



UNIUNEA EUROPEANĂ



GVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

Investește în oameni!

Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Axa prioritară: 1 „Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere”

Domeniul major de intervenție: 1.5 „Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării”

Titlul proiectului: „Studii doctorale inovative într-o societate bazată pe cunoaștere”

Cod Contract: POSDRU/88/1.5/S/60185

Beneficiar: Universitatea Babeș - Bolyai”

**UNIVERSITATEA ”BABEȘ-BOLYAI” CLUJ NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE INGINERIE CHIMICĂ**



RECUPERAREA ZINCULUI DIN BATERII UZATE Zn-MnO₂

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător Științific,

Prof. univ. dr. ing. Petru ILEA

Doctorand,

Ing. Mihaela Ștefana ANTON

Cluj-Napoca

2012

COMISIA

Președinte: Conf. Dr. ing. Sanda Andrada MĂICĂNEANU, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

Conducător științific: Prof. Dr. ing. Petru ILEA Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca

1. Referent: Prof. Dr. ing. Nicolae VASZILCSIN Universitatea Politehnică, Timișoara

2. Referent: Prof. Dr. Andreas BUND Universitatea Tehnică, Ilmenau

3. Referent: Prof. Dr. Liana Maria MUREȘAN Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca

Data susținerii publice: 26 octombrie 2012

CUPRINS

Introducere.....	8
Partea I. STUDIU BIBLIOGRAFIC	
1. ASPECTE GENERALE PRIVIND RECICLAREA BATERIILOR UZATE.....	11
2. STRUCTURA ȘI COMPOZIȚIA BATERIILOR UZATE Zn-MnO₂.....	12
3. PROCESE DE RECUPERARE A ZINCULUI DIN BATERII UZATE Zn-MnO₂.....	18
3.1. Procese pirometalurgice.....	21
3.2. Procese hidrometalurgice.....	22
3.2.1.Procedee preliminare de sortare și dezmembrare.....	22
3.2.2.Procedee de solubilizare a materialului electrodic inactiv.....	23
3.2.2.1. Solubilizarea neutră.....	24
3.2.2.2. Solubilizarea acidă.....	24
3.2.2.3. Solubilizarea alcalină.....	27
3.3. Procedee electrochimice de recuperare a zincului din baterii uzate Zn-MnO₂.....	28
Partea II. Contribuții personale	
4. SOLUBILIZAREA MATERIALULUI ELECTRODIC INACTIV.....	35
4.1. Dezmembrarea și separarea componentelor din bateriile uzate.....	35
4.2. Solubilizarea chimică a materialului electrodic inactiv.....	36
4.2.1.Solubilizarea acidă.....	37
4.2.1.1. Influența concentrației H ₂ SO ₄ și a raportului de amestecare solid: lichid.....	38
4.2.1.2. Influența timpului de solubilizare	40
4.2.1.3. Influența temperaturii de solubilizare.....	41
4.2.1.4. Analizele ANOVA privind interacțiunile parametrilor studiați	41
4.2.2.Solubilizarea alcalină.....	45
4.3. Solubilizarea electrochimică	47
4.4. Concluzii parțiale.....	51
5. SOLUBILIZAREA RESTURILOR ANODICE DE ZINC	52
5.1. Solubilizarea chimică.....	54
5.2. Solubilizării electrochimică.....	55
5.2.1. Influența densității de curent anodic	56
5.2.2. Influența concentrației inițiale de Zn ²⁺	57
5.2.3. Influența concentrației H ₂ SO ₄	59
5.3. Concluzii parțiale.....	63

6. ELECTROEXTRACȚIA ZINCULUI UTILIZÂND SOLUȚII SINTETICE.....	64
6.1. Influența ionilor de Mn²⁺ și Fe²⁺ asupra electrodepunerii zincului.....	64
6.2. Influența densității de curent și a compoziției soluției de electrolit asupra electrodepunerii zincului.....	72
6.2.1. Electrodepunerea zincului din soluții sintetice pure. Influența densității de curent și a pH-ului.....	73
6.2.2. Electrodepunerea zincului în prezența ionilor Fe ²⁺ și Mn ²⁺	75
6.3. Concluzii parțiale.....	76
7. ELECTROEXTRACȚIA ZINCULUI UTILIZÂND SOLUȚII REZULTATE ÎN URMA SOLUBILIZĂRII ACIDE A MATERIALELOR ELECTRODICE.....	77
7.1. Separarea Mn²⁺ prin oxidare chimică cu (NH₄)₂S₂O₈.....	77
7.2. Caracterizarea electrochimică a MnO₂ sintetizat.....	82
7.3. Electroextracția Zn și electrosinteza paralelă a MnO₂.....	89
7.3.1. Influența densității de curent.....	92
7.3.2. Influența concentrației metalelor.....	97
7.4. Concluzii parțiale.....	104
8. FLUX TEHNOLOGIC PROPUȘ PENTRU RECICLAREA BATERIILOR UZATE.....	105
8.1. Descrierea detaliată a fluxului tehnologic propus.....	105
8.2. Bilanț de masă pentru solubilizarea acidă a materialelor electrodice.....	110
8.3. Bilanț de masă pentru electroextracția zincului în reactor compartimentat.....	112
9. CONCLUZII GENERALE.....	119
Activitatea științifică a doctorandului.....	123
Mulțumiri.....	124
Bibliografie.....	125

INTRODUCERE

Teza de doctorat abordează o tematică de actualitate și anume, recuperarea zincului din baterii uzate, utilizând procedee electrochimice.

În ultimii ani, s-a acordat o importanță sporită recuperării metalelor din deșeuri. Deșeurile conțin o proporție însemnată de materiale valorificabile, care pot fi (re)utilizate în procesul de producție, ceea ce face să scadă nevoia de a apela la resurse minerale încă neexploatate. O categorie importantă de deșeuri o reprezintă cele care conțin zinc și provin din baterii uzate (BU).

Reciclarea și reutilizarea ulterioară a metalelor din bateriile uzate devine esențială, datorită preocupărilor legate de mediu și a noilor reglementări în domeniu.

Pentru a diminua costurile și a optimiza procesul de reciclare a BU este foarte importantă cunoașterea detaliată a structurii fiecărui tip de sursă electrochimică (baterie, acumulator), precum și identificarea compoziției chimice pentru stabilirea tehnologiei de urmat în vederea reciclării acestora.

În acest context, teza de doctorat dezvoltă o tehnologie de reciclare a zincului din bateriile uzate de tip Zn-MnO₂ (BZMU). Teza de doctorat este structurată în două părți: partea de analiză a rezultatelor redată în literatura de specialitate (capitolele 1-3) și partea de contribuții experimentale personale (capitolele 4-8).

Partea de analiză a literaturii de specialitate abordează: aspectele generale și particulare ale procesului de reciclare a bateriilor Zn-MnO₂, descrierea principalelor caracteristici ale acestor tipuri de deșeuri, descrierea principalelor tehnologii de reciclare aplicate industrial, precum și sintetizarea informațiilor legate de procedeele de solubilizare și recuperare a zincului și manganului din baterii uzate.

Pornind de la literatura existentă pe această temă, s-au dezvoltat alternative electrochimice de solubilizare și de recuperare a metalelor din baterii, menite să eficientizeze procesul de reciclare și să completeze informația existentă.

În acest context, contribuția personală cuprinde:

- (i) Caracterizarea chimică a materialelor electrodice obținute în urma dezmembrării bateriilor uzate;
- (ii) Solubilizarea chimică/ electrochimică a componentelor electrodice din bateriile uzate;

- (iii) Separarea ionilor Mn^{2+} prin oxidare chimică cu $(NH_4)_2S_2O_8$ și caracterizarea electrochimică a MnO_2 obținut.
- (iv) Electroextracția zincului din soluțiile rezultate în procedeul de solubilizare a materialului electrodic inactiv, respectiv a resturilor anodice de zinc;
- (v) Elaborarea unui flux tehnologic de recuperare a zincului și manganului, bazat pe rezultatele experimentale obținute.

Studiile au fost complexe, realizându-se evaluarea diferiților parametri ai procedeelor implicate, în vederea eficientizării procesului de reciclare.

Rezultatele experimentale obținute au fost valorificate prin publicații și participări la conferințe naționale și internaționale, enumerate în finalul tezei.

Cuvinte cheie: reciclare, baterii Zn-MnO₂, electrodepunere, flux tehnologic

4. SOLUBILIZAREA MATERIALULUI ELECTRODIC INACTIV

În concordanță cu datele de literatură, cercetările legate de solubilizarea materialului electrodic inactiv (MEI) au presupus o etapă preliminară de dezmembrare și separare a componentelor BU, urmată de solubilizarea propriu zisă în mediu acid sau alcalin.

În acest studiu au fost folosite baterii uzate Zn-ZnCl₂-MnO₂, de tipul R20. Acestea au fost tăiate manual în jumătăți, de-a lungul axei longitudinale utilizând un fierăstrău. Materialul electrodic inactiv (MEI) din interiorul BZMU (conținând un amestec de oxizi de mangan, ZnO, ZnCl₂, FeO și cărbune etc.) este separat de alte părți metalice, hârtie și plastic, greutatea sa reprezentând aproximativ 65 % din greutatea totală a bateriei (vezi tabelul 1).

Tabelul 1. Componentele BZMU după etapa de dezmembrare.

Component baterie	g	%
MEI	63.3	65.16
Resturi anodice de Zn	11.9	12.25
Carcasa exterioară, plastic, colector curent	20.12	20.71
Pierderi la manipulare, tăiere	1.83	1.88
TOTAL	97.15	100

Procedeele chimice de analiză au permis determinarea conținutului de metale, prin intermediul spectroscopiei de absorbție atomică (AAS). În acest sens, s-a folosit un spectrometru de absorbție atomică Avanta AAS (GBC Scientific Equipment, Dandenong, Australia). Pentru analiza AAS, MEI a fost dizolvat în apă regală timp de 2 ore, la un raport de amestecare solid: lichid (S:L) de 1:10. Rezultatele analizelor au evidențiat un conținut de aproximativ: 20 % Zn, 30 % Mn, 0.7 % Fe (procente calculate în raport cu masa de solid luată pentru analiză; alte componente, grafit și oxigen, reprezintă diferența până la 100 %).

Cantitatea mare de material electrodic inactiv, precum și conținutul ridicat de metale justifică necesitatea recuperării și reciclării BZMU.

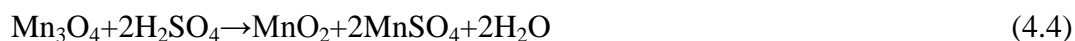
Următoarea etapă a acestui proces de recuperare a zincului este solubilizarea chimică a metalelor din MEI. Solubilizarea chimică a MEI s-a realizat în două medii de reacție: în H₂SO₄, respectiv în NaOH, în vederea evaluării gradelor de solubilizare (GS) ale metalelor.

Solubilizarea acidă a MEI [1, 2] are în vedere o recuperare ulterioară a zincului prin electrodepunere; mediile apoase au fost preferate la nivel industrial și aproximativ 80 % din producția mondială de zinc folosește soluții pe bază de acid sulfuric și sulfat de zinc [3, 4].

Solubilizarea acidă are loc conform următoarelor reacții [5]:



Solubilizarea oxizilor inferiori ai Mn_xO_y , Mn_2O_3 sau Mn_3O_4 este parțială datorită producerii de MnO_2 , care este insolubil în soluția apoasă de H_2SO_4 [6, 7, 8]:



Gradele de solubilizare ale metalelor s-au evaluat în funcție de parametrii solubilizării: concentrația de acid sulfuric (0.05, 0.5, 1, 2 M), raport de amestecare solid: lichid (S:L= 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:40, respectiv 1:60), timp (30, 60, 90, respectiv 120 minute) și temperatură de solubilizare (40, 60, respectiv 80 °C). Influențele acestor parametrii asupra gradului de solubilizare, precum și interacțiunile dintre aceștia sunt redată în cele ce urmează.

Rezultatele obținute în cadrul acestui studiu au evidențiat condițiile adecvate obținerii unui grad de solubilizare al zincului cât mai ridicat. Astfel, pentru raportul de amestecare S: L = 1:5, timp de reacție 1 oră, în H_2SO_4 2 M, la temperatura camerei, s-a obținut un grad de solubilizare de 98 % pentru zinc, 24 % pentru mangan și 18 % pentru fier [1]. Deși gradul de solubilizare al zincului este satisfăcător, cantitatea mare de mangan solubilizată va crea dificultăți în recuperarea electrochimică a zincului.

Rezultatele experimentale privind solubilizarea acidă a MEI, obținute la temperatura camerei, au fost analizate prin intermediul analizei statistice ANOVA, conform algoritmului Yates [6,9], în vederea stabilirii interacțiunii dintre parametrii experimentali studiați. Efectele cu o semnificație statistică mai mică de 95 % nu au fost raportate.

După cum se poate observa și din Figura 1, parametrii care manifestă efecte semnificative asupra solubilizării Zn sunt: (A) concentrația de acid sulfuric utilizată, care are un puternic efect pozitiv (22 %) asupra GS, (B) raportul de amestecare S:L (3.5 %), (C) timpul de solubilizare (2.5 %), respectiv interacțiunea dintre concentrația de H_2SO_4 și raportul de amestecare S:L, care are un efect negativ asupra gradului de solubilizare al Zn (-3 %). Acest din urmă aspect, denotă faptul că o dată cu creșterea raportului de amestecare, efectul pozitiv al concentrației de H_2SO_4 se diminuează. Acest rezultat se poate datora unui set de reacții complexe care au loc în timpul solubilizării MEI.

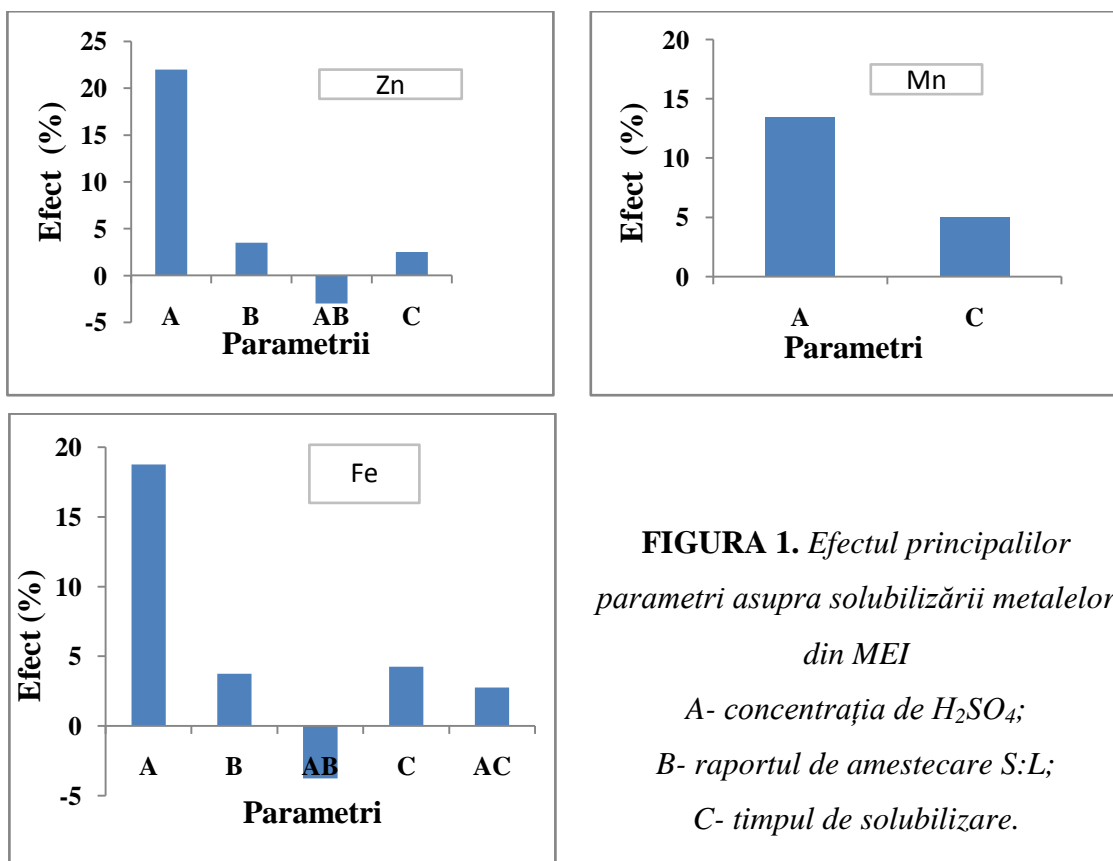


FIGURA 1. Efectul principalilor parametri asupra solubilizării metalelor din MEI

A- concentrația de H_2SO_4 ;

B- raportul de amestecare S:L;

C- timpul de solubilizare.

În ceea ce privește solubilizarea Mn, conform figurii 1 există doar 2 parametri care influențează pozitiv acest procedeu, și anume: concentrația de acid (13.5 %), respectiv timpul de solubilizare (5%). Efectul pozitiv al concentrației H_2SO_4 asupra solubilizării Zn și Mn a fost observat și în literatura de specialitate [5, 6].

Solubilizarea Fe din MEI este influențată pozitiv de concentrația de H_2SO_4 (18 %), de timpul de solubilizare (4 %), respectiv de raportul de amestecare S:L (3 %). Interacțiunea dintre concentrația de acid și timpul de solubilizare este una pozitivă, în timp ce interacțiunea dintre concentrația de acid și raportul de amestecare are un efect negativ asupra procedurii de solubilizare al fierului.

Solubilizarea alcalină a MEI s-a realizat în mediu de NaOH. Ca și în cazul utilizării H_2SO_4 , s-a evaluat efectul concentrației NaOH (1, 3, respectiv 6 M), precum și a temperaturii (25, 80 °C) asupra GS, ținându-se cont de rezultatele obținute în literatură [10]. Creșterea concentrației de NaOH duce la obținerea unor grade de solubilizare de până la 60 % Zn. Creșterea temperaturii mediului de reacție nu îmbunătățește însă solubilizarea zincului. Datorită gradului de solubilizare

scăzut al zincului, în mediu alcalin, în continuare cercetările s-au realizat utilizând solubilizarea acidă.

Solubilizarea electrochimică a MEI din bateriile uzate Zn-MnO₂ s-a realizat pentru a îmbunătăți performanța solubilizării chimice în mediu slab acid. Testele de solubilizare anodică a MEI au fost efectuate comparativ în H₂SO₄ 0.5 M și 2 M, la valori ale intensităților de curent anodic în domeniul 0.2 – 0.6 A. Catodul a fost confecționat din aluminiu. Aluminiul este folosit din cauza aderenței scăzute a zincului depus, care ulterior poate fi îndepărtat cu ușurință de pe catod [11]. Ansamblul anodic a constat dintr-un filtru sac din nylon, care conținea materialul electrodic inactiv al bateriei și colectorul de curent din plumb.

Rezultatele comparative între solubilizarea chimică (SC) și cea electrochimică (SE) sunt redate în Tabelul 2. Astfel pentru H₂SO₄ 0.5 M, prin utilizarea metodei electrochimice, gradul de solubilizare al Zn a crescut până la aproximativ 90 %.

Tabelul 2. Gradul de solubilizare pentru Zn, Mn și Fe prin solubilizarea chimică și electrochimică în H₂SO₄, raport de amestecare S:L = 1:10, timp reacție 1 oră, la 25°C.

Metoda de solubilizare	I (A)	H ₂ SO ₄ (M)					
		0.5			2		
		Zn	Mn	Fe	Zn	Mn	Fe
		Grad de solubilizare					
SC	-	56	18	8	98	24	18
SE	0.2	90	3	7	96	27	23
	0.4	91	2	4	98	25	28
	0.6	91	3	5	98	17	20

Scăderea gradului de solubilizare a Mn²⁺ și Fe²⁺ o dată cu creșterea densității de curent poate fi atribuită precipitării oxidative a manganului și fierului, din cauza generării ionilor de MnO₄⁻, care determină oxidarea Mn(II), Fe(II) la oxizi cu valențe superioare (MnO₂ și Fe(OH)₃) [1].

În aceste condiții, electroextracția ulterioară a zincului pur este mai simplă și mai eficientă decât în prezența unor concentrații mai mari de Mn²⁺ și Fe²⁺. Totodată procedeul permite și electroextracția concomitentă a zincului, chiar dacă randamentul de curent catodic nu este optim în condițiile stabilite în această etapă a cercetărilor.

5. SOLUBILIZAREA RESTURILOR ANODICE DE ZINC [12, 13, 14]

Resturile anodice de zinc pot fi valorificate prin tratamente pirometalurgice (în topitură de 10 % NH_4Cl , 10 % KCl , 10 % NaCl) la temperaturi de peste 600 K, materialul rezultat fiind apoi supus unor prelucrări hidrometalurgice [15]. În cadrul cercetărilor noastre, propunem dizolvarea directă a acestora în mediu de H_2SO_4 . Și în acest caz, experimentele au presupus solubilizarea chimică, respectiv electrochimică în mediu acid.

Solubilizarea chimică a resturilor anodice de Zn (RAZ) s-a realizat la diferite concentrații de acid (1.5, 2.0, respectiv 4 M) și rapoarte de amestecare (1:10, 1:20, 1:50).

O solubilizare completă a avut loc în H_2SO_4 2.0 M la un timp de reacție de 20 de ore, indiferent de raportul de amestecare utilizat. În H_2SO_4 1.5 M doar în cazul utilizării rapoartelor de amestecare mari (1:50) se asigură un grad de solubilizare avantajos (91 % după 24 de ore). Utilizarea concentrațiilor mai mari de H_2SO_4 (4 M) determină pasivarea zincului, împiedicând astfel dizolvarea completă a deșeurii. Având în vedere durata relativ lungă a procedurii de solubilizare chimică a acestor deșeuri, a fost dezvoltat un studiu electrochimic, care să permită dizolvarea anodică a RAZ și recuperarea zincului catodic.

Alternativa electrochimică de solubilizare a RAZ din BZMU, s-a realizat utilizând concentrații diferite de H_2SO_4 (0.5, 2 M), respectiv de ioni Zn^{2+} (10 - 40 g/L). Densitățile de curent anodic la care s-a investigat procedeul de dizolvare au fost 217, 434, 652, 870, respectiv 1087 A/m^2 .

Rezultatele obținute au scos în evidență faptul că procedeul de solubilizare este unul lent și nu poate fi accelerat prin creșterea densității de curent. Atunci când densitatea curentului anodic a crescut la 1087 A/m^2 , gradul de solubilizare a scăzut de la 45 % la 34 %, iar randamentul de curent catodic (r_{fc}) a înregistrat o scădere de la 75 % la 50 %, în mediu de H_2SO_4 0.5 M. Având în vedere aceste rezultate, s-a stabilit că densitate de curent optimă a procedurii de electrodisolvare este de 217 A/m^2 .

Rezultatele experimentale privind influența concentrației ionilor Zn^{2+} asupra parametrilor ilustrează obținerea unor r_{fc} mari (93-98 %) o dată cu creșterea concentrației ionilor Zn^{2+} și a unor consumuri specifice de energie (~0.4 kWh/kg Zn) mult mai mici decât cele obținute în electrodepunerea convențională a zincului (3 – 4.3 kWh/kg Zn) [16, 17]. În domeniul de concentrații studiat, GS nu variază foarte mult.

Creșterea concentrației de H_2SO_4 de la 0.5 M la 2.0 M, duce la obținerea unui grad de solubilizare de 73 %, înregistrând o creștere de aproximativ 20 %; însă în mediu de H_2SO_4 2 M

randamentul de curent catodic scade drastic ($r_{F,c} \sim 50\%$, față de 75% în H_2SO_4 0.5 M), datorită descărcării excesive a H_2 .

6. ELECTROEXTRACȚIA ZINCULUI UTILIZÂND SOLUȚII SINTETICE

Pentru a cunoaște în detaliu particularitățile procedurii de electroextracție a zincului, s-a realizat un studiu fundamental și aplicativ al acestuia.

Studiul fundamental al electroextracției zincului din soluții sintetice s-a realizat prin voltametrie ciclică, la diferite concentrații de Zn^{2+} ($10 - 20$ g/L), Mn^{2+} ($0.1-0.5$ g/L), respectiv Fe^{2+} (0.005 g/L- 0.04 g/L). Influența ionilor de Mn^{2+} și Fe^{2+} asupra procedurii de electroextracție al zincului s-a făcut la $pH=4$, soluția apoasă fiind alcalinizată cu $NaOH$ 1 M.

Studiul aplicativ al efectului densității de curent și al pH -ului asupra procedurii de electrodepunere de Zn s-a realizat în regim galvanostatic, pe suport de aluminiu. Domeniul densității de curent catodice testate în acest caz ($100 - 350$ A/m²) a fost cel specific electrohidrometalurgiei zincului [18,11, 19].

Studiul electrodepunerii Zn ($EdZn$) din soluții sintetice în prezența ionilor Fe^{2+} și Mn^{2+} s-a făcut în mediu de H_2SO_4 0.5 M. Nivelul concentrațiilor de Zn^{2+} (5 g/L), Fe^{2+} (0.1 g/L) și Mn^{2+} (1 g/L) au fost stabilite în funcție de rezultatele obținute la solubilizarea MEI în H_2SO_4 0.5 M. Densitățile de curent testate au fost cuprinse în domeniul $100 - 1000$ A/m².

Rezultatele obținute în cadrul studiului fundamental de voltametrie ciclică au pus în evidență efectele nocive pe care ionii Mn^{2+} și Fe^{2+} le au asupra electrodepunerii Zn , printre ele numărându-se: deplasarea potențialului de reducere spre valori mai negative și scăderea cantității de Zn depus o dată cu creșterea concentrației de Mn^{2+} și Fe^{2+} în soluția de electrolit [20] (vezi figurile 2-5).

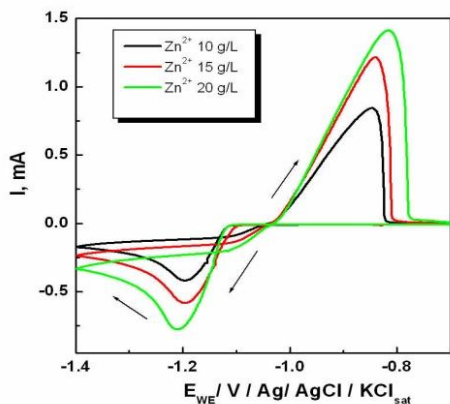


FIGURA 2. Influența concentrației de Zn^{2+} asupra EdZn.

Condiții experimentale: soluții de electrolit, Zn^{2+} (10 g/L; 15 g/L; 20 g/L) la pH=4; viteza de baleiaj, 50 mVs^{-1} ; potențial de start, -0.5 V vs. $Ag/AgCl/KCl_{sat}$.

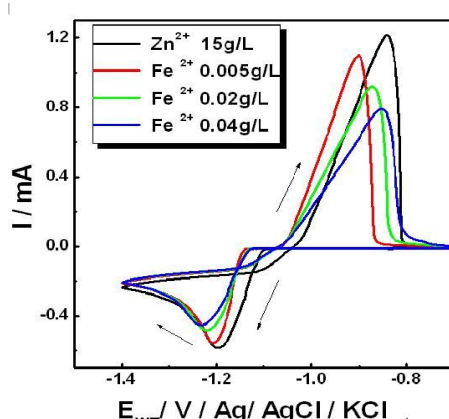


FIGURA 3. Influența concentrației de Fe^{2+} asupra electrodepunerii Zn.

Condiții experimentale: soluții de electrolit, Zn^{2+} (15 g/L) și Fe^{2+} (0.005 g/L; 0.02 g/L; 0.04 g/L) la pH=4; viteza de baleiaj, 50 mVs^{-1} ; potențial de start, -0.5 V vs. $Ag/AgCl/KCl_{sat}$.

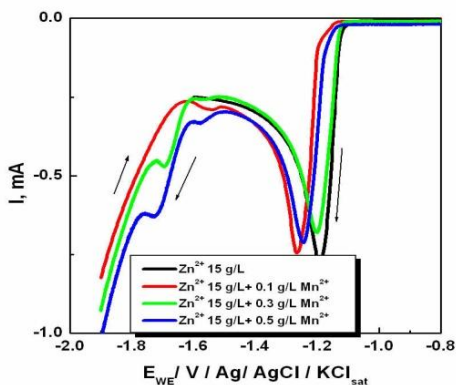


FIGURA 4. Influența concentrației de Mn^{2+} asupra EdZn.

Condiții experimentale: soluții de electrolit, Zn^{2+} (15 g/L) și Mn^{2+} (0.1 g/L; 0.3 g/L; 0.5 g/L) la pH=4; viteza de baleiaj, 50 mVs^{-1} ; potențial de start, -0.5 V vs. $Ag/AgCl/KCl_{sat}$.

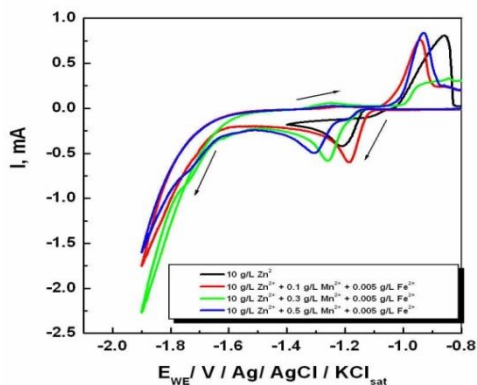


FIGURA 5. Influența concentrației de Mn^{2+} și Fe^{2+} asupra EdZn.

Condiții experimentale: soluții de electrolit, Zn^{2+} (10 g/L), Mn^{2+} (0.1 g/L; 0.3 g/L; 0.5 g/L) și Fe^{2+} (0.005 g/L) la pH=4; viteza de baleiaj, 50 mVs^{-1} ; potențial de start, -0.5 V vs. $Ag/AgCl/KCl_{sat}$.

Rezultatele obținute în studiul aplicativ (vezi figura 6) arată că efectul acidității este foarte important în electrodepunerea zincului, ducând la o scădere drastică a $r_{F,C}$ de până la aproximativ 40 % în soluție apoasă H_2SO_4 2 M. Studiile anterioare [11, 21, 22] au demonstrat o inhibare a

procedeului de electrodepunere a zincului în soluții foarte acide datorită absorbției H_2 . Astfel, creșterea pH-ului determină creșterea eficienței electrodepunerii zincului ($r_{f,c} = 93\%$, $pH = 4$).

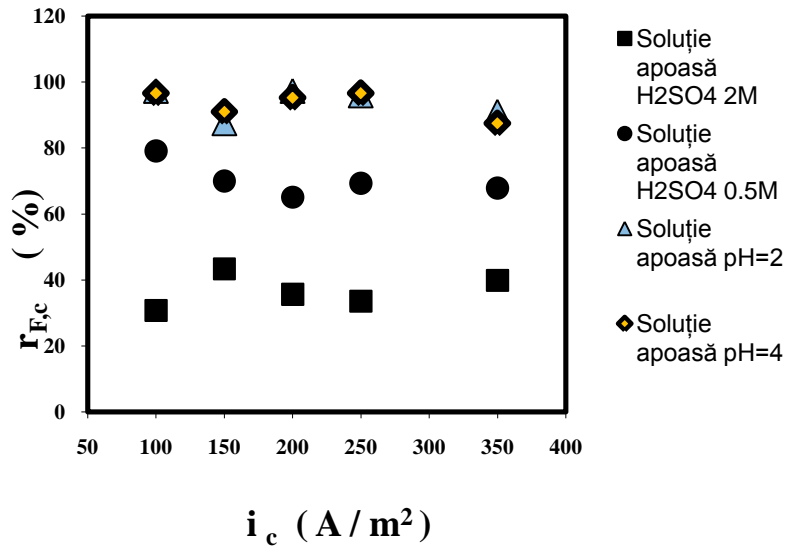


FIGURA 6. Influența acidității și a densității de curent asupra randamentului faradaic al $EdZn$ în soluții de electrolit ce conțin $5\text{ g/L } Zn^{2+}$.

Influența densității de curent asupra randamentului de curent catodic nu este semnificativă în domeniul studiat, după cum se poate observa în figura 6.

Testele de electrodepunere a zincului din soluții sintetice, similare cu cele reale au evidențiat dificultatea recuperării zincului cu randamente de curent ridicate, în prezența ionilor Mn^{2+} , respectiv Fe^{2+} . În funcție de densitatea de curent aplicată, randamentul de curent catodic este mic (22-48 %), creșterea densității de curent determinând scăderea eficienței procedeului de electrodepunere al Zn . Acest lucru se datorează realizării scurtcircuitului electrochimic în cazul utilizării unei celule necompartimentate; ionii Fe^{2+} și Mn^{2+} se oxidează la anod și apoi se reduc la catod.

Datorită randamentelor scăzute aferente electroextracției zincului, în prezența ionilor de Mn^{2+} , pentru îmbunătățirea r_{fc} este necesară separarea ionilor de Mn^{2+} din soluția de electrolit, prin procedee chimice sau electrochimice. Separarea chimică, respectiv electrochimică a Mn^{2+} , precum și caracterizarea electrochimică a materialului chimic obținut sunt dezbătute în capitolul ce urmează.

7. ELECTROEXTRACȚIA ZINCULUI DIN SOLUȚII REZULTATE ÎN URMA SOLUBILIZĂRII ACIDE A MATERIALELOR ELECTRODICE

Separarea chimică a Mn^{2+} din soluțiile rezultate de la solubilizarea în H_2SO_4 a materialului electrodic inactiv, s-a realizat prin utilizarea persulfatului de amoniu. Oxidarea chimică a manganului, cu $(NH_4)_2S_2O_8$ a permis obținerea unui grad ridicat de precipitare al Mn (GPM) sub formă de MnO_2 , fără a afecta conținutul de Zn din soluție. Spectrele X-ray a probelor solide au evidențiat o structură ce corespunde formulei: $(NH_3)_2(Mn_xO_y)$. Cele mai bune rezultate au fost obținute la pH=4, respectiv la pH=6 când GPM a fost cel mai mare (~ 90 %), iar în cazul zincului s-au obținut cele mai mici grade de precipitare (28 % pentru pH=4 și 5 % pentru pH=6). Condițiile optime au fost de 20 % $(NH_4)_2S_2O_8$, timp de reacție de 3 ore și temperatura 90 °C.

De precizat că solubilizările și precipitarea dioxidului de mangan au fost făcute de către colaboratorii de la Univesitatea din Aquila, Italia iar caracterizarea electrochimică a MnO_2 sintetizat la Universitatea Babeș-Bolyai. Rezultatele acestor cercetări sunt prezentate în lucrarea [23].

Caracterizarea electrochimică a MnO_2 obținut prin reacția de oxidare chimică cu $(NH_4)_2S_2O_8$ s-a realizat prin intermediul voltametriei ciclice (CV). Pentru a compara performanța dioxidului de mangan sintetizat s-au făcut în paralel măsurători utilizând MnO_2 rezultat din dezmembrarea a 3 baterii comerciale încărcate. Cele trei baterii comerciale Toshiba R6KG AA de 1.5 V, GP Heavy Duty 1604E6 F22 9 V, Heavy Duty Chrome BR03 AAA 1.5 V au fost dezmembrate, materialul electrodic inactiv recuperat, mărunțit, spălat cu apă pentru a dizolva electrolitul de $ZnCl_2$ și apoi uscat la temperatura camerei circa 48 de ore, până la masă constantă.

Prepararea electrozilor s-a realizat prin amestecarea a 80 % (masice) pulbere de MnO_2 cu 20 % grafit (Fluka, purum praf; $\leq 0,1$ mm). Elementele constitutive, având o masă de 0.12 g, au fost amestecate cu 3 μ L ulei de parafină (Fluka, puritate analitică), pentru a obține o pastă omogenă. Electrocul de lucru s-a realizat prin introducerea acestei paste, în cavitatea internă a unui cilindru din sticlă rezultând o suprafață a electrocului disc de $0.071 \cdot 10^{-4} m^2$. Contactul electric s-a realizat cu ajutorul unei bare de grafit cu rol de colector de curent.

Capacitatea materialului electrodic a fost evaluată pe baza cantității de curent catodic înregistrate în CV-ul prin integrarea curbei catodice și raportarea acestei mărimi la valoarea vitezei de baleaj. Valorile capacității electrochimice a materialului electrodic au fost raportate la aria electrocului. Măsurătorile electrochimice denotă că oxizii sintetizați prezintă performanțe electrochimice, numai în cazul în care se aplică un tratat termic la 800 °C timp de 1 oră, în vederea eliminării NH_3 , înglobat în probe.

Conform figurii 7, proba P4, aferentă MnO_2 sintetizat la $pH=4$, prezintă valori ale capacității electrochimice inferioare celor obținute din probele comerciale. În schimb, performanțele electrochimice ale probei P6, aferentă MnO_2 sintetizat la $pH=6$ sunt superioare probelor de MnO_2 comerciale. O posibilă explicație a acestei diferențe notabile în comportamentul electrochimic al celor 2 probe este conținutul de Zn, care în P4 este mult mai mare, 28 % față de 5 % în P6.

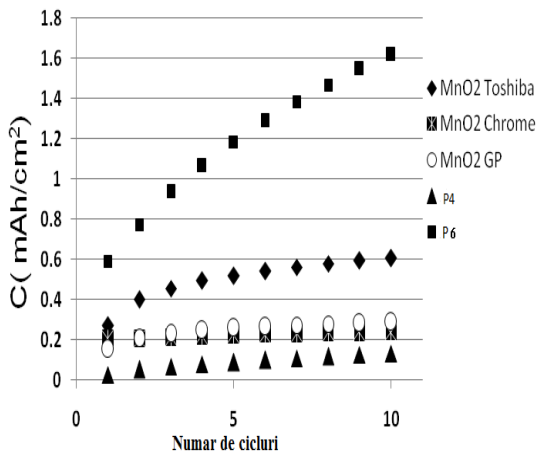


FIGURA 7. Capacitatea electrochimică a probelor de MnO_2 calculată pentru diferite cicluri din voltamogramele ciclice succesive

Separarea electrochimică a Mn^{2+} din soluțiile rezultate de la solubilizarea chimică în H_2SO_4 a BU s-a realizat într-un reactor electrochimic compartimentat, utilizând o membrană schimbătoare de anioni, Excellion I 200. Materialul catodic folosit a fost confecționat din aluminiu, iar materialul anodic a fost constituit din plumb.

Studiile s-au axat pe stabilirea influențelor densității de curent, a concentrației de Zn^{2+} și a raportului concentrațiilor ionilor $Zn^{2+} - Mn^{2+}$. Astfel, densitățile de curent testate au fost în domeniul: $50-500 A/m^2$ pentru procesul anodic, respectiv $100-500 A/m^2$ pentru procesul catodic. Soluția de catolit a constat din soluțiile rezultate la solubilizarea acidă a resturilor anodice de Zn, respectiv din soluțiile rezultate la solubilizarea MEI, înainte și după recuperarea manganului. Pentru evaluarea influenței raportului Zn: Mn asupra electrodepunerii zincului, solubilizarea s-a realizat utilizând cantități diferite de resturi anodice de Zn.

În domeniul ales pentru densitatea de curent catodic, randamentul de curent pentru electrodepunerea Zn din soluțiile rezultate la solubilizarea chimică a RAZ nu variază semnificativ o dată cu creșterea densității de curent ($\sim 71\%$). În schimb, randamentul de curent anodic, $r_{f,a}$ are o tendință de creștere accentuată o dată cu creșterea densității de curent, obținându-se o valoare maximă de 45 % la $500 A/m^2$.

Solubilizarea acidă a RAZ asigură o creștere a concentrației de Zn^{2+} în soluție, determinând electroextracția Zn cu randamente mari de curent, chiar și în prezența ionilor Mn^{2+} și Fe^{2+} . Cât timp raportul concentrațiilor Zn-Mn este peste 10:1, electroextracția Zn se realizează cu randamente de curent mai mari de 90 %. În același timp, creșterea concentrației de Zn^{2+} în soluție, duce și la modificarea morfologiei depozitelor obținute. În soluții mai diluate, aspectul depozitelor este compact și omogen, predominând tendința de a forma aglomerare sub forma de clusteri (vezi figura 8 a-b). O dată cu creșterea concentrației la aproximativ 125 g/L Zn^{2+} se observă modificarea structurii depozitului de Zn sub formă de ace, a căror dimensiune crește o dată cu creșterea concentrației (vezi figura 8 c-d).

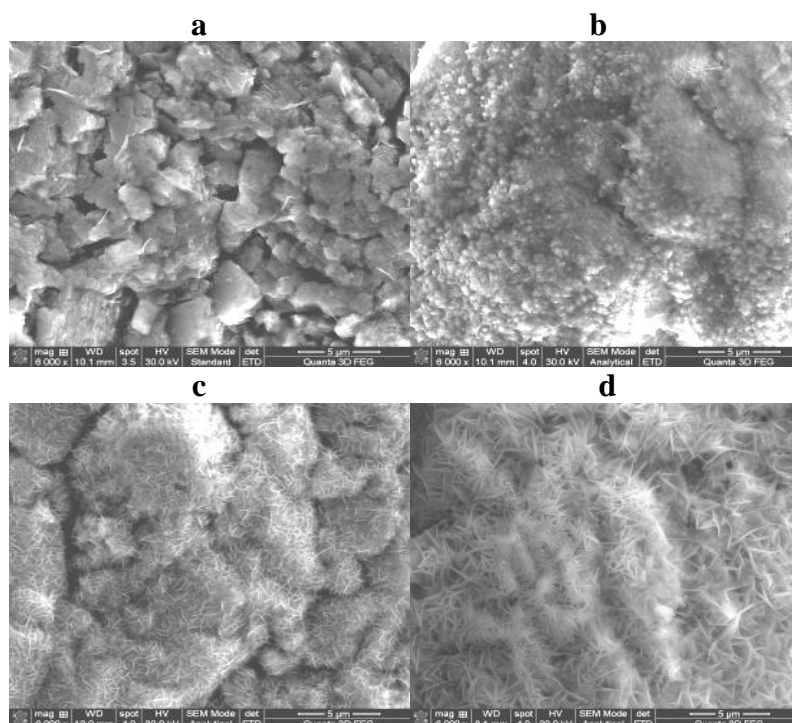


FIGURA 8. Imagini SEM ale depozitelor de Zn obținute la $500 A/m^2$ din soluții cu diferite concentrații de Zn^{2+} și Mn^{2+}

- (a) 50 g/L Zn^{2+} , 6 g/L Mn^{2+}
 - (b) 90 g/L Zn^{2+} , 8 g/L Mn^{2+}
 - (c) 125g/L Zn^{2+} , 8 g/L Mn^{2+}
 - d) 143 g/L Zn^{2+} , 12 g/L Mn^{2+}
- x 6000

În vederea identificării compușilor existenți în depozitele de MnO_2 obținute, probele au fost supuse unor analize XPS. Spectrele Mn 2p și O 1s (vezi figura 9) au fost folosite pentru evaluarea stării de oxidare a Mn în probele obținute electrochimic. Astfel după cum se poate observa din spectrele Mn 2p, probele obținute în procesul anodic, conțin ioni Mn^{3+} , respectiv Mn^{4+} . Acest lucru denotă faptul că doar o parte din intermediarul Mn^{3+} se oxidează la MnO_2 , restul rămâne înglobat în depozit. Pentru componenta Mn^{3+} , valoarea energiei maxime a picului aferent Mn 2p_{3/2}, de aproximativ 642 eV, coroborată cu deconvoluția spectrului O 1s este specifică compusului Mn_2O_3 [24]. Din spectrul experimental aferent O 1s, prin deconvoluția spectrului experimental se observă apariția celor 3 spectre componente, aferente O^{2-} , OH^- , respectiv oxigenului din H_2O . Spectrul O 1s

are un maxim la o energie de aproximativ 529.7 e V, prezentând un umăr distinct pe ramura de energie mare. Acest aspect al spectrului O 1s face deosebirea între cele 2 stări de oxidare al manganului, fiind caracteristic doar stării Mn^{4+} [25], semn că MnO_2 este componenta principală a depozitelor.

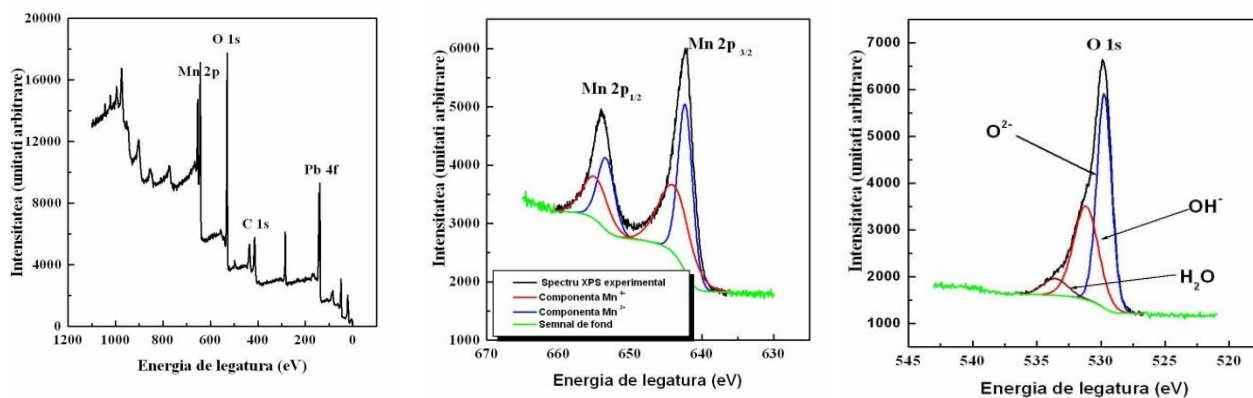


FIGURA 9. Spectre XPS, caracteristice probelor de MnO_2 obținute electrochimic

Randamentele maxime de curent obținute pentru electroextracția Zn și MnO_2 au fost de 98 % pentru Zn, respectiv 45 % pentru MnO_2 , la o densitate de curent de $500 A/m^2$ [26]. Randamentul de curent anodic a fost puternic influențat de prezența ionilor Fe^{2+} , care se oxidează consumând MnO_2 electrodepus. În acest caz se impune o separare a ionilor de Fe^{2+} din soluția de electrolit sau un control mai riguros al parametrilor electrochimici, astfel încât să fie blocată această reacție.

8. FLUX TEHNOLOGIC PENTRU RECICLAREA BATERIILOR UZATE

După etapa preliminară de sortare a bateriilor de tipul Zn-MnO₂ au loc procedee fizice de dezmembrare și separare a materialelor componente în: materiale electrodice (resturi anodice de Zn și materialul electrodic inactiv) și deșeuri secundare (carcasa exterioară metalică, hârtie, plastic și colectorul de curent din grafit).

Deșeurile secundare rezultate în urma reciclării BU, intră în diferite categorii de colectare și prelucrare, în vederea valorificării, așa cum este prezentat în continuare.

Deșeul din plastic rezultat din dezmembrarea BU este format din folii subțiri, care îmbracă bateria, asigurând izolarea electrică a contactelor electrodice. Dezvoltarea infrastructurii de reciclare a plasticului, trebuie să fie în concordanță cu cerințele pieței, astfel încât să poată fi acoperite costurile de colectare, prelucrare și transport. Produsele realizate din plasticul reciclat au costuri de fabricație mai mici decât cele realizate din materii prime. Chiar dacă este vorba o cantitate relativ mică, reciclarea plasticului rezultat în urma dezmembrării bateriilor este necesară, ținând cont de faptul că degradarea plasticului durează peste 600 de ani; tehnologia de reciclare a plasticului cuprinde procedee de tocare, spălare, uscare și granulare.

Hârtia prezentă în structura BZMU este impregnată cu soluția de electrolit și agenții de gelare. După dizolvarea acestora din urmă, în apă, hârtia poate fi reciclată de către producători de celuloză și hârtie.

Barele de colector de curent din grafit pot fi reciclate după o eventuală spălare pentru a îndepărta MEI și electrolitul cristalizat pe acestea. Reciclarea acestui deșeu din grafit este de interes în condițiile creșterii prețului grafitului pe piața mondială. Astfel având în vedere că 85 % din minele de cărbune din Australia, principalul exportator de cărbune din lume, au fost afectate de inundații în anul 2010, se estimează o creștere mare a prețului cărbunelui, inclusiv al grafitului.

Carcasa exterioară a BUZM reprezintă circa 12 % din greutatea totală și este confecționată din oțel care poate fi returnat industriei de profil.

Conform procesului tehnologic propus (vezi figura 10), recuperarea Zn și Mn din MEI și RAZ cuprinde 4 etape principale: (i) solubilizarea chimică a MEI, respectiv a RAZ în H₂SO₄, (ii) recuperarea zincului metalic în compartimentul catodic, respectiv al MnO₂ în compartimentul anodic al reactorului electrochimic I (iii) creșterea concentrației de Zn²⁺ prin trecerea peste RAZ a soluției rezultate după recuperarea MnO₂, acesta alimentând apoi compartimentul catodic al reactorului electrochimic II; (iv) creșterea concentrației de Mn²⁺ prin trecerea peste MEI a soluției

rezultate după recuperarea Zn, aceasta alimentând apoi compartimentul anodic al reactorului electrochimic II. În această etapă, aciditatea necesară procesului de electrodepunere de MnO_2 a fost menținută prin adaos de H_2SO_4 concentrat.

Bilanțul de masă (vezi tabelul 3) realizat pe baza fluxul tehnologic propus, în vederea reciclării a 2 tone de BU, evidențiază o producție orară de circa 26 kg Zn metalic, respectiv 18 kg MnO_2 .

Tabelul 3. *Bilanț de masă pentru procesarea a 2 tone baterii uzate, conform fluxul propus, 2 ore timp de funcționare al reactoarelor electrochimice.*

Materiale intrate		Materiale iesite	
Component	Cantitate (kg)	Component	Cantitate (kg)
ZnO	364	MnO_2 , baterie	528
Mn_xO_y	594	Fe	18
Fe	22	Grafit	370
Grafit	370	H_2SO_4	716.9
Zn RAZ	246	H_2O	5493
H_2SO_4	1508	Zn metalic	52.1
H ₂ O	5417	MnO_2 depus	36.8
		H ₂	6.32
		O ₂	8
		ZnSO ₄	1199
		MnSO ₄	78
		Fe ₂ (SO ₄) ₃	14
		Pierderi	0.88
TOTAL	8521	TOTAL	8521

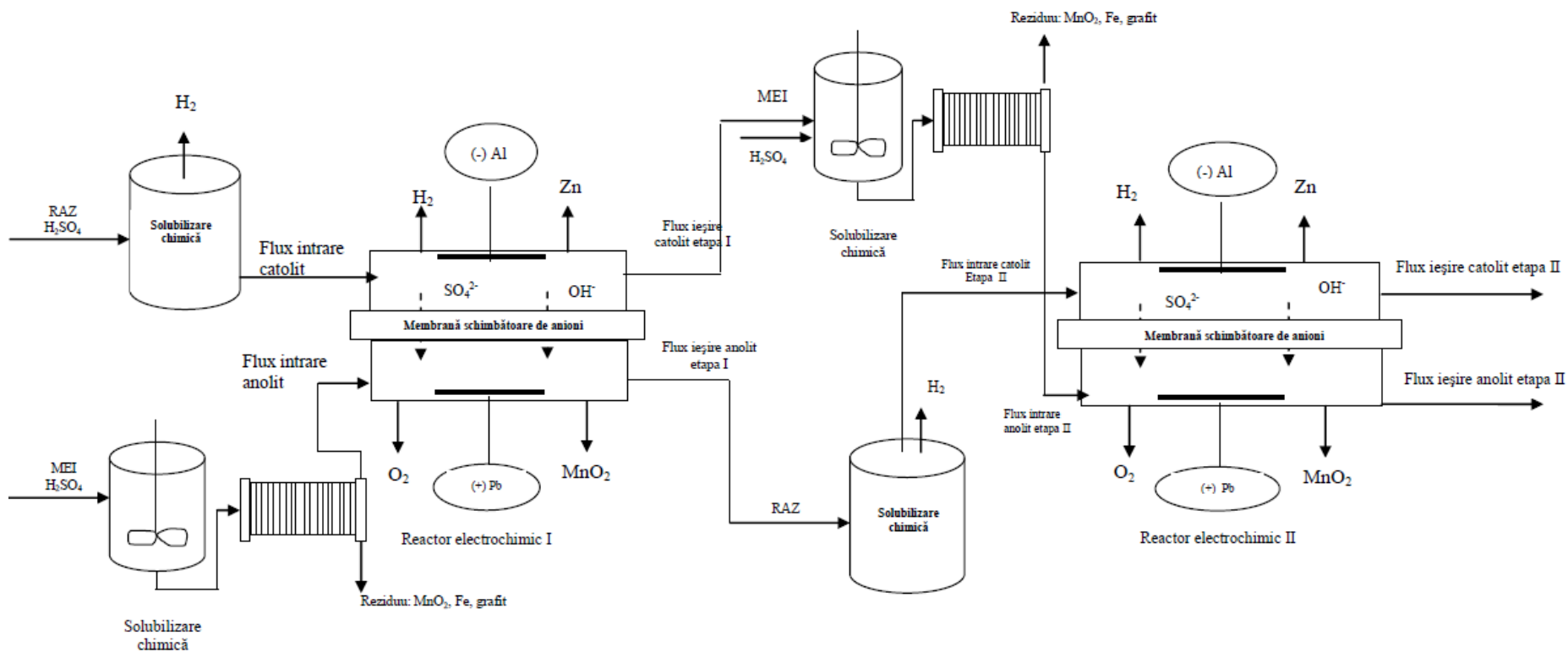


FIGURA 10. Fluxul tehnologic propus pentru reciclarea bateriilor uzate pe bază de Zn-MnO₂.

9. CONCLUZII GENERALE

În cadrul acestei teze de doctorat s-au efectuat cercetări vizând elaborarea unui procedeu de reciclare a bateriilor uzate pe bază de zinc și dioxid de mangan.

Partea de analiză a literaturii de specialitate abordează: aspectele generale și particulare ale procesului de reciclare a bateriilor Zn-MnO₂, descrierea principalelor caracteristici ale acestor tipuri de deșeuri, descrierea principalelor tehnologii de reciclare aplicate industrial, precum și sintetizarea informațiilor legate de procedeele de solubilizare și recuperare a zincului și manganului din baterii uzate. De asemenea, s-au identificat și descris principalele procese metalurgice, care stau la baza reciclării BU: pirometalurgia și hidrometalurgia, exemplificându-se principalele metode de separare a materialelor și metalelor, precum și produșii utili obținuți în cadrul fiecărei tehnologii industriale de reciclare. Astfel, la nivel industrial prin intermediul procesului hidrometalurgic recuperarea zincului și a manganului din bateriile uzate s-a realizat sub formă de săruri, oxizi, aliaje sau metale pure.

Partea de contribuții personale se referă la cercetări legate de reciclarea bateriilor uzate Zn-ZnCl₂-MnO₂, de tipul R20. În urma procedeele fizice de dezmembrare au fost recuperate materialele electrodice ale bateriei: materialul electrodic inactiv, respectiv resturile anodice de zinc. Materialul electrodic inactiv (MEI) conține un amestec de oxizi de mangan (44 % Mn_xO_y), ZnO (27 %), urme de fier, rezultat în urma dezmembrării și cărbune (27.5 %). Resturile anodice de zinc (RAZ) conțin aproximativ 98 % Zn, restul fiind urme de plumb.

Cercetările au fost în principal orientate spre (i) solubilizarea componentelor electrodice din bateriile uzate și (ii) recuperarea electrochimică a zincului metalic și parțial a dioxidului de mangan.

Concluziile acestor cercetări sunt următoarele:

1. *Solubilizarea materialului electrodic inactiv și a resturilor anodice de zinc*

Etapa de solubilizare a MEI și RAZ s-a realizat atât chimic, cât și electrochimic.

Solubilizarea chimică a MEI s-a realizat în două medii de reacție: în NaOH, respectiv în H₂SO₄, în vederea evaluării gradelor de solubilizare ale metalelor. În mediu alcalin s-a realizat solubilizarea selectivă a zincului, însă gradul de solubilizare a fost scăzut (60 %), de aceea în continuarea cercetărilor s-a utilizat doar solubilizarea acidă. Prin solubilizarea chimică a materialului electrodic inactiv s-a obținut un grad de solubilizare de 98 % ZnO, 24 % Mn_xO_y și 18 % Fe în soluția apoasă de H₂SO₄ 2 M, utilizând raportul de amestecare solid: lichid de 1:5 și timpul de solubilizare de 1 oră.

Solubilizarea electrochimică a MEI din bateriile uzate Zn-MnO₂ s-a realizat pentru a îmbunătăți performanța solubilizării chimice în mediu slab acid. Testele de solubilizare anodică a MEI au fost efectuate în H₂SO₄ 0.5 M, la valori ale intensităților de curent anodic în domeniul 0.2 – 0.6 A. Astfel, în H₂SO₄ 0.5 M, prin utilizarea metodei electrochimice, gradul de solubilizare a Zn a crescut cu 44 % față de rezultatele obținute în cadrul solubilizării chimice. În același timp, o dată cu creșterea densității de curent s-a observat o scădere a concentrației Mn²⁺ și Fe²⁺, cu aproximativ 60 %, respectiv 70 %, ca urmare a precipitării oxidative. Totodată procesul electrochimic a permis și electroextracția concomitentă a zincului, chiar dacă randamentul de curent catodic nu a fost optim în condițiile stabilite în această etapă a cercetărilor.

Solubilizarea chimică completă a resturilor anodice de Zn s-a realizat în soluții apoase de H₂SO₄ 2 M la un timp de solubilizare de 20 de ore, indiferent de raportul de amestecare utilizat. Concentrații mai mici de acid au asigurat solubilizarea completă a Zn, doar la rapoarte de amestecare mari. Utilizarea concentrațiilor mai mari de acid (H₂SO₄ 4 M) au determinat pasivarea zincului, împiedicând astfel dizolvarea completă a deșeurilor. În același timp, procesul de electrodisolvare anodică a resturilor anodice de Zn s-a realizat cu un grad de solubilizare de 73 %, respectiv un randament de electrodepunere al Zn de aproximativ 50 %, după 4 ore de electroliză.

2. *Electroextracția zincului din soluții sintetice similare cu cele rezultate în etapa de solubilizare a materialelor electrodice din bateriile uzate*

Particularitățile procesului de electroextracție a zincului s-au evidențiat prin intermediul unui studiu fundamental de voltametrie ciclică și a unui studiu aplicativ de electroextracție din soluții similare celor rezultate în urma solubilizării chimice a materialelor electrodice.

Studiul fundamental de voltametrie ciclică a pus în evidență impactul prezenței ionilor Mn²⁺ și Fe²⁺ asupra electrodepunerii Zn. Astfel, s-a constatat o deplasare a potențialului de reducere spre valori mai negative ceea ce a determinat o scădere a randamentului de curent faradaic de la aproximativ 88 % la circa 20 % (o dată cu creșterea concentrației ionilor Mn²⁺ și Fe²⁺ în soluția de electrolit). Creșterea concentrației de Zn²⁺ în soluția de electrolit diminuează efectul nociv al ionilor Mn²⁺ și Fe²⁺ asupra randamentului catodic de curent (vezi secțiunea 6.1).

Rezultatele obținute în cadrul studiului aplicativ au subliniat efectul acidității și al densității de curent asupra randamentului de curent catodic ($r_{F,c}$), în absența/prezența ionilor Fe²⁺ și Mn²⁺. Efectul acidității este foarte important în procesul de electrodepunere de zinc, ducând la obținerea unor $r_{F,c}$ de ~ 40 % în soluție apoasă H₂SO₄ 2 M, indiferent de densitatea de curent utilizată.

Creșterea pH-ului a determinat o creștere a eficienței procesului de depunere a zincului ($r_{f,c}= 93 \%$, $pH=4$).

Studiul aplicativ privind influența prezenței ionilor Fe^{2+} și Mn^{2+} , corelat cu cel al densității de curent confirmă ipoteza din studiul fundamental, în sensul în care randamentul de curent catodic scade la 22 %, o dată cu creșterea densității de curent. Acest lucru s-a datorat și scurtcircuitului electrochimic în cazul utilizării unei celule necompartimentate. Randamentele de curent scăzute ale electroextracției zincului în prezența ionilor Mn^{2+} au subliniat necesitatea separării ionilor Mn^{2+} din soluția de electrolit sau utilizarea unui reactor electrochimic compartimentat.

3. *Separarea Mn^{2+} din soluția rezultată la solubilizarea acidă a materialului electrodic inactiv*

Separarea chimică a Mn^{2+} din soluția rezultată la solubilizarea chimică a MEI în H_2SO_4 s-a realizat prin reacția de oxidare cu $(NH_4)_2S_2O_8$. Astfel, s-a obținut un grad de precipitare al MnO_2 , de circa 90 %, fără a afecta conținutul de Zn din soluție. Condițiile optime de precipitare a MnO_2 au fost: $pH=6$, temperatura de 90 °C, 20 % $(NH_4)_2S_2O_8$ și 3 ore timp de reacție.

Activitatea electrochimică a MnO_2 chimic obținut a fost evaluată prin voltametrie ciclică, cu scopul de a determina proprietățile electrochimice și de a stabili în ce măsură poate fi folosit din nou ca material catodic în bateriile Zn- MnO_2 . Astfel, caracterizarea electrochimică a materialului electrodic a presupus studii de evaluare a capacității și reversibilității electrochimice, respectiv a stabilității în timp. Pentru a compara performanța dioxidului de mangan sintetizat s-au făcut în paralel măsurători utilizând MnO_2 rezultat din dezmembrarea a 3 baterii comerciale încărcate.

Precipitatul de MnO_2 prezintă activitatea electrochimică, doar dacă este supus unui tratament termic la 800 °C, timp de 1 oră. Inactivitatea electrochimică s-a datorat prezenței NH_3 , în structura MnO_2 obținut chimic, fiind necesară eliminarea sa prin intermediul tratamentului termic. Caracterizarea electrochimică raportată în acest studiu denotă faptul că MnO_2 obținut chimic și tratat termic are valori ale capacității electrochimice ($\sim 1.6 \text{ mAh/cm}^2$) superioare probelor de MnO_2 comerciale ($\sim 0.6 \text{ mAh/cm}^2$). Astfel, acest produs se poate utiliza cu succes în construcția bateriilor cu catod de dioxid de mangan.

4. *Electroextracția zincului din soluțiile rezultate în etapa de solubilizare a materialelor electrodice din bateriile uzate*

Randamentul maxim de curent obținut pentru electroextracția zincului din soluțiile rezultate în etapa de solubilizare acidă a materialelor electrodice, într-un reactor electrochimic

compartimentat (utilizând o membrană schimbătoare de anioni) a fost de 98 %, la o densitate de curent de 500 A/m². S-a stabilit că atâta timp cât raportul concentrațiilor ionilor Zn²⁺ și Mn²⁺ este peste 10:1, electroextracția zincului se realizează cu randamente de curent mai mari de 90 %. Menținerea acestui raport, în soluția de electrolit este posibilă prin solubilizarea resturilor anodice de zinc. Randamentul de curent anodic (calculat pentru electrosinteza dioxidului de mangan) a fost de circa 45 %, la o densitate de curent de 500 A/m², fiind puternic influențat de oxidarea anodică concomitentă a ionilor Fe²⁺, respectiv de reacția redox cu MnO₂.

5. *Elaborarea unui flux tehnologic bazat pe rezultatele experimentale obținute*

Conform fluxului tehnologic propus (vezi capitolul 8), recuperarea Zn și Mn din materialele electroodice (MEI și RAZ) constă din 4 etape principale:

- (i) solubilizarea chimică a MEI, respectiv a RAZ în H₂SO₄;
- (ii) recuperarea zincului metalic în compartimentul catodic, respectiv a MnO₂ în compartimentul anodic al reactorului electrochimic I;
- (iii) creșterea concentrației de Zn²⁺ prin trecerea peste RAZ a soluției rezultate după recuperarea MnO₂, aceasta alimentând apoi compartimentul catodic al reactorului electrochimic II;
- (iv) creșterea concentrației de Mn²⁺ prin trecerea peste MEI a soluției rezultate după recuperarea Zn, aceasta alimentând apoi compartimentul anodic al reactorului electrochimic II. În această etapă, aciditatea necesară procesului de electrodepunere de MnO₂ a fost menținută prin adaos de H₂SO₄ concentrat.

Bilanțurile de masă efectuate pentru cazul în care ar fi prelucrate 2 tone de baterii uzate Zn-MnO₂, evidențiază o producție orară de circa 26 kg Zn metalic, respectiv 18 kg MnO₂. Soluțiile rezultate din acest flux tehnologic pot fi recirculate în reactoarele electrochimice în vederea recuperării metatelor.

Deșeurile secundare (hârtie, plastic, oțel, grafit) rezultate în urma reciclării bateriilor uzate pot fi redirecționate industriei de profil.

Activitatea științifică a doctorandului

Participări la conferințe, legat de tematica tezei de doctorat

1. **M. Anton**, F. Imre-Lucaci, S. Dorneanu, P. Ilea, *Zinc recovery from spent batteries I. Researches regarding dissolution and electrowinning of Zn from spent Zn-MnO₂ batteries*, National Conference with international participation “Corrosion and anticorrosive protection, 16 -18 September 2010, Cluj-Napoca, Romania
2. **M. Anton**, S-A. Dorneanu, P. Ilea , *The recovery of metals from spent alkaline Zn-MnO₂ batteries*, International Conference of Physical Chemistry “Romphyschem“, 2 - 4 June 2010, Bucharest, Romania
3. **M. Anton**, A. Manciulea, P. Ilea, *The study of zinc solubilisation process from the active mass of Zn/ZnCl₂ /MnO₂ used batteries*, International Conference “Journée d’Electrochimie, 4-8 July 2011, Grenoble, France
4. A. Manciulea, **M. Anton**, R. Racz, P. Ilea., *Zn recovery from spent batteries II. Zinc electrowinning process from Zn anode scraps of spent Zn-ZnCl₂-MnO₂ batteries*, 17th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 7-10 September 2011, Sinaia, Romania
5. **M. Anton**, A. Manciulea, U. Schmidt, A. Bund, P. Ilea, *The electrochemical dissolution of zinc anodic remnants from Zn-MnO₂ waste batteries*, Third Regional Symposium on Electrochemistry: South-East Europe, 13-17 May 2012, Bucharest, Romania
6. **M. Anton**, U.Schmidt, A. Bund, A. L. Manciulea, P.Ilea: *The Electrochemical Recovery of Zinc from Zn-MnO₂ Waste Batteries*, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 19-24 August 2012, Prague, Czech Republic.

Publicații

1. **M. Anton**, A. Manciulea, P. Ilea , *Comparative study of solubilization for Recycling metals from spent batteries*, Studia UBB Chemia LVI 4 (2011) 223 – 233
2. M. Anton, A. Manciulea, U. Schmidt, A. Bund, P. Ilea, *Hydrometallurgical flow for zinc recovery from Zn-MnO₂ waste batteries I. Zinc solubilization from anodic remnants*, Studia UBB Chemia (2012) Accepted manuscript
3. P. Macolino, A.L. Manciulea, **M.S. Anton**, P. Ilea, F. Veglio, *Recovering Mn from leaching solutions of alkaline spent batteries with ammonium peroxodisulfate*, In progress
4. **M. Anton**, A.Manciulea, O. Ponta, P. Ilea, *Electrodeposition of Zn and MnO₂ from solutions obtained in the leaching steps of the electrodic materials of Zn-MnO₂ batteries*, In progress

Autoarea dorește să mulțumească pentru suportul financiar din Proiectul cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013.

Axa prioritară: 1 „Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere”

Domeniul major de intervenție: 1.5 „Programe doctorale și postdoctorale în sprijinul cercetării”

Titlul proiectului: „Studii doctorale inovative într-o societate bazată pe cunoaștere”

Cod Contract: POSDRU/88/1.5/S/60185

Beneficiar: Universitatea Babeș - Bolyai”, Cluj-Napoca, România

BIBLIOGRAFIE

1. M. Anton, A. Manciualea, P. Ilea, *Comparative study of solubilization for recycling metals from spent batteries*, **Studia UBB Chemia LVI (4) (2011) p. 223–233.**
2. M. Anton, A. Manciualea, P. Ilea, *The study of zinc solubilisation process from the active mass of Zn/ZnCl₂/MnO₂ used batteries*, **Conferința Internațională “Journée d’Electrochimie, 4-8 Iulie 2011, Grenoble, Franța**
3. P. S. D. Brito, S. Patrício, L. F. Rodrigues, C. A. C. Sequeira, *Electrodeposition of Zn–Mn alloys from recycling Zn–MnO₂ batteries solutions*, **Surface and Coatings Technology 206 (13) (2012) p. 3036-3047.**
4. C. K. Sarangi, B. C. Tripathy, I. N. Bhattacharya, T. Subbaiah, S. C. Das, B. K. Mishra, *Electrowinning of zinc from sulphate solutions in the presence of perfluoroglutaric acid*, **Minerals Engineering 22 (14) (2009) p. 1266-1269.**
5. E Sayilgan, T. Kukrer, F. Ferella, A. Akcil, F. Veglio, M. Kitis, *Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc–carbon batteries in acidic media*, **Hydrometallurgy 97 (1-2) (2009) p. 73–79.**
6. I. D. Michelis, F. Ferella, E. Karakaya, F. Beolchini, F. Vegliò, *Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries*, **Journal of Power Sources 172 (2) (2007) p. 975-983.**
7. R. N. Sahoo, P. K Naik, S. C. Das, *Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution*, **Hydrometallurgy 62 (3) (2001) p. 157-163.**
8. Yunqing Li, Guoxi Xi, *The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn–Mn batteries in HCl*, **Journal of Hazardous Materials 127 (1-3) (2005) p. 244-248.**
9. D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, **3rd ed., Wiley, New York, (1991)**
10. S. M. Shin, G. Senanayake, Jeong-soo Sohn, Jin-gu Kang, Dong-hyo Yang, Tae-hyun Kim, *Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide*, **Hydrometallurgy 96 (4) (2009) p. 349–353.**
11. A. Recéndiz, I. González, J. L. Nava, *Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives*, **Electrochimica Acta 52 (2007) p. 6880–6887.**
12. M. Anton, A. Manciualea, U. Schmidt, A. Bund, P. Ilea, *Hydrometallurgical flow for zinc recovery from Zn-MnO₂ waste batteries I. Zinc solubilization from anodic remnants*, **Studia UBB Chemia (2012), Accepted manuscript.**

-
13. A. Manciulea, M. Anton, R. Racz, P. Ilea., *Zn recovery from spent batteries II. Zinc electrowinning process from Zn anode scraps of spent Zn-ZnCl₂-MnO₂ batteries*, **17th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 7-10 September 2011, Sinaia, Romania**
14. M. Anton, A. Manciulea, U. Schmidt, A. Bund, P. Ilea, *The electrochemical dissolution of zinc anodic remnants from Zn-MnO₂ waste batteries*, **Third Regional Symposium on Electrochemistry: South- East Europe, 13-17 May 2012, Bucharest, Romania**
15. M. A. Rabah, M. A. Barakat, Y. Sh. Mahrous, *Recovering metal values hydrometallurgically from spent dry battery cells*, **Journal of the Minerals Metals and Materials Society 51 (12) (1999) p. 41-43.**
16. F. Ferella, I. D. Michelis, F. Veglio, *Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries*, **Journal of Power Sources 183 (2) (2008) p. 805-811.**
17. K. I. Popov, S. S. Djokić, B. N. Grgur, *Fundamental aspects of electrometallurgy*, **Kluwer Academic Publishers, New York, 2002, p. 179.**
18. A. E. Saba, A. E. Elsherief, *Continuous electrowinning of zinc*, **Hydrometallurgy 54 (2-3) (2000) p. 91-106.**
19. Q. B. Zhang, Y.X. Hua, Y. T. Wang, H. J. Lu, X. Y. Zhang, *Effects of temperature and current density on zinc electrodeposition from acidic sulfate electrolyte with [BMIM]HSO₄ as additive*, **Journal Applied Electrochemistry 39 (3-4) (2009) p. 1207-1216.**
20. M. Anton, F. Imre-Lucaci, S. Dorneanu, P. Ilea, *Zinc recovery from spent batteries I. Researches regarding dissolution and electrowinning of Zn from spent Zn-MnO₂ batteries*, **National Conference with international participation "Corrosion and anticorrosive protection, 16 -18 September 2010, Cluj-Napoca, Romania**
21. R. Ichino, C. Cachet, R. Wiart, *Mechanism of zinc electrodeposition in acidic sulfate electrolytes containing Pb²⁺ ions*, **Electrochimica Acta 41 (7-8) (1996) p. 1031-1039.**
22. R. C. M. Salles, G. C. G. de Oliveira, S. L. Díaz, O. E. Barcia, O. R. Mattos, *Electrodeposition of Zn in acid sulphate solutions: pH effects*, **Electrochimica Acta 56 (23) (2011) p. 7931-7939.**
23. P. Macolino, A.L. Manciulea, M. Anton, P. Ilea, F. Veglio, *Recovering Mn from leaching solutions of alkaline spent batteries with ammonium peroxodisulfate*, **In progress**
24. M. C. Biesinger, B. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart, *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni*, **Applied Surface Science 257 (2011) p. 2717-2730.**

25. H. W. Nesbitt, D. Banerjee, *Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation*, **American Mineralogist** **83** (1998) p. **305–315**.

26. M. Anton, U.Schmidt, A. Bund, A. L. Manciulea, P.Ilea: *The Electrochemical Recovery of Zinc from Zn-MnO₂ Waste Batteries*, 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 19-24 August 2012, Prague, Czech Republic.