

LÁSZLÓ NOÉMI – KÉKESI TAMÁS

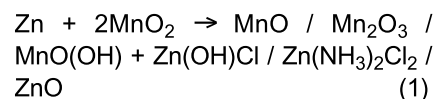
Másodnyersanyagok feldolgozása hidrometallurgiai módszerekkel cink kinyerése céljából

Elsődleges célünk a Zn-Mn típusú alkáli elemek hulladékának a gazdaságos feldolgozására alkalmas módszer kifejlesztése volt, amit elősegíthet az elektro-acélgártási (EAF) szállóporok kombinált felhasználása. A megfelelő fizikai előkészítést és szeparálást, valamint a mosást követően a cink híg kénsavval kioldható. A szárazelem-hulladékból kapott oldat azonban a cinkkel közel azonos mennyiségben tartalmaz mangánt és – az előzetes mágneses szeparálás tökéletlensége miatt – sok vasat is, az egyéb szennyezők mellett. Ezek között a réz jelenti a cink elektrolitos kinyerésénél a legnagyobb veszélyt a tisztaságra. Az oldat megfelelő tisztítására a vas hidrolízises és a mangán oxidatív precipitációs, valamint a réz cinkes cementálása alkalmas. A gyakorlatilag semleges cink-szulfát oldatból a cink jól leválasztható. A gazdaságosság azonban még nehezen érhető így el, de javítható a könnyen rendelkezésre álló, közel azonos cinktartalmú és hidrometallurgiai feldolgozásra közvetlenül alkalmas szemcseméretű EAF acélgártási szállópor bekeverésével. A szállópor összetétele a szennyező elemek szempontjából kedvező (leszámítva az esetleges fluortartalmat), azonban a cink jelentős része ferrites formában meglehetősen ellenálló lehet a savas oldással szemben. A kísérletek bizonyították, hogy a kloridokat eltávolító vizes előmosásnál a cinkvesztés elhanyagolható, valamint az ezt követő kénsavas kioldás legalább 50%-os hatásfokot biztosíthat, miközben az oldat a szárazelem-hulladék esetével összehasonlítva jelentősen kisebb mértékben szennyeződik a nemkívánatos fémionokkal.

Az intenzív ipari termelés és a fejlett társadalmak magas szintű kommunális fogyasztási szokásai miatt jelentős mennyiségű értékes fémeket tartalmazó hulladék keletkezik. A fémes állapotú hulladékok általában újrahasznosíthatók a hagyományos kohászati eljárásokkal. A fémkinyerés gazdasági előnyökkel és a környezeti terhelés, illetve a veszélyesség csökkentésével járhat együtt. Mivel a primer cink nyersanyagforrások elérhetősége korlátozott és az ércelőfordulások mennyisége és minősége kedvezőtlen irányban változik, egyre nagyobb jelentősége lehet nagy cinktartalmú másodnyersanyagoknak. Ilyen példa a felhasznált szárazelemek több mint 90% mennyiségi arányát képviselő [1] primer alkáli, valamint cink-klorid típusok hulladéka. A legtöbb esetben

azonban a megfelelő feldolgozás hiánya miatt a másodnyersanyagok gyakran deponálásra kerülnek. A feldolgozási törekvéseket az EU 2006/66/EU számon jegyzett direktívája is ösztönzi, ami szerint 2016 után már 45%-os begyűjtési hatékonyság mellett a feldolgozás 50%-os aránya a kitűzött cél az EU tagállamokon belül [1]. A legnagyobb mennyiségben termelődő és szintén feldolgozási nehézségeket jelentő cinktartalmú ipari másodnyersanyagként említhető az ívkemencés acélgártásnál (EAF) keletkező szállópor. Noha mindkét nyersanyag cink-tartalma nagyjából azonos, az utóbbi a cinket többé-kevésbé komplex oxidos, ferrites formában tartalmazza, ami kevésbé reakcióképes, illetve kevésbé oldható cinkvegyület. A szárazelem-hulladékok esetében azonban

igen változatos formában fordul elő a cinktartalom. A feldolgozás során lényeges figyelembe venni, hogy a Zn-Mn típusú elemek hulladéka tartalmazza a legolcsóbb ammónium-klorid elektrolitos (ún. cink-szén) – valamint a továbbfejlesztett cink-klorid típusok, illetve a ma már legerjedtebb nagy teljesítményű KOH elektrolitos alkáli elemek hulladékát is [2, 3]. A primer ammónium-klorid elektrolitos Zn-Mn szárazelem-hulladékokat általában az alábbi működési folyamatokban keletkező cinktartalmú komponensek jellemezhetik:



Az (1) folyamatban szereplő mangán és cink teszi ki a szárazelem-hulladék közel felét. A Zn-Mn típusú szárazelem-hulladék átlagos összetételét az 1. táblázat tartalmazza [2, 3].

A másodnyersanyagok fémtartalmának a kinyerésére megfelelő megoldás lehet a hidrometallurgiai feldol-

László Noémi a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán végzett okleveles anyagmérnök szakon, polimermérnöki-minőségirányítási szakirányon. 2015-től a Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola nappali tagozatos hallgatója. Kutatási témája az elektronikai hulladékok hidrometallurgiai feldolgozása környezettudatos módszerekkel. Érdeklődési területei a lágyított PVC reológiai viselkedésének vizsgálata és a lángok felszínének 3D rekonstrukciós leírása sztereografikus módszerekkel. Dr. Kékési Tamás szakmai életrajzát 2015/3. számunkban közzeltük.

gozás, hiszen ez a technika nem okoz léghőszennyezést, viszonylag könnyen megvalósítható és megfelelő működtetés esetén veszélyes maradvány sem keletkezik. A cink és a részlegesen redukálódott mangán-oxidok híg kénsavban jól oldódnak. A mágneses szeparálást és mosást követően a cinkkel együtt oldódott vas levegő bevezetésével, illetve oxidálószerrel Fe(III) fokozatra oxidált állapotban jól eltávolítható a közeg savtartalmát 3-4-es pH-ig elfogyasztva, amit az 1. ábra egyensúlyi diagramja [4] jól szemléltet. A hidroxidok oldhatósága azonban a mangán ilyen formában történő eltávolítását kevésbé teszi lehetővé. Az 1. ábrán a Zn(II) és az oldott Mn(II) görbéi közel fekszenek egymáshoz.

A karbonátos precipitáció is egy gyakorlati lehetőség a Zn-Mn elválasztásra, azonban az egyensúlyi feltételek ilyen formában még kedvezőtlenebbek [5]. Az elválasztás végső eredménye a Zn(OH)₂ csapadék, amelynek híg savas oldása után a pH még biztonságos, de semlegeshez közeli értékre beállítását követően a cink elektrolízissel kinyerhető.

Az elektrolízis során az oldat összetétele a leválasztott fém tisztaságát és morfológiáját jelentősen befolyásolhatja. A 2. táblázat a jellemző szennyezők elektródpotenciál, illetve az adott fém felületén kialakuló hidrogén-túlfeszültség jellemző értékeit tartalmazza [6].

Az elektrokémiai jellemzők szerint, nem elegendő mértékben réztelenített cinkoldatok esetében a nagy elektródpotenciál és a viszonylag kis hidrogén-túlfeszültség miatt a réz szennyezheti a leválasztott cinket, valamint ronthat-

1. táblázat. A cink-mangán típusú (cink-klorid, alkáli) szárazelem-hulladékok átlagos összetétele %-ban

| Típus | Zn | MnO ₂ | Fe | Cu | C | ZnCl ₂ | KOH | Műanyagok |
|-------------|----|------------------|----|----|---|-------------------|-----|-----------|
| Alkáli | 17 | 35 | 22 | 3 | 4 | - | 15 | 5 |
| Cink-klorid | 22 | 25 | 17 | - | 8 | 20 | - | 8 |

2. táblázat. Hidrogén-túlfeszültség különböző fémeken

| Katód anyaga | Hidrogén-túlfeszültség 25 °C és 1M H ⁺ | | | |
|--------------|---|---------------------------------|--------|--------|
| | Standard elektródpotenciál [V] | Áramsűrűség [A/m ²] | | |
| | | 10 | 50 | 100 |
| Cu | + 0,345 | 0,479 | 0,548 | 0,584 |
| Cd | - 0,40 | 0,981 | 1,086 | 1,134 |
| Fe(II) | - 0,44 | 0,4036 | 0,5024 | 0,5571 |
| Zn | - 0,76 | 0,716 | 0,726 | 0,746 |

3. táblázat. Egy hazai elektromos ívkemencés acélgyártási szállópor összetétele

| Alkotók | Fe | Zn | Pb | Cd | Co | Cr | Cu | Mo | Ni | Sn | Ba |
|----------|-------|------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Konc., % | 67,16 | 25,1 | 7,1 | 0,043 | 0,001 | 0,309 | 0,231 | 0,005 | 0,025 | 0,004 | 0,018 |

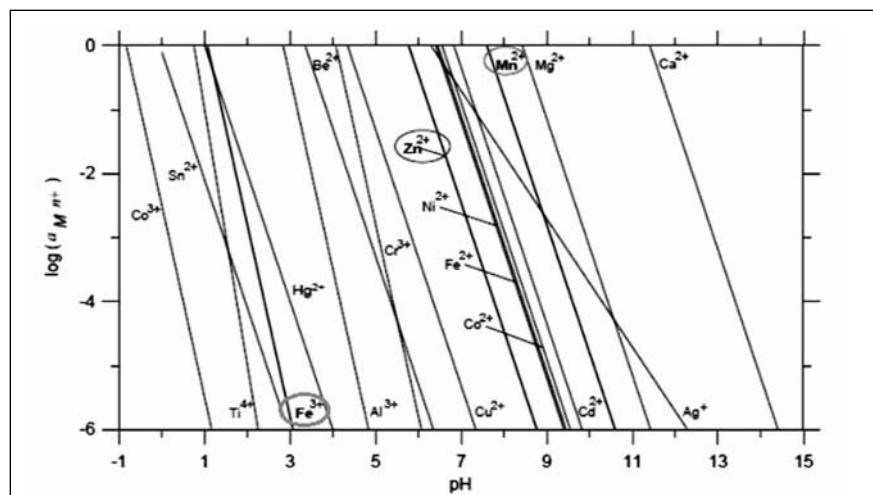
ja közvetlenül, és – a hidrogén leválását elősegítve közvetve is – az áramhatásfokot. A hidrogén leválási potenciál értékét a katód felületi minősége is befolyásolja, hiszen sima felületen a hidrogén nehezebben válik le [6]. Egyéb szennyező fémek között a vas esetében lehet a katód szennyezettségét okozó káros hatásra számítani, amennyiben az oldatban a koncentrációja nagyobb egy kritikus értéknél a nem megfelelő hidrometallurgiai elválasztás esetén. A nagyobb standard elektródpotenciálú szennyezők oldott koncentrációjának növekedése jelentősen csökkenti a kapott cink tisztaságát [5]. Különösen érzékelhető ez a legpozitívabb standard elektródpotenciállal rendelkező, tehát az együtt leválásra leginkább hajlamos réz szennyező esetében. Ugyanakkor, kísérleti

eredmények szerint [5] a legalább 50 g/dm³ cinket tartalmazó oldatban még 0,02 g/dm³ oldott réztartalom mellett is biztosítható a legalább 99,9% tisztaságú katódcink kinyerése a legnagyobb vizsgált (1000 A/m²) látszólagos áramsűrűség és álló oldat alkalmazása esetében is.

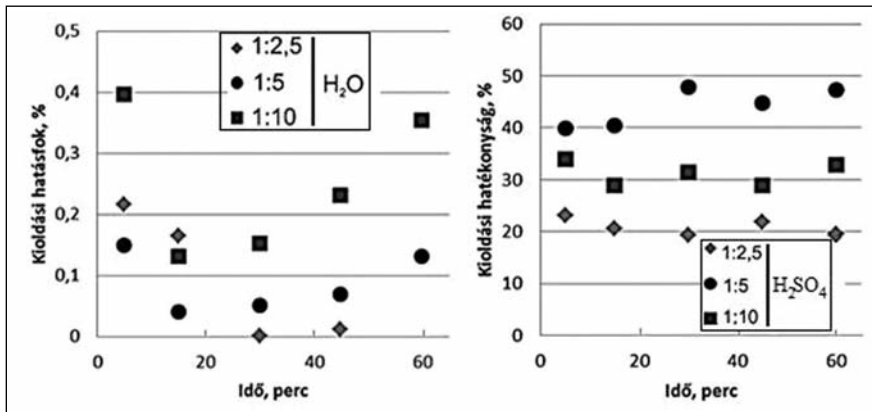
2. Kísérleti anyagok és eljárások

A szárazelem-hulladékok mellett az EAF acélgyártási szállóporok jelenthetik a másik lehetséges és nagy mennyiségben, valamint megfelelő állapotban rendelkezésre álló, olcsó nyersanyagot a szekunder cink hidrometallurgiai kinyerésére. Egy hazai ívkemencés szállóporminta összetételét az 3. táblázat tartalmazza [7].

Az ívkemencés szállóporoknak a szárazelem-hulladékok gazdaságos hidrometallurgiai feldolgozhatóságát segítő felhasználását vizsgáló alapvető kísérletek során a vizes mosással és a szokásos gyakorlatban használatos [8] ~ 10%-os kénsavas kioldással oldatba vihető fémek relatív mennyiségét vizsgáltuk. A szállópor 20 grammjához 50, 100 és 200 cm³ oldószert adva 60 perces kioldási kísérleteket végeztünk. Ezek során 1 : 2,5; 1 : 5; és 1 : 10 szilárd/folyadék tömeg/térfogat arányokat állítottunk be, és a kioldásokat azonos intenzitású (150/perc) rázás mellett, szobahőmérsékleten végeztük. A rázást rendszeres időközönként (5, 15, 30, 45, 60 perc) megállítva, 2-2 cm³ térfogatú kétszeres



1. ábra. A hidroxidok egyensúlyi oldhatósága a pH függvényében



■ 2. ábra. Az EAF acélglyártási szállópor vizes mosásával és kénsavas oldásával kioldott cink kihozatala az idő függvényében különböző oldattérfogat/mintatömeg arányok esetén

párhuzamos mintát vettünk a részben ülepedett zagy felső, tisztább részéből. A kivett – még zavaros állapotú – oldatmintákat szűrtük. A hidrolízis elkerülése miatt, a kioldási minták szűrése során a kivett 1 cm³ térfogatú szűrletekhez 1 ml salétromsavat is adtunk, majd 50 ml-es mérőlombikokba jelle töltöttük desztillált vízzel.

3. Kísérleti eredmények és következtetések

A 2. ábra az EAF szállóporból vizes mosással, illetve a kénsavas oldással kioldott cink relatív mennyiségeit szemlélteti különböző szilárd/folyékony arányok mellett a kísérlet ideje függvényében.

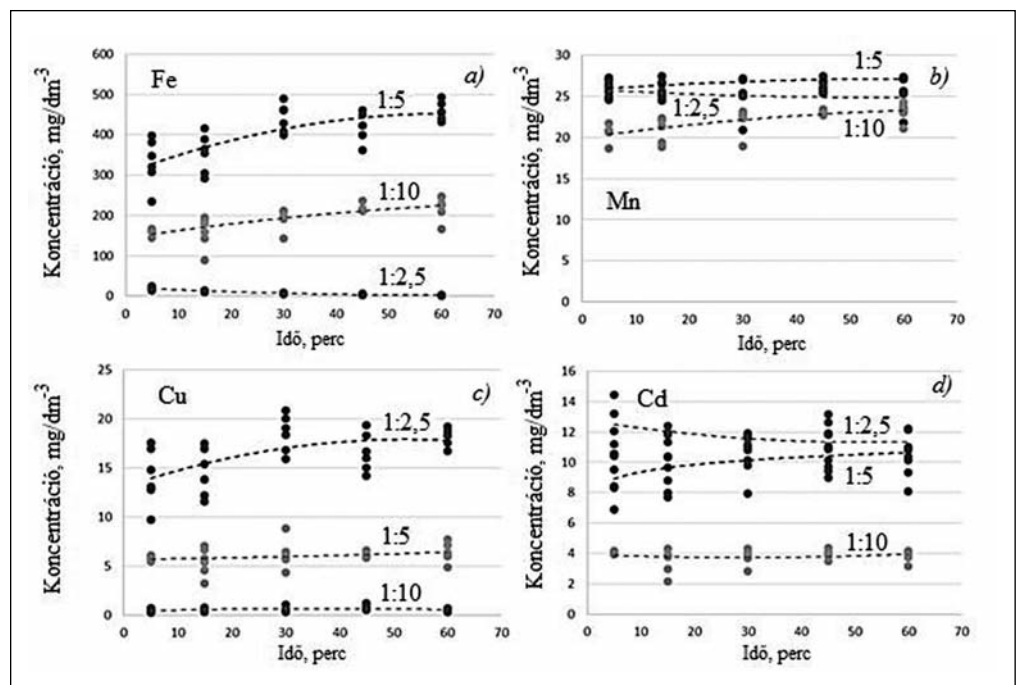
Megállapítható, hogy víz vizes mosással a cinktartalomnak legfeljebb 0,5%-a oldódik ki, a legnagyobb szilárd/folyadék oldási arány alkalmazása mellett. Az első 5 perces oldást követően a kioldási hatásfok átmeneti csökkenése, majd emelkedése tapasztalható, ami a szállóporból a pH-érték változását okozó oldódási és csapadékképződési folyamatokkal van összefüggésben. A 10%-os kénsavoldattal végzett kezelése során már jelentős kioldási hatékonyság volt tapasztalható, azonban még ez is elmarad a szárazelem-hulladékkal végzett oldási kísérletek hasonló eredményeitől. Az

adott kinetikai feltételek mellett, az 1 : 2,5 szilárd/folyadék mennyiségi aránnyal végzett kísérletek során a kioldási hatékonyság 20-25%. Az 1 : 5 szilárd/folyadék arány alkalmazása esetében tapasztalható a legnagyobb, 50-60%-os kioldási hatékonyság. Tovább növelve a folyékony fázis arányát, már nem növekszik – sőt kis mértékben csökken is – a cink kioldási hatásfoka. Ennek egyik oka a nagy térfogatarány esetében a rázópalack túlzott telítettségével járó rosszabb keveredés volt. Másik okot az adhatta, hogy az 1 : 5 szilárd/folyadék arány mellett is már valószínűleg közel teljes volt a közeggel oldható cinktartalom kioldása.

A szállóporban a cink mellett nagy mennyiségben található réz és vas szennyező, valamint ólom is. A szállóporok hidrometallurgiai feldolgozása esetében a szennyezőtartalom ronthatja az elektrolízis hatásfokát valamint a leválasztás morfológiáját. A leválasztott cink tisztaságára veszélyt jelentő szennyezők kioldódási jellemzőit a 3. ábra mutatja.

A kioldási kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a szállópor másik természetes, fő alkotója, a vas jelenti a cink oldat és a kinyerendő cink tisztasága szempontjából a legnagyobb veszélyt. A legkisebb szilárd/folyadék (1 : 2,5) arány mellett a kioldódott vas mennyisége szinte elenyésző. Ezt a kis térfogatú oldószer viszonylag kevés kénsavtartalmának a ZnO oldódása által történő elfogyasztása és az oldat semlegesítődése okozta. Az 1 : 5 szilárd/folyékony aránnyal végzett kioldódás esetén azonban az 500 mg/l értéket is megközelítette a vas koncentrációja a cink-szulfát oldatban. Az 1 : 10 szilárd/folyadék kioldás már valószínűleg nem okozott további vas oldódást, hiszen a 3a ábra megfelelő kinetikai görbéi éppen a folyadéktérfogatok arányának megfelelő koncentrációkat érnek el a vas esetében.

A mangán esetében a nagyobb oldattérfogat nem okoz koncentrációcsökkenést, ami a szállópor mangán-



■ 3. ábra. A szennyező elemek (Fe, Mn, Cd, Cu) kioldott mennyisége különböző szilárd/folyadék (s/l) arányokkal az idő függvényében

tartalmának viszonylag nehezebb oldhatóságára utal. A több kénsavat tartalmazó, nagyobb térfogatú oldatok több mangánt képesek kioldani – amint ezt a 3b ábra kinetikai görbéi szemléltetik. Ugyanakkor a szállópor, illetve az abból keletkező cink-szulfát oldat alacsony mangántartalma az erősen negatív Mn^{2+}/Mn standard elektródpotenciál mellett nem jelent veszélyt a katódosan leválasztott cink tisztaságára.

A szállóporból kioldott réz mennyisége is igen kevés (3c ábra), valamint a kioldási jellemzők a cinkéhez hasonlóak. Ebben az esetben azonban már a legkisebb folyadékarány mellett is teljes kioldás volt elérhető, hiszen az 1 : 5, valamint az 1 : 10 folyadékarányok közel a térfogatok arányában adtak kisebb oldott rézkoncentrációkat, valamint a kioldás kinetikai görbéi is telítődő alakot mutatnak. Ugyanakkor, ez a kisebb réztartalom is veszélyt jelenthet a leválasztott cink tisztaságára, a réz erősen pozitív standard elektródpotenciálja következtében. A kadmium esetében (3d ábra) a réz oldódásánál megfogalmazottakhoz hasonló következtetések vonhatóak le. A kis térfogatú folyékony fázissal is rövid idő alatt teljessé válhatott a kioldás, amire a különböző oldattérfogatokkal végrehajtott műveletekből származó görbék viszonylagos helyzete utal. Noha a kadmium standard elektródpotenciálja a réznél negatívabb, a levált cink tisztaságát a katód erősebb polarizációja esetében veszélyeztetheti.

A szállópor hidrometallurgiai feldolgozása közvetlenül kivitelezhető, hiszen a jellemzően finom szemcseméretét nem kell tovább csökkenteni, jól adagolható, valamint nagy mennyiségben és koncentráltan áll rendelkezésre. A Zn-Mn szárazelem-hulladékokhoz viszonyítva nagyságrendekkel kisebb jelenlévő mangántartalom és a jelentősen kisebb kadmium- és réztartalom is igen kedvező a cink tiszta állapotban történő kinyerése szempontjából. Így az EAF szállópor bekeverése semmiképpen nem befolyásolja hátrányosan a Zn-Mn szárazelem-hulladék hidrometallurgiai feldolgozását. A szállópor esetleges ólomtartalma a szulfátos közegben való oldhatatlanság miatt előnyösen elválasztható a cinktől, ami a pirometallurgiai feldolgozás egyik fő

nehézségét kiküszöböli. Így az oldhatatlan anódos elektrolitos kinyerés előtt csökken az oldattisztítási lépés terheltsége, és az alkalmazott elválasztási lépések nem változnak. Azonban, a szállópor feldolgozása esetén várható viszonylag nagyobb mennyiségű szilárd maradvány elválasztása, mosása és kezelése jelenthet technikai kihívást. Ugyanakkor, a Zn-Mn szárazelem-hulladék nagy karbon- és mangán-, valamint vastartalmú maradványa a vaskohászatban jól hasznosítható, míg a szállópor várhatóan nagy cink-ferrit tartalmú maradványának a visszajáratása a hagyományos vaskohászatban a salaktömeg növekedése kapcsán kedvezőtlenebb. Elsősorban ez utóbbi körülmény gátolhatja a Zn-Mn szárazelem-hulladék hidrometallurgiai feldolgozásánál az ívkemencés szállópor kombinált felhasználását.

4. Következtetések

A legnagyobb mennyiségben keletkező Zn-Mn típusú szárazelem-hulladékokban elsősorban a cink jelenti a kinyerhető értéket. A szárazelem-hulladékok mellett az ívkemencés acélgártás szállópora is másodlagos cinkforrást jelenthet. Az értékes fémek kinyerésére leginkább a hidrometallurgiai módszerek perspektivikusak, hiszen a fémtartalom kinyerése mellett a környezetvédelmi követelmények is jól teljesíthetőek, valamint viszonylag egyszerűbb eszközök beruházására van szükség. A szárazelemek-hulladékok feldolgozása során nagy hangsúlyt kap a cinkkel közel azonos mennyiségben jelen lévő mangán elválasztása, valamint a szintén jelentős mennyiségű cinknél elektropozitívabb szennyezők (Cd, Ni, Co) eltávolítása az oldatból. A tisztított és megfelelő mértékben semlegesített oldatból a cink katódosan leválasztható, azonban a katódos cink tisztaságát és az áramhatásfokot az oldat összetétele nagymértékben befolyásolja. Az acélgártási EAF szállóporok együttes hidrometallurgiai feldolgozását is érdemes kialakítani az eljárás gazdaságossága érdekében. Ez a másodnyersanyag nagy mennyiségben, megfelelő állapotban és koncentráltan áll rendelkezésre. Az oldható sótartalma vizes mosással eltávolítható, miközben 0,5%

értéknél is kisebb a cink oldódási aránya. A híg (10%-os) kénsavas oldatokkal végzett vizsgálatok során a legnagyobb kioldási hatásfok az 1 : 5 szilárd/folyadék (g/cm^3) arány mellett volt tapasztalható. A cink kioldás hatásfoka a szárazelem-hulladék felhasználáshoz viszonyítva kisebb, azonban az oldat tisztasága szempontjából kedvező ez a kombináció. Káros hatás csak a szilárd maradvány nagyobb tömegében és a vaskohászat számára viszonylag előnytelenebb visszajáratásában mutatkozhat.

Irodalom

- [1] De Souza, C., et al.: Characterization of Used Alkaline Batteries Powder and Analysis of Zinc Recovery by Acid Leaching. *J. Power Sources*, 103, 1, 2001, 120–126.
- [2] Kékesi, T., Matejka, G., Török, T.: Recovery of Zinc from Zn-Mn Secondary Raw Materials by Hydrometallurgical and Hydro-Electrometallurgical Methods, *Kammel's Quo vadis Hydrometallurgy- 6*, International Scientific Conf. Herlany, Slovakia, 04–07. June, 2012, 75–85.
- [3] Kunicky, Z., et al.: Processing of Spent Zinc-Carbon and Alkaline Portable Batteries, *Proc. Conference Recycling of Spent Portable Batteries and Accumulators*, 21–24. April, 2009, Sklené Teplice, Slovakia, 96–103.
- [4] Kékesi, T., Matejka, G., Török, T.: Cink kinyerése másodnyersanyagok savas oldatából közvetett és közvetlen elektrolitikus módszerrel, *Anyagmérnöki Tudományok*, 37, 1 (2012) 187–197.
- [5] László, N., Kékesi, T.: A cink elektrolitikus kinyerésének hatásfoka, a kinyert fémtisztasága az áramsűrűség és a szulfáttartalmú oldat összetétele függvényében, *Anyagok világa* 1, 2015, 12–23.
- [6] Horváth, Z.: A cink kohászata, *Akadémia Kiadó, Budapest*, 1961, 345–346.
- [7] Vizsgálati jegyzőkönyv, *Furol Analitika*, VJ-43/2015, 2015.06.30
- [8] Antrekowitsch, J., Antrekowitsch, H.: Hydrometallurgically recovering zinc from electric arc furnace dusts *JOM*, 53, 12 (2001) 26–28.