

## PŘEHLED HYDROMETALURGICKÝCH TECHNOLOGIÍ PRO ZÍSKÁVÁNÍ Zn A Mn Z ODPADNÍCH ALKALICKÝCH A ZINKO-CHLORIDOVÝCH Zn/MnO<sub>2</sub> BATERIÍ

JIŘÍ FORMÁNEK<sup>a</sup>, JITKA JANDOVÁ<sup>a</sup> a JIŘÍ SÍS<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,

<sup>b</sup> SVÚM a.s., Areál výzkumných ústavů, Podnikatelská 565, 190 11 Praha 9

Jiri.Formanek@vscht.cz, Jitka.Jandova@vscht.cz, sis@svum.cz

Došlo 12.9.11, přijato 15.11.11.

Klíčová slova: odpadní Zn/MnO<sub>2</sub> baterie, zinek, mangan, recyklace

### Obsah

1. Úvod
2. Charakteristika Zn/MnO<sub>2</sub> baterií
3. Recyklační procesy
  - 3.1. Fyzikální procesy
  - 3.2. Pyrometalurgické procesy
  - 3.3. Hydrometalurgické procesy
    - 3.3.1. Loužení elektrodové hmoty
    - 3.3.2. Rafinační postupy
    - 3.3.3. Elektrolytické vylučování Zn a Mn
    - 3.3.4. Chemické srážení
    - 3.3.5. Příklady hydrometalurgických technologií
4. Recyklace Zn/MnO<sub>2</sub> baterií v České republice
5. Závěr

### 1. Úvod

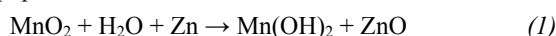
V posledních desetiletích v důsledku rozvoje přenosné spotřební elektroniky došlo k prudkému nárůstu spotřeby primárních baterií. Již v roce 2009 bylo na evropský trh dodáno k prodeji přes 5.10<sup>9</sup> ks přenosných baterií. Největší hmotnostní podíl primárních baterií připadal na Zn/MnO<sub>2</sub> baterie (94 %), z čehož bylo 74 % alkalických a 20 % zinko-chloridových. S nárůstem spotřeby primárních Zn/MnO<sub>2</sub> baterií stoupá i množství odpadních baterií, které končí na skládkách nebezpečných odpadů v důsledku zvýšeného obsahu neželezných kovů a ve vodě rozpustných chloridů<sup>1</sup>. Na druhé straně odpadní baterie představují významný zdroj kovů, zejména Fe, Zn a Mn. Proto je mnohem výhodnější jak z hlediska ochrany životního prostředí, tak úspory primárních surovinových zdrojů zajistit

účinný sběr odpadních baterií a tyto baterie recyklovat. Za rok 2009 bylo v Evropě recyklováno přibližně 2,9.10<sup>4</sup> t odpadních primárních baterií, z nichž 2,6.10<sup>4</sup> t představovaly alkalické a zinko-chloridové baterie<sup>2</sup>. Technologicky nejnáročnější je, z hlediska recyklace, zpracování vypotřebované elektrodové hmoty, která tvoří přibližně 60-70 % celkové hmotnosti Zn/MnO<sub>2</sub> baterií<sup>3</sup>. V důsledku snahy o zlepšení životního prostředí a využití sekundárních zdrojů surovin byly vyhláškou Evropského parlamentu a rady 2006/66/ES (cit.<sup>4</sup>) určeny závazné limity pro sběr a recyklaci odpadních baterií.

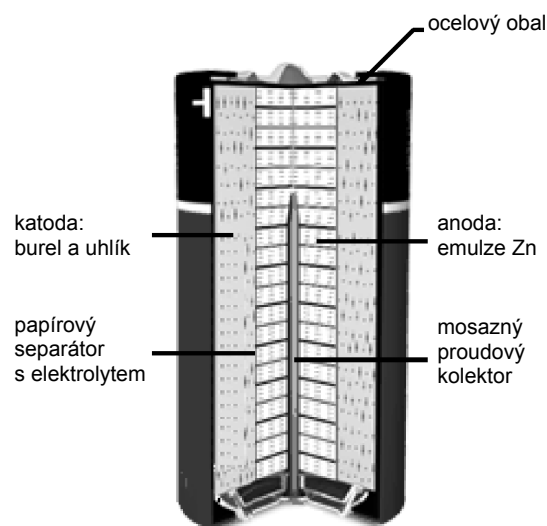
### 2. Charakteristika Zn/MnO<sub>2</sub> baterií

Primární Zn/MnO<sub>2</sub> baterie se podle obsahu reagujících prvků, složení elektrolytu, elektrochemických vlastností a vnitřního uspořádání dělí na alkalické a zinko-chloridové. V ocelovém obalu alkalické baterie, který je kladným pólem, se nachází elektroda tvořená směsí burelu a uhlíku. Uvnitř je vložena emulze práškového Zn, která tvoří zápornou elektrodu oddělenou od kladné elektrody papírovým separátorem. Papírový separátor je nasycen roztokem KOH. Do emulze Zn je vložen mosazný proudový kolektor. Schéma alkalické baterie je na obr. 1.

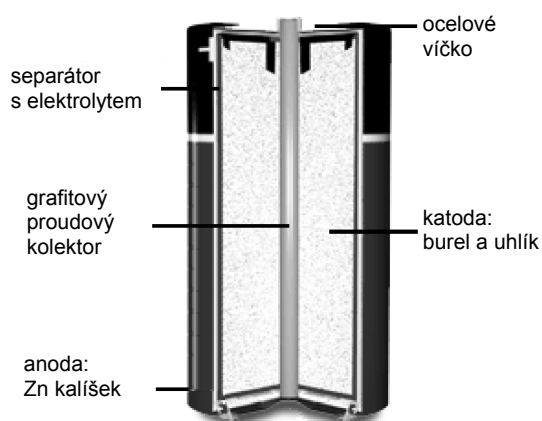
Elektrochemický děj probíhající v zapojeném článku lze popsat souhrnnou reakcí<sup>6</sup>:



Záporná elektroda u zinko-chloridové baterie je tvořena Zn kalíškem, do kterého je zalisována kladná elektroda



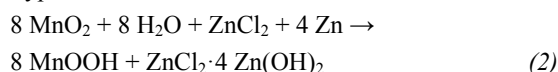
Obr. 1. Schéma alkalické Zn/MnO<sub>2</sub> baterie<sup>5</sup>

Obr. 2. Schéma zinko-chloridové baterie<sup>5</sup>

ze směsi burelu a uhlíku. Elektrody jsou odděleny papírovým separátorem, který je nasycen elektrolytem. Elektrolytem je roztok  $\text{ZnCl}_2$  případně  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Do katodové hmoty je vložena grafitová tyčinka, která plní funkci proudového kolektoru. Schéma zinko-chloridové baterie je uvedeno na obr. 2.

V důsledku elektrochemického děje probíhajícího v zinko-chloridové baterii, popsaného reakcí (2), musí

tento typ baterií obsahovat více  $\text{H}_2\text{O}$  než alkalické baterie<sup>6</sup>:

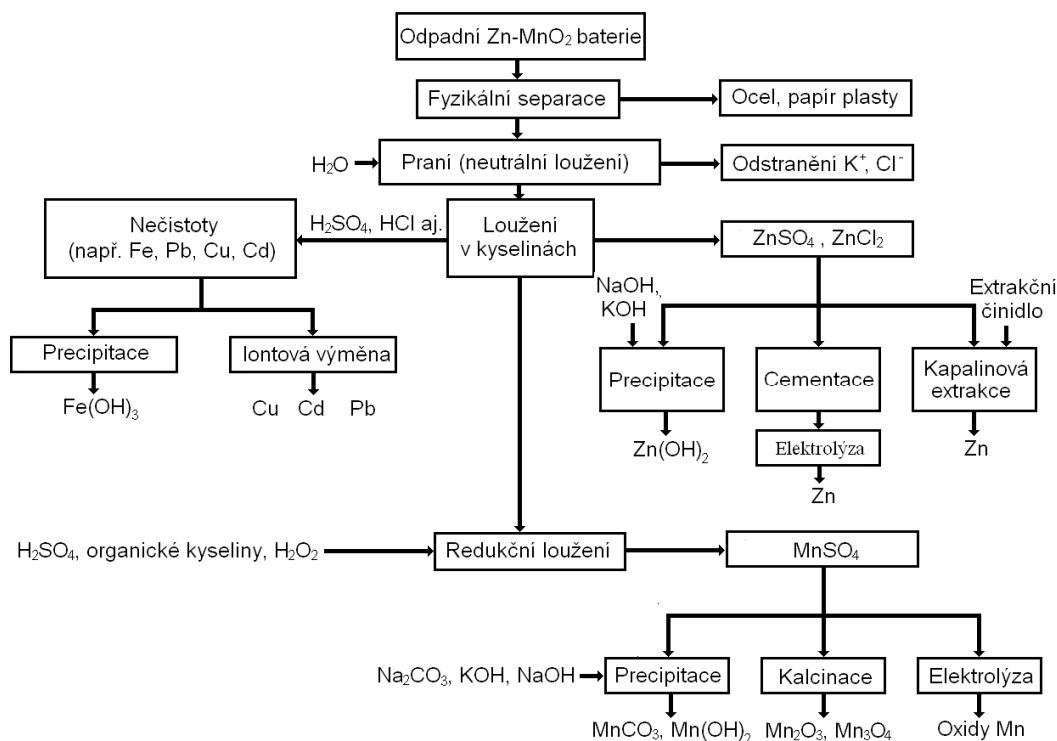


### 3. Recyklační procesy

V posledních dvaceti letech v důsledku zavedení nových zákonů upravujících způsob nakládání s odpady, především v Evropě, dochází k velkému rozvoji technologií na zpracování odpadních baterií. Pro primární Zn/MnO<sub>2</sub> baterie byla vyvinuta řada recyklačních technologií, které vycházejí z pyrometalurgických a hydrometalurgických postupů výroby jejich základních složek. Pyrometalurgické postupy probíhají za vysokých teplot většinou bez předchozí mechanické úpravy. Podstatou hydrometalurgických postupů je loužení jemnozrnné elektrodové hmoty po předchozím fyzikálním oddělení ostatních složek zpracováváných baterií<sup>7</sup>. Pyrometalurgické postupy se využívají zejména v zemích s rozvinutou výrobou neželezných kovů z primárních surovin, což není případ České republiky.

#### 3.1. Fyzikální procesy

Fyzikální procesy zahrnují třídění baterií, drcení, magnetickou separaci, mletí a oddělení velikostních frakcí. Při třídění jsou ručně oddělovány Zn/MnO<sub>2</sub> baterie od baterií odlišného složení, v některých případech se rozdě-

Obr. 3. Obecné schéma hydrometalurgického zpracování Zn/MnO<sub>2</sub> baterií podle práce<sup>7</sup>

lují od sebe alkalické a zinko-chloridové baterie. Během fyzikálního zpracování se účinně oddělí kovové části, papír a plasty od elektrodové hmoty. Posledním krokem je mletí elektrodové hmoty, kterým se dosahuje zvětšení reakčního povrchu pro zvýšení účinnosti následného hydrometalurgického zpracování.

### 3.2. Pyrometalurgické procesy

Podstatou většiny pyrometalurgických postupů recyklace Zn/MnO<sub>2</sub> baterií je redukční pražení nebo tavení, kterými se převede Zn 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 technologie REDUX nebo VALDI (cit.<sup>8</sup>).

### 3.3. Hydrometalurgické procesy

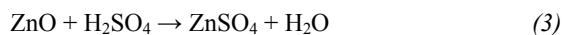
Přednostmi hydrometalurgických postupů zpracování Zn/MnO<sub>2</sub> baterií ve srovnání s pyrometalurgickými postupy jsou nižší finanční a energetické náklady, menší množství produkovaných odpadů a možnost dokonalejší separace jednotlivých složek baterií včetně zpětného získávání Zn a Mn v kovové formě nebo ve formě jejich sloučenin. Jednotlivé hydrometalurgické technologie se od sebe odlišují použitými fyzikálními postupy, volbou podmínek loužení oddělené elektrodové hmoty, použitými metodami rafinace vzniklých výluhů a finálními postupy oddělení Zn a Mn nebo jejich sloučenin<sup>7</sup>. Obecné schéma zahrnující jednotlivé procesy používané pro zpětné získávání Zn a Mn je znázorněno na obr. 3.

#### 3.3.1. Loužení elektrodové hmoty

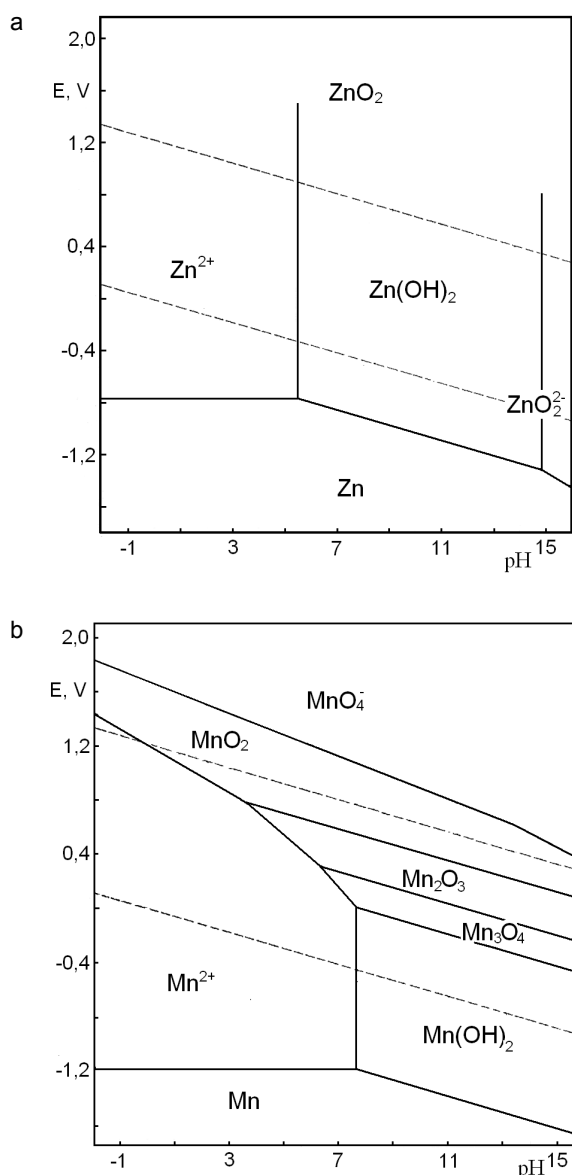
Loužení elektrodové hmoty probíhá zpravidla dvoustupňově, tzv. neutrálním a kyselým, výjimečně alkalickým loužením. Při neutrálním loužení je loužicím činidlem voda. Cílem je odstranění rozpustných chloridů a hydroxidů. Kyselé loužení probíhá nejčastěji v roztocích H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cílem je převedení veškerého Zn do výluhu a částečného nebo v případě redukčního loužení úplného vyloužení Mn z elektrodové hmoty. Podmínky loužení je možno odhadnout z publikovaných E-pH diagramů, obr. 4.

Z těchto diagramů vyplývá, že rozpouštění Zn a jeho sloučenin probíhá v kyselém nebo silně alkalickém prostředí a širokém rozmezí standardního redukčního potenciálu.

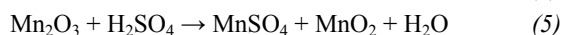
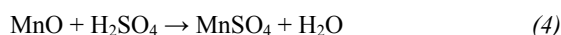
Při kyselém loužení probíhá rozpouštění Zn(II) nezávisle na přítomnosti redukčních látek podle rovnice:



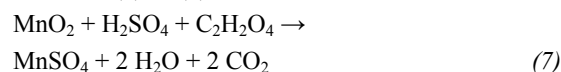
Naproti tomu rozpouštění sloučenin Mn je závislé na jeho mocenství. Při kyselém loužení bez přítomnosti redukčních činidel probíhá zcela rozpouštění Mn(II), zatímco sloučeniny obsahující Mn(III) se rozpouští částečně za vzniku MnO<sub>2</sub> (rovnice (4) až (6)). Současně dochází k rozpouštění nečistot, zejména Fe, Cu, Ni a Cd:

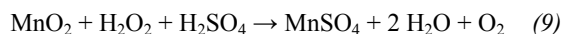


Obr. 4. E-pH diagramy pro systémy a) Zn-H<sub>2</sub>O a b) Mn-H<sub>2</sub>O (cit.<sup>9</sup>)

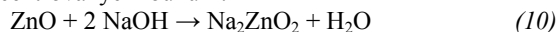


Rozpouštění Mn(IV) probíhá pouze v kyselém prostředí za přítomnosti redukčních látek. Jako redukční činidla se používají např. kyselina šťavelová nebo glukosa<sup>7</sup>. Z anorganických látek lze využít zejména SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, případně FeSO<sub>4</sub> (cit.<sup>10</sup>). Vybrané redukční reakce jsou popsány v rovnicích (7) až (9):





Výhodou alkalického loužení je selektivní převedení Zn do výluhu, zatímco veškerý Mn a nečistoty zůstanou v nerozpustném zbytku. Rozpouštění Zn probíhá podle rovnice (10). Nevýhodou tohoto postupu je nižší účinnost extrakce Zn, nutnost loužení za zvýšených teplot a použití koncentrovaných louhů<sup>11</sup>:

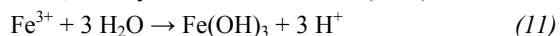


### 3.3.2. Rafinační postupy

Kyselým loužením elektrodové hmoty vznikají roztoky, které vedle Zn a Mn obsahují nečistoty jako K, Fe, Cu, Ni, Cd a Cl. Pro rafinaci výluhů se používají následující postupy:

#### Hydrolytické srážení

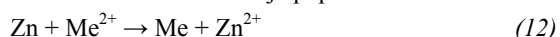
Tento typ rafinace je založen na rozdílné stabilitě sraženin hydroxidů v závislosti na pH roztoku. Hydrolytické srážení Fe je popsáno rovnicí (11). Tímto postupem lze z výluhů po kyselém loužení elektrodové hmoty již za normální teploty účinně odstranit Fe(III) úpravou pH na hodnotu 5, aniž by došlo ke ztrátám Zn (cit.<sup>12</sup>):



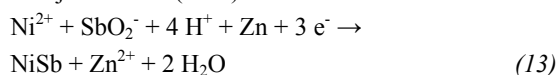
Protože  $\text{Fe}^{2+}$  ionty hydrolyzují při vyšším pH než  $\text{Zn}^{2+}$  ionty, je nutné docílit oxidace veškerého Fe do oxidačního stavu III, např. přidávkou  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### Cementační srážení

Cementační srážení slouží pro odstranění kovů ušlechtilějších než Zn z roztoku. V případě výluhů z elektrodové hmoty se jedná o Cu, Cd a Ni. Jako cementační činidlo se používá práškový Zn. Účinnost a kinetika cementace se zvyšuje s rostoucí teplotou a vyžaduje pH roztoku 4 až 5. Průběh reakce je popsán obecnou rovnicí:



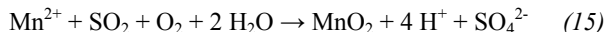
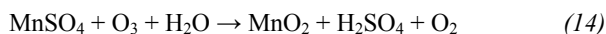
Cementace Cu je poměrně snadná vzhledem k vysokému rozdílu standardních redukčních potenciálů Cu a Zn (1,10 V). Pro zvýšení účinnosti cementace méně ušlechtilého Ni a Cd, rozdíl standardních redukčních potenciálů je vzhledem k Zn 0,51 V pro Ni a 0,36 V pro Cd, je nutný přísadka aktivátoru. Jako aktivační činidlo se používá  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , který oba kovy váže do intermetalických sloučenin o vyšším standardním redukčním potenciálu. Mechanismus aktivované cementace je pro Ni popsán v následující rovnici (cit.<sup>13</sup>):



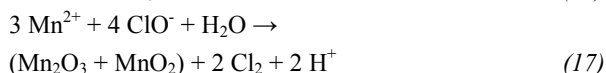
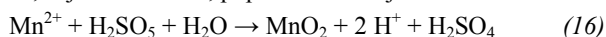
#### Oxidační srážení manganu

Mn(II) je možné oddělit z výluhu jeho oxidací na nerozpustný  $\text{MnO}_2$  za použití silných oxidovadel jako je  $\text{O}_3$ , sloučeniny  $\text{H}_2\text{SO}_5$  a  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , plynné směsi  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  nebo sloučenin Cl ve vyšším oxidačním stupni<sup>14</sup>. Oxidace Mn(II) pomocí  $\text{O}_3$  nebo směsi  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ , které probíhají pod-

le reakcí (14) a (15), nejsou v technologické praxi běžné.



Výhodnější je použití peroxosloučenin nebo sloučenin Cl, zejména NaClO, popsané následujícími reakcemi:



#### Kapalinová extrakce

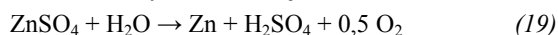
Pro účinné dělení Zn a Mn ze síranových roztoků se jako extrakčních činidel nejčastěji využívá di-(2-ethylhexyl)fosforečné kyseliny (D2EHPA) nebo bis(2,4,4-trimethylpentyl)fosforečné kyseliny (LIX 272) a jejich analogů. Stejně důležitý jako výběr vhodného extrakčního činidla je i výběr extrakčních podmínek, jak vyplývá ze závislosti účinnosti extrakce různých prvků na koncentraci extrakčního činidla (obr. 5).

Mechanismus extrakce Zn při použití D2EHPA je popsán v rovnici (18), kde RH označuje alkyl<sup>7</sup>:

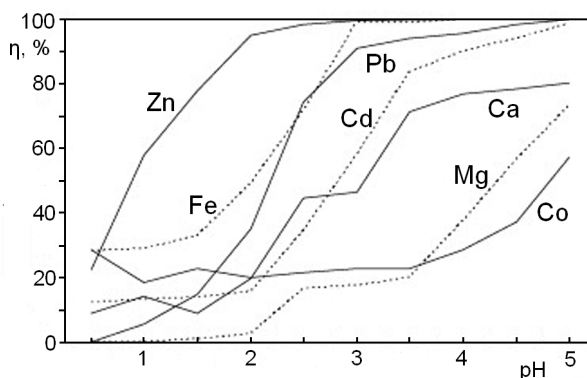


### 3.3.3. Elektrolytické vylučování Zn a Mn

Nejrozšířenějším postupem výroby kovového Zn je jeho elektrolytické vylučování ze síranových roztoků. Při elektrolýze se Zn katodicky redukuje, odpovídající anodickou reakcí je rozklad  $\text{H}_2\text{O}$  za vzniku  $\text{O}_2$ . Celková elektrochemická reakce vylučování Zn je:



Standardní elektrodový potenciál Zn je -0,762 V. Jeho vylučování z vodných roztoků je umožněno vodíkovým přepětím. Pro udržení dostatečného vodíkového přepětí je zejména nezbytné snížení koncentrace příměsí jako je Cu, Ni a Cd, které mají vyšší elektrodový potenciál než Zn. Při poklesu vodíkového přepětí dochází na katodě k nežádoucímu (parazitnímu) vývinu vodíku. To způsobu-



Obr. 5. Účinnost extrakce kovů v závislosti na koncentraci extrakčního činidla<sup>15</sup>; η je účinnost extrakce kovů

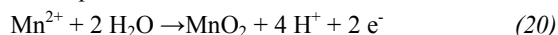
Tabulka I  
Limitní koncentrace nečistot v ZnSO<sub>4</sub> elektrolytu<sup>16</sup>

Nečistota	Rozsah koncentrací [mg l <sup>-1</sup> ]	Nečistota	Rozsah koncentrací [mg l <sup>-1</sup> ]
Fe	0,2–25	Cd	0,01–5
Cl <sup>-</sup>	20–100	Ni	<0,01–0,5
Mn	3–3,5 <sup>a</sup>	Cu	0,05–0,2

<sup>a</sup> Rozsah koncentrací uveden v g l<sup>-1</sup>

je pokles proudové účinnosti elektrolýzy a vznik nekvalitního Zn depozitu. Přítomnost chloridů má za následek zvýšenou korozi Pb anod. Limitní koncentrace nečistot, které se vyskytují ve výluzích ze zpracování Zn/MnO<sub>2</sub> baterií, jsou uvedeny v tab. I.

Mangan, který má nižší redukční potenciál než Zn, se nevyklučuje na katodě, ale při vyšších koncentracích se v elektrolytu Mn(II) ionty anodicky oxidují za vzniku nerozpustného MnO<sub>2</sub>. Místo rozkladu vody za vzniku O<sub>2</sub> přednostně probíhá reakce:



Vyloučený tzv. elektrolytický MnO<sub>2</sub> se dá zpětně využít pro výrobu Zn/MnO<sub>2</sub> baterií.

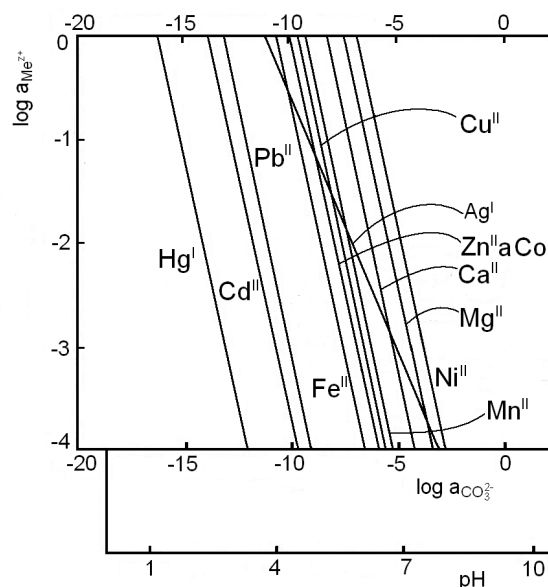
### 3.3.4. Chemické srážení

Zinek a další kovy lze zpětně získat z roztoků ve formě málo rozpustných sraženin různé stability přidávkou vhodných srážecích činidel při odpovídajících hodnotách pH. Typickým příkladem je srážení kovů ve formě sulfidů, uhličitánů nebo hydroxidů. Průběh uhličitánového srážení je popsán diagramem na obr. 6.

Z tohoto diagramu vyplývá, že Zn a Mn se za laboratorní teploty začínají srážet při odlišných hodnotách pH, tj. kolem pH 5 pro ZnCO<sub>3</sub> a pH 5,5 pro MnCO<sub>3</sub>. Proto je možné využít uhličitánové srážení pro téměř selektivní oddělení Zn a Mn z výluzů ze zpracování Zn/MnO<sub>2</sub> baterií, ze kterých byly předchozími rafinačními metodami odstraněny nečistoty jako Fe, Cu, Cd a Ni. V práci J. Jandové a spol.<sup>18</sup> bylo zjištěno, že při uhličitánovém srážení Zn ze síranových roztoků obsahujících chloridy se získá uhličitánová sraženina, která chloridy neobsahuje. Tato sraženina je vhodná k přípravě síranového roztoku pro elektrolytické vylučování Zn.

### 3.3.5. Příklady hydrometalurgických technologií

Podrobný přehled publikovaných hydrometalurgických postupů je uveden v práci<sup>7</sup>, kde jsou citovány i následující patentované technologie. Německá technologie BATTENUS zpracovávající všechny typy baterií využívá loužení v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a elektrochemických membránových technik. Zinek je získáván vícestupňovou extrakcí. Švýcarská technologie RECYCTEC je založena na redukčním louže-



Obr. 6. Diagram srážení uhličitánů kovů při 25 °C (cit.<sup>17</sup>);  $a_{\text{Me}^{z+}}$  je aktivita iontů kovů a  $a_{\text{CO}_3^{2-}}$  je aktivita uhličitánových iontů ve vodném roztoku

ní odpadů obsahujících Zn a Mn v HBF<sub>4</sub> s následnou elektrolytickou výrobou Zn a MnO<sub>2</sub>. V dále uvážených 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 uvážené 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.

## 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 baterií a akumulátorů, z nichž bylo 1,0.10<sup>3</sup> t primárních alkalicko-manganových a 1,1.10<sup>3</sup> t zinkochloridových baterií. Zpětný odběr použitých přenosných baterií a akumulátorů v ČR zajišťuje firma ECOBAT. Jedná se o neziskovou organizaci, jejíž činnost je téměř výhradně financována z příspěvků výrobců a dovozců baterií do ČR<sup>19</sup>. Sebrané baterie a akumulátory jsou tříděny na mechanické lince v bývalé huti Koněv na Kladně 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 nelze současnou technologií na lince dělit.

Recyklaci použitých alkalických a zinko-chloridových 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 FI-IM5/143 „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 se na lince po rozdrčení a rozemletí baterií oddělí plastové, papírové a kovové součásti a rozemletá elektrodová hmota. Elektrodová hmota se louží v odpadní  $H_2SO_4$  z vypořebených 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, nebo rafinační produkty obsahující Mn jsou využitelné v technologiích provozovaných<sup>20</sup> 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 (cit.<sup>21</sup>). Výsledky těchto prací budou publikovány samostatně.

## 5. Závěr

V důsledku prudkého nárůstu spotřeby primárních Zn/MnO<sub>2</sub> baterií, legislativních předpisů upravujících minimální limity pro sběr a recyklaci baterií v členských státech EU a skutečnosti, že odpadní baterie jsou hodnotnou surovinou pro zpětné získávání Zn a Mn, je nutný další vývoj účinných recyklačních technologií a jejich důsledné využití v průmyslu. Ve srovnání s pyrometalurgickými technologiemi jsou hydrometalurgické technologie lépe propracované a účinnější nejen pro extrakci kovů, ale i získávání dalších komponent baterií, jako je ocel, plasty, papír, aj. Tím, že tyto technologie umožňují zpětné získávání prakticky všech složek baterií, dochází nejen ke značnému snížení produkce sekundárních odpadů, ale zvyšuje se i ekonomie celého recyklačního procesu. V ČR recyklaci použitých alkalických a zinko-chloridových baterií zajišťují Kovohutě Příbram, nástupnická a.s. Používaná technologie, která byla vyvinuta ve spolupráci s Ústavem kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha, založená na jednoduchých hydrometalurgických operacích je účinná a šetrná k životnímu prostředí.

*Tato práce vznikla za podpory výzkumných záměrů MSM 6046137302 a účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MSMT č. 21/2011.*

## LITERATURA

1. EPBA (European portable battery association), [http://www.epbaeurope.net/documents/EPBASustainabilityreport2010\\_final.pdf](http://www.epbaeurope.net/documents/EPBASustainabilityreport2010_final.pdf), staženo dne 06. 09. 2011.
2. EBRA (European battery recycling association), [http://www.ebra-recycling.org/sites/default/files/EBRA%20Press%20Release%20-%20BatteryStatistics\\_01Oct2010\\_0.pdf](http://www.ebra-recycling.org/sites/default/files/EBRA%20Press%20Release%20-%20BatteryStatistics_01Oct2010_0.pdf), staženo dne 06. 09. 2011.
3. Rabah M. A., Barakat M. A., Mahrous Y. S.: *J. Minerals* 12,41 (1999).
4. Směrnice Evropského Parlamentu a rady 2006/66/ES ze dne 6. září 2006 o bateriích a akumulátorech a odpadních bateriích a akumulátorech a o zrušení směrnice 91/157/EHS, Úřední věstník Evropské unie, L266.
5. <http://micro.magnet.fsu.edu/electromag/electricity/batteries/index.html>, staženo dne 06. 09. 2011.
6. <http://www.baj.or.jp/e/knowledge/structure.html>, staženo dne 06. 09. 2011.
7. Sayilgan E., Kukrer T., Civelekoglu G., Ferella F., Akcil A., Veglio F., Kitis M.: *Hydrometallurgy* 97, 158 (2009).
8. EPBA, members, <http://www.docstoc.com/docs/14749144/european-battery-recycling-association>, staženo dne 06. 09. 2011.
9. Pourbaix M.: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2. vyd., NACE International Cebelcor, Houston 1974.
10. Wensheng Z., Cheng Y. C.: *Hydrometallurgy* 89, 137 (2007).
11. Shin S. M., Senanayake G., Sohn J. S., Kang J. G., Yang D. H., Kim T. H.: *Hydrometallurgy* 96, 349 (2009).
12. Jandová J., Lisá K., Salátová Z.: Continuous precipitation of metals and its application in hydrometallurgical processes. *7th Conference on Environment and Mineral Processing*. Ostrava (2003).
13. Boyanov B., Konareva V., Kolev N.: *J. Min. Metall., Sect. B* 40, 41 (2004).
14. Zang W., Cheng Ch. Y., Pranolo Y.: *Hydrometallurgy* 101, 58 (2010).
15. Pereira D. D., Rocha S. D. F., Mansur M. B.: *Sep. Purif. Technol.* 53, 89 (2007).
16. Kirk R. E., Othmer D. F.: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, svazek 25, str. 804, 4. vyd. J. Wiley, New York 1998.
17. Jackson E., v knize: *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*, str. 266. Ellis Horwood Limited, United Kingdom 1986.
18. Jandová J., Dvořák P., Hong N. Vu: *Proceedings of the International Symposium on Lead and Zinc Processing* (Fujisawa T., ed.), str. 1289, Kyoto, Japan

- 2005.
19. Ecobat s.r.o., *Roční zpráva o plnění povinnosti zpětného odběru a odděleného sběru baterií a akumulátorů*. Ecobat, Praha 2010.
  20. Kroča L., Kunický Z., Pistulka P.: Využití odpadní kyseliny z olověných baterií k loužení zinku z odpadů, *6. ročník česko-slovenského symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství, Odpadové fórum 2011*, Kouty nad Desnou 2011.
  21. Kunický Z., Kroča L., Pistulka P., Jandová J., Dvořák P.: *Processing of spent zinc-carbon and alkaline portable batteries. Lead&Zinc 2010 Vancouver*, Canada 2010.

**J. Formánek<sup>a</sup>, J. Jandová<sup>a</sup>, and J. Sís<sup>b</sup>**  
 (<sup>a</sup> *Department of Metals and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague;* <sup>b</sup> *State Research Institute of Materials, Prague*): **A Review of Hydrometallurgical Technologies for the Recovery of Zn and Mn from Spent Alkaline and Zinc Batteries**

The aim of the study is to review hydrometallurgical and partly pyrometallurgical technologies of the Zn and Mn recovery from spent Zn/MnO<sub>2</sub> batteries. Main attention was devoted to basic hydrometallurgical operations such as leaching, precipitation, solvent extraction and electrolysis, which are described in patents and literature. Compared with pyrometallurgical processes, hydrometallurgy is a well-established and efficient method for the recovery of not only Zn and Mn but also other battery components such as steel, plastics and paper.



**Firma Contipro Group s.r.o. nabízí pracovní pozici:**

#### **Technolog organické chemie**

Klíčové úkoly:

- scale-up organických výrob
- optimalizace procesu syntézy a izolace produktů
- navrhování, pořizování a zprovoznování potřebného zařízení
- vypracovávání potřebné dokumentace (návodů, postupy apod.)
- spolupráce při start-up výroby a supervize výroby

Profil uchazeče:

- VŠ vzdělání se zaměřením na organickou chemii a technologii
- znalost konstrukčních řešení zařízení pro výrobu léčivých látek výhodou
- dynamická, zodpovědná a iniciativní osobnost
- schopnost práce v týmu
- znalost anglického jazyka na úrovni FCE
- řidičský průkaz skupiny B

Kontakt: Mgr. Jiřina Sněhotová, tel. +420 465 519 599, e-mail: jirina.snehotova@contipro.com, Contipro Group s.r.o., 561 02 Dolní Dobrouč, Czech Republic, www.contipro.com