, aby nedošlo k rozptýlení sušených materiálů proudem horkého vzduchu do prostoru sušárny, a vložili na hodinu do horkovzdušné sušárny při teplotě 120°C.

11. Porovnali jsme váhu 4 AAA baterií před vložením do roztoku z experimentu MJ2112015 a po procesu cementace. Hmotnost po cementaci byla 24,21 g – rozdíl hmotností činil 4,39 g
12. Následně jsme zvážili i hmotnost práškové mědi (1,02 g)
13. V 192 ml roztoku (16112015MJ1) se po cementaci baterií rozpustilo 0,4397 g zinku a 0,0008586 g mědi.

Tabulka 2 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 16112015MJ1 (Jelínek 2015)

Vzorek	Cu [mg.l <sup>-1</sup> ]	Zn [mg.l <sup>-1</sup> ]
16112015MJ1	4,472	2290

14. Souhrn experimentu: V tomto experimentu jsme se pokusili o dosažení rovnovážné koncentrace zinečnatých iontů v loužicím roztoku  $\text{CuCl}_2 + \text{ZnCl}_2$  z experimentu MJ2112015. Do roztoku jsme přidali 4 stejné zinko-uhlíkové AAA baterie, jako v experimentu MJ2112015. Proces tříhodinové cementace proběhl úspěšně, tak jsme vzorek vzniklého roztoku dali k ICP-OES analýze na přítomnost mědi a zinku. Z výsledků vyplynulo, že se nepodařilo dosáhnout rovnovážné koncentrace zinečnatých iontů v loužicím roztoku.

## 2.3 Třetí experiment 16112015MJ2

### Kvantitativní rozpouštění zinku ze zinkouhlíkové baterie použité v experimentu číslo 1 (2112015MJ)

1. Do Erlenmeyerovy baňky jsme nalili 100 ml 0,05M  $\Theta \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a v prvním experimentu louženou zinkouhlíkovou baterii (6,10g).
  - 1.1. Připravili jsme si 0,05M  $\Theta \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tak, že jsme rozpustili 8,52 g  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  v 1 litru demineralizované vody (připravili jsme si 900 ml 0,05M  $\Theta \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  do zásoby na budoucí experimenty)
2. Erlenmeyerovu baňku s baterií z prvního experimentu a roztokem (viz bod 1) jsme opatřili absorpční trubicí plněnou granulovaným uhlím a vložili na 3,5 hodiny do vodní lázně k druhému experimentu při stálé teplotě 80°C a za občasného elektromagnetického míchání.

3. Následně jsme z roztoku s baterií odfiltrovali vyloučenou měď na Büchnerově nálevce tak, že jsme nesmíchali měď s nerozpuštěnou baterií nebo míchadélkem (na filtrační papír jsme přelávali přes skleněnou nálevku s otvorem dostatečně malým, aby baterie nepropadly na filtrační papír)
4. Zbytek mědi usazené v baňce jsme vypláchli na Büchnerovu nálevku s použitím destilované vody tak, aby došlo ke kvantitativnímu spláchnutí mědi z loužených baterií i z reakční baňky.
5. Vzniklý proplach a filtráty jsme dohromady zvážili (255,42 g) a určili objem (256 ml).
6. Filtráty a proplach jsme slili do uzavíratelné kádinky a pod označením 16112015MJ2proplach+eluat dali k ICP-OES analýze.
7. Práškovou měď spolu s nerozpuštěným podílem zinkouhlíkové baterie jsme zakryli filtračním papírem tak, aby nedošlo k rozptýlení sušených materiálů proudem horkého vzduchu do prostoru sušárny, a vložili na hodinu do horkovzdušné sušárny při teplotě 120°C.
8. Porovnali jsme váhu použité baterie z experimentu MJ2112015 před vložením do roztoku a po procesu cementace. Hmotnost po cementaci byla 5,58 g – rozdíl hmotností byl 0,12 g.
9. Následně jsme zvážili i hmotnost práškové mědi (0,39 g).

Tabulka 3 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 16112015MJ2 (Jelínek 2015)

vzorek	Cu [mg.l <sup>-1</sup> ]	Zn [mg.l <sup>-1</sup> ]	Ni [mg.l <sup>-1</sup> ]
16112015MJ2	0,250	1206	-

10. V roztoku 2112015MJ2 (CuCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) se po cementaci baterie z experimentu číslo 1 (2112015MJ) rozpustilo 0,309 g zinku a 0,064 g mědi.
11. Ve vzorku byl naměřen téměř nulový obsah mědi v roztoku CuCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O
12. Souhrn experimentu: V tomto experimentu jsme se pokusili o kvantitativní rozpouštění zinku ze zinko-uhlíkové baterie použité v experimentu číslo jedna (2112015MJ). S již jednou louhovanou baterií jsme provedli proces cementace s nově připraveným loužicím roztokem CuCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, stejným postupem jako v prvním experimentu 2112015MJ. Z baterie se nám podařilo získat ještě 0,39 g práškové mědi a 0,309 g zinku a 0,064 g mědi rozpuštěné v loužicím roztoku. Experiment dopadl úspěšně a baterie by byla schopná ještě aspoň jednoho procesu cementace.

## 2.4 Čtvrtý experiment 9122015MJ1

1. Připravili jsme si 1 litr 0,1 molárního zásobního roztoku  $\text{CuSO}_4$ 
  - 1.1. V 900 ml demineralizované vody jsme rozpustili 25 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Poté jsme dolili vodu po rysku v 1 litrové odměrné baňce a směs jsme promíchali.
2. Do Erlenmeyerovy baňky opatřené elektromagnetickým míchadélkem jsme nalili 100 ml 0,1M  $\text{CuSO}_4$  a vložili 10 kusů AAA baterií (Bateria ULTRA prima RO3 – AAA – 1,5V – Bateria Slaný) včetně baterií už použitých v procesu loužení (z předchozích experimentů), jejich hmotnost byla 65,89 g.
3. Erlenmeyerovu baňku s bateriemi a roztokem (viz bod 2) jsme opatřili zpětným vzdušným chladičem s nasazenou absorpční trubicí plněnou granulovaným uhlím a vložili na 2 hodiny a 50 minut do vodní lázně za stálého elektromagnetického míchání při stálé teplotě 80°C.
4. Po této době jsme z výše uvedené směsi zfiltrovali vyloučenou měď na Büchnerově nálevce tak, že jsme pro oddělení nerozpuštěných zbytků baterií od práškové mědi směs přelávali přes skleněnou nálevku s otvorem dostatečně malým, aby baterie ani míchadélko nepropadly na filtrační papír.
5. Takto vzniklý filtrát jsme zvážili ve vytárovaném odměrném válci (85,8 g) a určili objem (87 ml)
6. Filtráty jsme slili do uzavíratelné lahvičky a pod označením 9112015MJ1 eluat dali k ICP-OES analýze.
7. Zbytek mědi usazené v baňce jsme vypláchli na Bücherovu nálevku s použitím destilované vody tak, aby došlo ke kvantitativnímu spláchnutí mědi z loužených baterií i z reakční baňky.
8. Takto vzniklý proplach filtrátů jsme zvážili (142 g) a určili objem (144 ml).
9. Filtráty jsme slili do uzavíratelné kádinky a pod označením 9112015MJ1 proplach dali k ICP-OES analýze.
10. Práškovou měď spolu s nerozpuštěným podílem zinkouhlíkových baterií jsme zakryli filtračním papírem tak, aby nedošlo k rozptýlení sušených materiálů proudem horkého vzduchu do prostoru sušárny, a vložili na hodinu do horkovzdušné sušárny při teplotě 120 °C.
11. Po jedné hodině sušení jsme měď i nerozpuštěný zbytek zinkouhlíkových baterií zvážili a porovnali rozdíl původní hmotnosti (g) a hmotnosti po loužení (g)

12. Porovnali jsme váhu 10 AAA baterií před vložením do roztoku a po procesu cementace. Hmotnost po cementaci byla 61,47 g – rozdíl hmotností činil 4,42 g

13. Následně jsme zvažili i hmotnost práškové mědi (1,42 g)

Tabulka 4 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 9122015MJ1 proplach a 9122015MJ1 eluát (Jelínek 2015)

Vzorek	Cu [mg.l <sup>-1</sup> ]	Zn [mg.l <sup>-1</sup> ]
9122015MJ1 proplach	3,688	277,1
9122015MJ1 eluát	36,66	4880

14. V 87 ml roztoku (9122015MJ1 eluát) se po cementaci deseti baterií rozpustilo 0,42456 g zinku a 0,003189 g mědi.

15. V 144 ml proplachu demineralizovanou vodou (9122015MJ1 proplach) se rozpustilo 0,0399 g zinku a 0,000531 g mědi.

16. Souhrn experimentu: V tomto experimentu jsme se pokusili o základní hydrometalurgický proces recyklace zinko-uhlíkové baterie v loužicím roztoku síranu měďnatého neboli modré skalice. Do roztoku jsme přidali 10 stejných zinko-uhlíkových AAA baterií včetně těch z předchozích experimentů. Proces téměř tříhodinové cementace proběhl úspěšně a podařilo se nám z části rozpustit (recyklovat) všech deset baterií, následně jsme vzorek vzniklého roztoku dali k ICP-OES analýze na přítomnost mědi a zinku. Z baterií se nám podařilo získat 1,42 g práškové mědi a 0,425 g zinku a 0,0032 g mědi rozpuštěné v loužicím roztoku. Experiment dopadl úspěšně a baterie jsou připraveny na další procesu cementace.

## 2.5 Pátý experiment 9122015MJ2

### Srážení uhličitanu zinečnatého ZnCO<sub>3</sub> z loužícího roztoku

1. Veškeré množství roztoku vzorku z experimentu 16112015MJ2 o hmotnosti 233,35 g a objemu 240 ml jsme přelili do dostatečně velké 500 ml kádinky opatřené teflonovým tyčinkovým elektromagnetickým míchadélkem.
2. Kádinku jsme umístili do velké skleněné misky a na elektromagnetické míchadlo.
3. Vypočetli jsme teoretickou násadu uhličitanu sodného potřebnou na úplnou přeměnu chloridu zinečnatého podle rovnice:  $ZnCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + 2NaCl$  za předpokladu, že pracujeme s 0,005 molárním roztokem ZnCl<sub>2</sub>.
4. Připravili jsme si zásobní 0,1 molární  $\ominus Na_2CO_3$

- 4.1. V 500ml demineralizované vody jsme rozpustili 10,6 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a důkladně promíchali.
5. Za elektromagnetického míchání roztoku vzorku z experimentu 16112015MJ2 jsme začali přilévat 0,1 molární  $\text{O Na}_2\text{CO}_3$ . Roztok měl pěnit, ale nestalo se tomu tak (prostředí nebylo dostatečně kyselé).
  6. Přilévali jsme 0,1 molární  $\text{O Na}_2\text{CO}_3$  (40 ml), dokud jsme nedosáhli pH v hodnotě mezi 8,5 až 9. K měření jsme používali elektronický pH metr.
  7. Po dosažení potřebné zásaditosti jsme nechali roztok ještě 5 minut míchat.
  8. Suspenzi jsme opatrně přelévali pomocí nálevky přes vytárovanou filtrační nuč.
  9. Zbytky usazené na dně a stěnách kádinky jsme vypláchli demineralizovanou vodou a přefiltrovali přes filtrační nuč.
  10. Takto vzniklé filtráty jsme zvážili (264,5 g), určili objem (270 ml) a pod označením 9122015MJ2 eluat + proplach dali k ICP-OES analýze.
  11. Vzniklý koláč společně s filtrační nučí jsme překryli filtračním papírem a dali na 1 hodinu sušit do horkovzdušné sušičky při  $120^\circ\text{C}$ .
  12. Váha vysušeného koláče byla 0,41 g
  13. V takto vzniklém (270 ml) roztoku (9122015MJ2 proplach+eluát) se rozpustilo 0,0000227 g zinku a téměř nulový obsah mědi.

Tabulka 5 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 9122015MJ2 propl.+eluát ( Jelínek 2015)

vzorek	Cu [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]	Zn [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]
9122015MJ2 propl.+eluát	<0,01	0,084

14. Souhrn experimentu: V tomto experimentu jsme se pokusili o srážení uhličitanu zinečnatého z loužicího roztoku. Použili jsme loužící roztok z experimentu 16112015MJ2 a k němu jsme dali teoretickou násadu uhličitanu sodného potřebnou na úplnou přeměnu chloridu zinečnatého, ale roztok nebyl dostatečně kyselé, takže k očekávané pěnivé reakci po přidání uhličitanu sodného nedošlo. Nakonec jsme přidali 40 ml uhličitanu sodného k dosažení potřebného pH. Experiment se nakonec vydařil a podařilo se nám vysrážet 0,41 g vzniklého gelovitého koláče  $\text{ZnCO}_3$ .



## 2.6 Šestý experiment 14122015MJ1

### Pokus o dosažení rovnováhy zinku a mědi s použitím procesu cementace

1. Připravili jsme si 5 použitých baterii daných k recyklaci (Bateria ULTRA prima RO3 – AAA – 1,5V – Bateria Slaný) o hmotnosti 37,65 g a 10 použitých baterií v předchozích experimentech (Bateria ULTRA prima RO3 – AAA – 1,5V – Bateria Slaný) o hmotnosti 60,95 g. Váha všech baterií činila 98,57 g.
2. Baterie jsme vložili do 250 ml kulaté baňky opatřené malým elektromagnetickým míchadélkem a zkumavkou naplněnou vodou, do které jsme vložili termočlánek regulující teplotu (80°C), vše jsme upevnili na Starfish nástavec.
3. Do baňky jsme přilili 100 ml připraveného zásobního roztoku CuSO<sub>4</sub>, směs jsme dali temperovat na cca 80°C.
4. Po 2,5 hodinách jsme ukončili ohřev a směs ochladili ve vodní lázni.
5. Po ochlazení jsme směs přefiltrovali do vytárovaného odměrného 100 ml válce a určili objem 60ml a hmotnost 58,75 g.
6. Takto vzniklé filtráty jsme pod označením 1412AMJ dali k ICP-OES analýze.
7. V 60 ml roztoku (1412AMJ) se po cementaci patnácti baterií rozpustilo 0,2641 g zinku a 0,0000769 g mědi.
8. Dosáhnout rovnovážného obsahu zinku a mědi za použití procesu cementace se nám nepodařilo.

Tabulka 6 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 1412 AMJ (Jelínek 2015)

Vzorek	Cu [mg.l <sup>-1</sup> ]	Zn [mg.l <sup>-1</sup> ]
1412 AMJ	1,282	4402

9. Souhrn experimentu: V tomto experimentu jsme se pokusili o dosažení rovnováhy zinku a mědi s použitím procesu cementace. Do roztoku jsme přidali 15 stejných zinko-uhlíkových AAA baterie včetně těch z předchozích experimentů. Proces dvouapůlhodinové cementace proběhl úspěšně a podařilo se nám z části rozpustit (recyklovat) všech patnáct baterií, následně jsme vzorek vzniklého roztoku dali k ICP-OES analýze na přítomnost mědi a zinku. Z baterií se v loužicím roztoku rozpustilo 0,26 g zinku a 0,000077 g mědi. Experiment dopadl neúspěšně, protože se nám

nepodařilo stanovit rovnovážný poměr mědi a zinku v loužicím roztoku procesem cementace.

## 2.7 Sedmý experiment 14122015MJ2

### Pokus o odstranění zbytků měďnatých solí z loužícího roztoku 16112015MJ1

1. Roztok 16112015MJ1 obsahuje dle ICP-OES analýzy:

*Tabulka 7 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 16112015MJ1 (Jelínek 2015)*

vzorek	Cu [mg.l <sup>-1</sup> ]	Zn [mg.l <sup>-1</sup> ]
16112015MJ1	4,472	2290

2. V 192 ml roztoku (16112015MJ1) se po cementaci baterií rozpustilo 0,4397 g zinku a 0,0008586 g mědi.
3. Roztok jsme přelili do 250 ml kulaté baňky opatřené elektromagnetickým míchadélkem a upevnili na Starfish nástavec.
4. Do roztoku jsme přidali 1 g práškového zinku a dali k ohřevu na 80°C.
5. Po třech hodinách ohřevu jsme suspenzi ochladili ledovou lázní.
6. Suspenzi jsme přefiltrovali přes skládaný filtrační papír a bűchnerovu nálevku do vytárovaného odměrného válce a určili jsme objem vzniklých filtrátů 130 ml a hmotnost 129,42 g.
7. Filtráty jsme dolili demineralizovanou vodou do hodnoty 200 ml kvůli lehčímu následnému dopočítání obsahu kovů. Takto doředený filtrát měl hmotnost 198,08 g a objem 200 ml.
8. Filtráty jsme slili do uzavíratelné lahvičky a označili je jako 1412BMJ a dali k ICP-OES analýze.

*Tabulka 8 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 16112015MJ1 a 1412 BMJ (Jelínek 2015)*

vzorek	Cu [mg.l <sup>-1</sup> ]	Zn [mg.l <sup>-1</sup> ]
16112015MJ1	4,472	2290
1412 BMJ	0,241	2119

9. V 200 ml roztoku (1412BMJ) po přidání jednoho gramu práškového zinku byl obsah kovů 0,4238 g zinku a 0,0000482 g mědi.

10. Z roztoku se nám podařilo odstranit většinu mědi, konkrétně 0,0008104 g.
11. Souhrn experimentu: V tomto experimentu jsme se pokusili o odstranění zbytků měďnatých solí z loužícího roztoku 16112015MJ1. Do roztoku  $\text{CuCl}_2 + \text{ZnCl}_2$  jsme místo baterie přidali jeden gram práškového zinku a takto jsme provedli hydrometalurgický proces cementace. Po tříhodinovém úspěšném ohřevu jsme dali vzorek vzniklého roztoku k ICP-OES analýze na přítomnost mědi a zinku. Experiment byl úspěšný a podařilo se nám odstranit velkou část zbylých měďnatých solí z loužícího roztoku  $\text{CuCl}_2 + \text{ZnCl}_2$  konkrétně 0,0008104 g.

## 2.8 Osmý experiment 14122015MJ3

### Příprava vzorku $\text{ZnCO}_3$ na analýzu

1. Zvážili jsme si množství získaného  $\text{ZnCO}_3$  z experimentu 9122015MJ2 (0,41 g).
2. Do 400 ml kádinky opatřené elektromagnetickým mícháním jsme si navážili 0,4 g suchého  $\text{ZnCO}_3$  a za míchání jsme k němu přilili 50 ml demineralizované vody (diferenční množství 48,44 g).
3. K míchané suspenzi jsme přidali 50 ml 6 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (diferenční množství 51 g, tj. hmotnost odměrného válce s kapalinou až po hmotnost odměrného válce po nalití kapaliny).
4. Suspenzi jsme nechali míchat 2 hodiny, ale už po 15 minutách došlo k téměř úplnému rozpuštění koláče  $\text{ZnCO}_3$ .
5. Vzniklý roztok jsme přelili do vytárovaného válce a určili takto jeho objem (98 ml) a hmotnost (102,44 g).
6. Roztok jsme dolili 2 mililitry demineralizované vody, aby se nám lépe počítalo množství rozpuštěných látek. Takto vzniklý roztok  $\text{ZnSO}_4$  měl objem 100 ml a hmotnost 105,2 g.
7. Roztok jsme nalili do uzavíratelné lahvičky a pod označením 912MJ2 $\text{ZnCO}_3$  dali k ICP-OES analýze.
8. V takto vzniklém vzorku (912MJ2 $\text{ZnCO}_3$ ) roztoku  $\text{ZnSO}_4$  se nám podařilo stanovit 0,2693 g zinku a 0,0006931 g mědi.

Tabulka 9 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 912MJ2ZnCO<sub>3</sub> (Jelínek 2015)

Vzorek	Cu [mg.l <sup>-1</sup> ]	Zn [mg.l <sup>-1</sup> ]
912MJ2ZnCO <sub>3</sub>	6,931	2693

9. Souhrn experimentu: V tomto experimentu jsme se zabývali přípravou vzorku ZnCO<sub>3</sub> z pátého experimentu 9122015MJ2 k ICP-OES analýze na přítomnost zinku a mědi. Vzorek ZnCO<sub>3</sub> jsme k analýze připravili způsobem, že jsme ho nechali dvě a čtvrt hodiny míchat v demineralizované vodě v poměru 1:1 s 6 % kyselinou sírovou. Experiment dopadl úspěšně a podařilo se nám v připraveném roztoku určit pomocí ICP-OES analýzy obsah mědi a zinku.

# Diskuse

V této kapitole jsou zhodnoceny výsledky práce.

Námi ověřený postup umožňuje působením ve vodě rozpustných měďnatých solí na odpadní zinkouhlikové baterie získávat elementární měď a recyklovat zinek ve formě ve vodě málo rozpustného uhličitanu zinečnatého procesem cementace. Do vodného roztoku dále přechází  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , který je biologicky degradovatelný, ve vypouštěných vodách pak zůstávají pouze chloridové ionty. Zbylé složky zinkouhlikové baterie, tedy  $\text{MnO}_2$  a grafit, zůstávají nerozpuštěné, ale díky rozpuštění zinkového obalu baterie za zvýšené teploty dochází k rozdělení  $\text{MnO}_2$  od grafitové elektrody, což by mělo umožňovat snadnou separaci obou těchto hmot s následnou možností recyklace.

Z provedených experimentů vyplynulo, že metoda cementace baterií je velmi účinná, přitom poměrně bezpečná (odpadá nutnost práce s minerálními kyselinami) metoda, a lze ji aplikovat pomocí běžného laboratorního vybavení. Na druhou stranu se jedná o poměrně časově náročnou techniku vyžadující desítky hodin působení loužícího roztoku. Po ekonomické stránce se tato metoda recyklace baterií řadí k těm nejméně nákladným, oproti pyrometalurgickým procesům se pomocí hydrometalurgické metody cementace baterií dají recyklovat všechny části tvořící baterii. Loužící roztoky, ve kterých se provádí rozpouštění baterií, obsahují běžné, ve vodě rozpustné soli mědi, jakými jsou chlorid nebo síran měďnatý (přípravek CUPROXAT SC používaný např. jako fungicid pro ochranu vinné révy proti plísním). Recyklace pomocí hydrometalurgických metod jsou zdlouhavější než pyrometalurgické, ale tento faktor je oproti jejich výhodám téměř zanedbatelný.

## Závěr

V důsledku prudkého nárůstu spotřeby primárních Zn/MnO<sub>2</sub> a zinko-chloridových baterií legislativní předpisy v členských státech EU upravují minimální limity pro sběr a recyklaci baterií a soustředí se na skutečnost, že odpadní baterie jsou hodnotnou surovinou pro zpětné získávání Zn a Mn, tudíž je nutný další vývoj účinných a levných recyklačních technologií a jejich následné využití v průmyslu. Ve srovnání s pyrometalurgickými technologiemi jsou hydrometalurgické technologie lépe propracované a použitelné nejen pro extrakci kovů, ale i pro získávání dalších komponent baterií, jako jsou plasty a papír tvořící obal. Tím, že tyto technologie umožňují zpětné získávání prakticky všech složek baterií, dochází nejen ke značnému snížení produkce sekundárních odpadů, ale zvyšuje se prosperita i po ekonomické stránce celého recyklačního procesu. V naší práci jsme se zabývali konkrétně hydrometalurgickou recyklací baterií procesem cementace. Tato metoda se v České republice nepoužívá i přes to, že je účinná, nízkonákladová a šetrná k životnímu prostředí.

# Seznam použité literatury

Abeceda baterií a akumulátorů: BATTEX. *Abeceda baterií a akumulátorů* [online]. BATTEX, spol. s r.o., 0015n. 1. [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: <http://www.battex.info/?id=220>

Battery and Energy Technologies. *Battery and Energy Technologies: Battery Recycling* [online]. United Kingdom, Chester, 2005 [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: <http://www.mpoweruk.com/recycling.htm>

Battery recycling. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Battery\\_recycling](https://en.wikipedia.org/wiki/Battery_recycling)

*Ecobat: zpětný odběr použitých baterií* [online]. ECOBAT, s.r.o. Soborská 1302/8, 160 00 Praha 6, 2016 [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: <http://www.ecobat.cz/>

FORMÁNEK, Jiří JANDA a Jitka JANDOVÁ. *Přehled hydrometalurgických technologií pro získávání Zn A Mn Z odpadních alkalických a zinko-chloridových Zn/mno2 baterií*. Referát. 1. Praha: Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Vysoká škola chemickotechnologická v Praze, 2012, 6 s.

*G & P* [online]. 2015 [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: <http://www.g-pbatt.co.uk/recycle>

*Kovohutě Příbram* [online]. 2016 [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: <http://www.kovopb.cz/>

PISTOIA, G., J.-P. WIAUX a S.P. WOLSKY. *Used Battery Collection and Recycling*. 1. Nizozemí: ELSEVIER, 2001. ISBN 978-0-444-50562-0.

Zinko-uhlíkový článek. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-02-06]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Zinkouhl%C3%ADkov%C3%BD\\_%C4%8DI%C3%A1nek](https://cs.wikipedia.org/wiki/Zinkouhl%C3%ADkov%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek)

## Seznam obrázků

Obrázek 1 Schéma alkalické Zn/MnO <sub>2</sub> baterie (Formánek, Jandová 2012).....	10
Obrázek 2 Schéma zinko-chloridové baterie (Formánek, Jandová 2012) .....	11
Obrázek 3 Obecné schéma hydrometalurgického zpracování Zn/MnO <sub>2</sub> baterií podle práce (Formánek, Jandová 2012) .....	13



## Seznam tabulek

Tabulka 1 výsledky ICP-OES analýzy vzorku MJ2112015 po cementaci baterie - $\text{CuCl}_2$ + $\text{ZnCl}_2$ a 2112015 kontrolního vzorku- 0,1M $\ominus$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zdroj: Jelínek 2015) ..	18
Tabulka 2 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 16112015MJ1 (Zdroj: Jelínek 2015) ....	20
Tabulka 3 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 16112015MJ2 (Zdroj: Jelínek 2015) ....	21
Tabulka 4 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 9122015MJ1 proplach a 9122015MJ1 eluát (Zdroj: Jelínek 2015) .....	23
Tabulka 5 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 9122015MJ2 proplach+eluát (Zdroj: Jelínek 2015).....	24
Tabulka 6 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 1412 AMJ (Zdroj: Jelínek 2015) .....	25
Tabulka 7 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 16112015MJ1 (Zdroj: Jelínek 2015) ....	26
Tabulka 8 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 16112015MJ1 a 1412 BMJ (Zdroj: Jelínek 2015) .....	26
Tabulka 9 výsledky ICP-OES analýzy vzorku 912MJ2 $\text{ZnCO}_3$ (Zdroj: Jelínek 2015)...	28