



TECHNICKÁ UNIVERZITA
V KOŠICIACH



Zborník prednášok z konferencie

METALLURGA JUNIOR 2011

FACULTY OF METALLURGY
PHD STUDENTS DAY

Konferencia sa koná pod záštitou
doc. Dr. Ing. Petra Horňáka
dekana

Hutníckej fakulty Technickej univerzity v Košiciach

máj 2011, Košice



ISBN: 978-80-553-0625-4

OBSAH

Predslov	7
doc. Dr. Ing. Peter Horňak, dekan Hutnickej fakulty TU Košice	
HORVÁTH, M.: Klasifikačné modely založené na rozhodovacích stromoch a ich využitie v manažerstve kvality	9
JURČIŠINOVÁ, Z.: Jeden z predpokladov trvalo udržateľného rozvoja – zhodnocovanie odpadov na báze hliníka recykláciou	13
NAMEŠANSKÁ, J.: Potreba tvorby a využívania ukazovateľov merania výkonnosti procesov	17
DORÁKOVÁ, A., Fedoročková, A.: Vplyv reakčných podmienok na zrážanie Fe ³⁺	21
HAKULINOVÁ, K., Legemza, J.: Štúdium teploty tavenia modelových oceliarenských rafinačných sústav	25
HÁMBORSKÁ, M., Ružičková, S., Boková, V., Košová, S.: Optimalizácia priamej AES metódy	29
KOVÁČOVÁ, Z.: Stanovenie ťažkých kovov pomocou grafitovej elektródy modifikovanej uhlíkovými nanorúrkami	33
KUCANOVÁ, E.: Extrakcia na tuhú fázu – prekoncentračná metóda vo frakcionačnej analýze pôdnych vzoriek	37
KUCIKOVÁ, B.: Využitie ultrazvukovej extrakcie vo frakcionačnej analýze sedimentov	41
BELLA, P., Kočiško, R., Kováčová, A., Tiža, J., Sas, J., Némethová, L.: Vplyv plastických deformácií na vlastnosti elektrotechnických ocelí	45
KVAČKAJ, M., Pokorný, I., Kočiško, R., Bacsó J., Némethová, L., Kováčová, A.: Matematické simulácie a vlastnosti medi po ECAR procese	49
NÉMETHOVÁ, L., Sopko, M., Tiža, J., Kvačkaj, M., Kováčová, A.: Vplyv plastických deformácií v oblasti zabrzdenej rekrytalizácie austenitu na zmenu veľkosti zrna a mechanické vlastnosti C-Mn-Nb-V ocele	53
SAS, J., Bacsó, J., Kováčová, A., Bella, P., Tiža, J.: Vplyv plastických deformácií v dvojfázovej oblasti $\alpha + \gamma$ na vlastnosti HSLA oceli	57
TIŽA, J., Kočiško, R., Némethová, L., Kováčová, A., Sas, J., Bella, P.: Výpočet kritéria limitnej plasticity	61
FURKA, F.: Analýza tvorby dechtu pri splyňovaní biomasy	65

Zostavovateľ: doc. RNDr. Lubomír Píkna, PhD.
 Technická spolupráca: Helena Cvoreňová
 Dodané príspevky neprešli redakčnou ani jazykovou úpravou vydavateľa.

© COPYRIGHT 2011

Zborník prednášok z konferencie

METALURGIA JUNIOR 2011

FACULTY OF METALLURGY PhD STUDENTS DAYS

ISBN: 978-80-553-0625-4

Vytlačené : C-PRESS, Močiarna 13, 040 17 Košice

Seminár organizuje
 Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach
 Letná č.9, A blok, IV. posch, Košice
 tel.: 055/602 2315
 e-mail: veda.hf@tuke.sk

- JABLONSKÝ, G.:** Návrh riešenia splyňovacieho generátora pre využitie energoplynu v kogenerácii 69
- Lunkin, V.:** Intenzifikácia rotačnej pece na spracovanie Al odpadov 73
- POPOVIČOVÁ, M.:** Štúdium technológie zlepšeného geotermálneho systému: EGS 77
- VASZI, Z., Varga, A., Šváb, J.:** Navrhnutie matematického modelu pre výpočet priepustnosti kompresorovej stanice 81
- HLUCHÁŇOVÁ, B., Trpčevská, J.:** Charakterizovanie zinkového popola pochádzajúceho zo žiarového zinkovania a jeho pyrometallurgické možnosti spracovania 85
- HORVÁTHOVÁ, H.:** Biosorpcia Cu^{2+} , Zn^{2+} a Ni^{2+} z jednoiónových a viaciónových roztokov 89
- CHOMA, M.:** Spracovanie vybraných zložiek domáceho odpadu a odpadu zo záhrad v kompostových základkách. Technológia kontrolovaného mikrobiologického kompostovania v pásových hromadách 93
- PENCÁK, V.:** Získavanie zlata a striebra z odpadových roztokov 97
- PETRÁNIKOVÁ, M., Mišufuová, A.:** Vplyv tepelnej úpravy na výťažnosť lútia z opotrebovaných litiových akumulátorov 101
- VINDI, T.:** Pyrometallurgické spracovanie zinok-uhlíkových a alkalických batérií 105
- BUJDOVÁ, J., Fröhlich, L.:** Stabilita rôznych typov koloidných roztokov na báze kremičitanov 111
- HREUS, M., Raschman, P., Sučík, G.:** Štúdium kinetiky lúhovania termicky aktivovaného serpentinitu kyselinou chlorovodíkovou 115
- SZABÓOVÁ, A., Sučík, G.:** Vlastnosti a syntéza pórovitého MgO 119
- ŠPÁKOVÁ, M., Raschman, P.:** Vplyv fázového zloženia páleného magnezitu na selektivitu lúhovania kyselinou chlorovodíkovou 123
- BANDOŠOVÁ, Z.:** Biomasa ako alternatívne palivo pre aglomeráciu železných rúd 127
- BOROVSKÝ, T.:** Vplyv oxidu železnatého a mangánatého v EAF troske na osfosorenie ocele 133
- EPERJEŠI, L., Malik, J., Eperješi, Š., Fecko, D.:** Vplyv rýchlosti lisovania tekutej kovu a dotlaku na mechanické vlastnosti tlakovo liatých odliatok 137
- FECKO, D.:** Vyhodnocovanie výsledkov simulácií získaných v programoch MAGMASOFT a NOVALFLOW&SOLID 141

- ZÁVODNÝ, M.:** Dechlorácia odpadových plastov 145
- AMBRIŠKO, L., Pešek, L.:** Odolnosť karosárskych oceľových plechov voči stabilnému rastu trhliny 149
- BEKEČ, P.:** Analýza výsledkov rázovej ohybovej skúšky z povrchovej oblasti bramy z Ti-Nb mikrolegovanej ocele 153
- BERNÁTHOVÁ, I.:** Tribologické vlastnosti biomateriálov nTi, cpTi a ZrO₂ 159
- DZEDZINA, R., Hagarová, M., Halama, M.:** Korózne vlastnosti zliatinových Ni galvanických povlakov a metódika ich stanovenia 165
- FEDÁKOVÁ, S.:** Príčiny vzniku pozdĺžnych trhlín na plynuľe odlievateľných brámach 171
- FEDOROVÁ, M., Longauerová, M., Bořuta, A.:** Vyhodnotenie vzoriek TiNb ocele po plastometrickej skúške krutom za tepla 175
- GAVENDOVÁ, P., Molnárová, M., Petryshynets, I., Stoyka, V.:** Stanovenie rozdielov v mechanických vlastnostiach nanoindentačnou metódou medzi jednotlivými zrnovými orientáciami v elektrotechnických oceliach 179
- GAVENDOVÁ, P., Molnárová, M., Petryshynets, I., Stoyka, V.:** Kinetika rastu zrn v neorientovaných oceliach pod vplyvom gradientových deformácií 183
- HLEBOVÁ, S., Pešek, L.:** Schopnosť vysokopevných oceľových plechov pohlcovať energiu pri náraze 187
- MAKOVÁ, I., Nižník, Š.:** Hodnotenie kinetiky rekryštalizácie v hliníkom upokojených oceliach 191
- MATVIJA, M., Fujda, M., Kvačkaj, T.:** Zmena charakteru eutektika zliatiny AlSi7Mg0,3 Spôsobená aplikáciou tepelného spracovania a technológie ECAP 195
- NAGYOVÁ, K., Fajda, M., Kvačkaj, T.:** Vplyv ECAPu a post-ECAPového starnutia na štruktúru hliníkovej zliatiny EN AW 6082 199
- NÉMET, M., Miháliková, M.:** Vzťah tvrdosti HV 10 a deformáčnych vlastností automobilových ocelí 203
- PELÁK, S.:** Superparamagnetické nanočastice železa pre biomedicínske použitie 207
- PODOLANOVÁ, M.:** Vplyv materiálu na dizajn výrobkov 211
- ŠEBEK, M., Horňák, P., Zimovčák, P.:** Vplyv teploty interkritického žihania na mechanické vlastnosti a mikroštruktúru vysokopevných dvojfázových ocelí 215

PYROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE ZINOK- UHLÍKOVÝCH A ALKALICKÝCH BATÉRIÍ

PYROMETALLURGICAL PROCESSING OF ZINC-CARBON AND ALKALINE BATTERIES

Ing. Tomáš Vindt

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných
kovov a spracovania odpadov*

ABSTRACT

More than 11 million tons of zinc are produced worldwide annually. As demand for zinc constantly increases, its primary raw materials diminish. Therefore, it is necessary to look for secondary raw materials. Used portable zinc-carbon and alkaline batteries are one of the source of zinc. This work characterizes the main pyrometallurgical methods for recycling this kind of batteries.

ÚVOD

Prenosné batérie a akumulátory sa stali neodmysliteľnou súčasťou každodenného života. Stretávame sa s nimi v množstve elektrických a elektronických zariadení. Použité batérie sa po skončení svojej životnosti stávajú environmentálnym problémom, hlavne kvôli obsahu ťažkých kovov a preto nesmú končiť na skládkach odpadov. Naopak v dnešnej dobe, kedy dochádza k prudkému znižovaniu zásob nerastných surovín kovov sa tak stávajú cennou druhotnou surovinou. Podľa Európskej asociácie recyklátorov batérií (EBRA) sa ročne na európskych trhoch spotrebuje približne 240 000 ton batérií a akumulátorov. Väčšinu týchto batérií tvoria zinok-uhlíkové a alkalické batérie, ktoré obsahujú zaujímavé množstvá kovov ako sú zinok a mangán, preto je dôležité hlavne kvôli enormnému zvýšeniu dopytu pre zinok, recyklovať tieto batérie za účelom získania tohto kovu.

ZINOK V POUŽITÝCH PRENOSNÝCH BATÉRIACH

Typické kovové zloženie zinok-uhlíkových a alkalických batérií je zobrazené v Tab.1, z ktorej vyplýva, že obsah zinku v týchto batériách sa približne pohybuje v rozmedzí 15-20 %, kým obsah zinku v rude je pod 10 %. Tento zaujímavý obsah zinku v batériách iba potvrdzuje oprávnenosť recyklácie týchto batérií za účelom získavania spomínaného kovu. Na získavanie zinku z použitých zinok-uhlíkových a alkalických batérií bolo vyvinutých niekoľko metód, či už fyzikálnych, pyrometalurgických, hydrometalurgických alebo ich kombináciou. Medzi najviac používané patria práve pyrometalurgické metódy, pracujúce v zásade na selektívnom vyparovaní kovov, s následnou kondenzáciou [1,2].

Tab. 1 Chemická analýza Zn-C a alkalických batérií [3]

obsah prvkov %	primárne batérie	
	alkalické	Zn - C
ocel'	24,8	16,8
Mn	22,3	15
Pb	0	0,1
Ni	0,5	0
Zn	14,9	19,4
C	3,7	9,2
iné kovy	1,3	0,8
papier	1	0,7
plasty	2,2	4
iné nekovy	14	15,2
alkálie	5,4	6
vlhkosť	10,1	12,3

SPRÁVANIE SA ZINKU PRI ZVÝŠENÝCH TEPLOTÁCH

Aby sme mohli úspešne aplikovať pyrometalurgické spracovanie zinok-uhlíkových a alkalických batérií za účelom získavania zinku, musíme poznať jeho správanie sa pri zvýšených teplotách.

V primárnych surovinách je najčastejšie zinok prítomný vo forme sulfidických rúd (napr. ZnS - sfalerit). Tieto zinkové sulfidické rudy sa upravujú flotáciou na rudný koncentrát a následne sa pražia za účelom odstránenia síry a oxidácie ZnS na ZnO. Ten vo forme aglomerátu postupuje na redukčné tavenie.

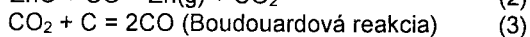
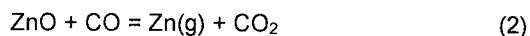
V zinok-uhlíkových a alkalických batériách sa zinok nachádza vo forme kovu alebo prášku, alebo tiež ako ZnO a ZnCl₂. V tomto prípade nie je potrebné praženie a použité batérie tvoria priamo vsádzku do pecného agregátu.

Hlavným procesom pyrometalurgickej výroby zinku z primárnych surovín, alebo pyrometalurgického spracovania použitých zinok-uhlíkových a alkalických batérií je redukčné tavenie v rozmedzí teplôt 1000 – 1500 °C (destilácia a následná kondenzácia zinku).

Zinok je prvok s vysokou afinitou ku kyslíku. Oxidačné reakcie zinku prebiehajú už pri teplote okolia a rýchlosť tvorby ZnO je pri 500 °C tak vysoká, že zinok zhorí na ZnO.



Redukciu ZnO možno popísať podľa vratnej endotermickej reakcie:



Pri redukcii sa spotrebuje oxid uhoľnatý za vzniku oxidu uhľičitého. Oxid uhoľnatý sa regeneruje z oxidu uhľičitého prídavkom pevného uhlíka Boudouardovou reakciou. Pary zinku odchádzajúce na kondenzáciu, majú teplotu 950-1000 °C. V kondenzátore sa vytvárajú kvapky tekutého zinku na najchladnejších miestach kondenzátora – na jeho stenách a určitý podiel zinku kondenzuje aj na čiastočkách prachu a sadzí [4].

Pyrometalurgické procesy recyklácie zinok-uhlíkových a alkalických batérií

Väčšina spoločností zaoberajúcich sa recykláciou Zn-C a alkalických batérií využíva nasledujúce pyrometalurgické metódy.

Sumitomo: Tento japonský proces bol vyvinutý výlučne pre spracovanie zinokových batérií. Ide o jeden z prvých procesov pre recykláciu domácich batérií. Prvým krokom tohto procesu je eliminácia - odparovanie ortuti pri 750 °C v rotačnej peci. Získaný plynný produkt okrem ortuti obsahuje tiež produkty horenia organických materiálov (papier a plasty prítomné v batériách) a chloridy. Tento materiál prechádza cez prídavné spaľovanie v peci a následne cez chladiaci systém kde dochádza ku kondenzácii ortuti. Tuhá fáza z rotačnej pece bez ortuti a chloridov postupuje do redukčnej elektrickej peci kde dochádza k redukcii pri 1500 °C. Uhlík existujúci v batériách pôsobí ako redukčné činidlo. Pecným produktom je zliatina Fe – Mn a Zn para ktorá je kondenzovaná a následne je zinok odlievajú do ingotov. Každá tona batérií spracovaná týmto procesom vyprodukuje približne 360 kg Fe-Mn zliatiny, 200 kg zinku, 1,5 kg ortuti a 20 kg trosky. Tento jednoduchý proces spotrebuje asi 3500 kWh elektrickej energie na 1 tonu použitých batérií. Tento proces nie je vhodný na spracovanie ostatných typov batérií, predovšetkým NiCd [5].

Recytec: Proces zahŕňa podobné kroky ako Sumitomo proces. V tomto prípade je teplota spracovania 650 °C. Ortuť a chloridy ktoré sú prítomné v štandardných zinok – uhlíkových a alkalických batériách sú eliminované už pri 600 °C. To je dôvodom pre stanovenie takejto teploty procesu. Plynné produkty sú spracované ortuťovou kondenzáciou a zachytávané na filtri s aktívnym uhlím a dodatočne spaľované v peci. Tuhý podiel z procesu vyparovania je nasmerovaný priamo do úpravňických operácií, kde je pomletý. Vzniknutá hrubá frakcia je zložená z oceľových častí, medených kontaktov a grafitu použitého v elektródach. Oceľ je odseparovaná magnetickým separátorom, grafit je oddelený od nemagnetického podielu prostredníctvom Eddy current separátora. Zvyšná med' a zinok prechádza na hydrometalurgické spracovanie. Po pomletí oxid manganičitý (MnO₂) a časť zinku zostane nakoncentrovaná v jemnej frakcii. Tento materiál je spracovaný cez Waelz proces. Proces Recytec spracováva tiež iné odpady s obsahom ortuti napr. fluorescenčné lampy. Nie je však vhodný na spracovanie NiCd batérií [5,6].

Waelz: Tento proces bol vyvinutý za účelom získavania zinku z oxidických rúd. V súčasnosti sa týmto procesom najbežnejšie spracovávajú prachy z elektrických oblúkových pecí. Tento proces je však aplikovaný aj na ostatné odpady obsahujúce zinok, napr. alkalické batérie, ktoré neobsahujú ortuť. Odpady sú zmiešavané s uhlím a kremeňom a tvoria tak vsádzku do rotačnej pece, ktorá zabezpečuje neustály pohyb vsádzky. Teplota tavenia je okolo 1200 °C a doba tavenia 4 hodiny.

Oxidy olova, zinku a kadmia sú redukované a vznikajúci prachový úlet je zachytávaný. Ďalšími produktmi procesu sú oxidy železa. V mnohých prípadoch je Waelz proces realizovaný v 2 krokoch. V druhej peci sa spracovávajú zachytené prachy, pričom produktom sú oxidy zinku s vysokým obsahom zinku, ktoré môžu byť následne použité ako suroviny pre primárnu výrobu zinku. Vsádzka do tejto druhej peci je zložená len z prachov vznikajúcich v predchádzajúcom pecnom agregáte, bez akýchkoľvek redukčných činidiel. Pec je vykurovaná zemným plynom a teplota je 700 – 1000 °C.

TERA: Pecné agregáty tohto procesu boli vyvinuté pre spracovanie gombíkových batérií s obsahom ortuti, ale tiež pre spracovanie alkalických a suchých domácych batérií. Proces pozostáva z ohrievania vsádzky pri 350 °C vo vákuu. Vo výstupe z vákuovej komory nastáva spaľovanie produktov vznikajúcich kvôli rozpadu organických materiálov nachádzajúcich sa vo vsádzke. Toto horenie prebieha pri 850 °C, pričom parciálny tlak kyslíka sa udržiava pod kontrolou, aby sa zabránila oxidácia ortuti. TERA proces je realizovaný vo vertikálnej polohe po dobu 24 hodín za účelom dosiahnuť maximálnu koncentráciu 10 ppm ortuti vo vsádzke. Celkový tlak je pod 1 mbar. Proces sa môže použiť aj na recykláciu ortuti z iných zdrojov napr. teplomery, ortuťové lampy a prachy z fluorescenčných svetiel [5].

Použitie zinok-uhlíkové a alkalické batérie za účelom získania zinku možno spracovávať pyrometalurgickými procesmi ktoré boli vyvinuté výlučne pre spracovanie takýchto batérií (Sumitomo, Recytec), alebo tiež procesmi ktorých prvotným cieľom bolo získavanie zinku z primárnych rúd (Waelz). Prostredníctvom týchto metód je možné získať zinok buď vo forme kovu (Sumitomo), alebo ako ZnO s vysokým obsahom Zn (Recytec, Waelz), ktorý je následne použitý ako surovina v primárnej výrobe zinku. Niektoré z týchto pyrometalurgických procesov možno aplikovať aj na spracovanie iných odpadov napr. teplomery, fluorescenčné lampy a iné (Recytec, TERA).

ZÁVER

Pri doterajšom štúdiu odbornej literatúry som zistil, že existuje veľmi málo publikácií zaoberajúcich sa základným výskumom pyrometalurgického spracovania zinkových batérií v laboratórnom meradle, ktoré by popisovali správanie sa zinku pri zvýšených teplotách z termodynamického hľadiska. Z tohto pohľadu je veľmi dôležité aj správanie sa ostatných prvkov nachádzajúcich sa v použitých prenosných batériách a ich vplyv na účinnosť získavania zinku z týchto batérií. Ide o prvky ako chlór, mangán, draslík, ktoré sú v zinkových batériách prítomné vo forme MnO₂, NH₄Cl, ZnCl₂, KOH a iné. Preto by som sa v ďalšom období chcel zaoberať aj štúdiom správania sa týchto kovov pri pyrometalurgickom spracovaní zinok-uhlíkových a alkalických batérií.

Podakovanie:

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektu VEGA 1/0123/11.

~ in Slovakia Centre Bratislava

LITERATÚRA

- [1] SAYILGAN. E. Et. al.: A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline a zinc-carbon batteries. In: Hydrometallurgy, 2009, s. 158-166
- [2] ADEKOLA. A. F. et. al.: Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc-carbon batteries. In: Journal of Hazardous Materials, 2009, s. 838-844
- [3] HAVLÍK. T., DEMETER. P.: Recyklácia použitých prenosných batérií a akumulátorov, Košice 2009, ISBN 978-80-89284-27-6.
- [4] ŠTOFKO M., ŠTOFKOVA M. Neželezné kovy, Košice 2000, ISBN 80-7099-527-0
- [5] BERNARDES A.M. et. al.: An overview on the current processes for the recycling of batteries. In: Journal of Power Sources, 2004, s. 311-319
- [6] FRENAY. J. et. al.: Minerallurgical and metallurgical processes for the recycling of used domestic batteries. In: Proceedings of the second international conference on recyclig of metals, 1994, ASM, pp. 13-20