

dr Zbigniew Rogulski

Uniwersytet Warszawski

Wydział Chemii

Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii

ul. Pasteura 1

02-093 Warszawa

Załącznik 2
do wniosku o przeprowadzenie
procedury habilitacyjnej

AUTOREFERAT OSIAGNIECIA TECHNOLOGICZNEGO

Warszawa, marzec 2016 r.

SPIS TREŚCI

1	<i>Dane personalne habilitanta</i>	3
2	<i>Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych</i>	3
3	<i>Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych</i>	3
4	<i>Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595 ze zm.)</i>	4
A	<i>Rodzaj osiągnięcia technologicznego</i>	4
B	<i>Technologia i publikacje wchodzące w skład osiągnięcia</i>	4
C	<i>Omówienie celu prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich wykorzystania</i>	5
I	<i>Cel technologiczny</i>	5
II	<i>Wprowadzenie - rynek akumulatorów i baterii</i>	5
III	<i>Ogólna koncepcja recyklingu baterii cynkowo-manganowych</i>	9
IV	<i>Technologia recyklingu baterii cynkowo-manganowych</i>	13
V	<i>Podsumowanie</i>	19
VI	<i>Cytowana literatura</i>	21

1 | Dane personalne habilitanta

Zbigniew Rogulski

2 | Informacje o posiadanych dyplomach i uzyskanych stopniach naukowych

- 1999** (Wydział Chemii UW) **magister chemii**, praca magisterska: „Właściwości elektrochemiczne tlenku manganu(IV) osadzonego na usieciowanym węglu szklistym” wykonana pod kierownictwem prof. dr hab. Andrzeja Czerwińskiego.
- 2004** (Wydział Chemii UW) **doktor nauk chemicznych**, rozprawa doktorska (wyróżniona): „Właściwości elektrochemiczne związków manganu II i IV”, promotor prof. dr hab. Andrzeja Czerwiński.

3 | Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

od **listopada 2015 r. do chwili obecnej** w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii, Zakład Chemii Fizycznej, **Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego** na stanowisku **specjalisty**

od **listopada 2004 r. do października 2015 (½ etatu)** w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii, Zakład Chemii Fizycznej, **Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego** na stanowisku **specjalisty**

od **września 2004 r. do października 2015** w Zakładzie Elektrochemii, Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie, na stanowisku **adiunkta**, kierownik Zespołu Utylizacji i Recyklingu Baterii w okresie 2008-2013.



4	Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 2003 r. o stopniach naukowych i tytułach w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.)
A	Rodzaj osiągnięcia technologicznego

zrealizowane oryginalne osiągnięcie projektowe, konstrukcyjne i technologiczne:
**„Hydrometalurgiczny recykling baterii cynkowo-manganowych
– koncepcja ogólna i technologia”**

B	Technologia i publikacje wchodzące w skład osiągnięcia
---	--

- [T1] **Z. Rogulski**, A. Czerwiński, Z. Szofomicki „Technologia recyklingu baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych”, dokumentacja technologii wdrożonej na podstawie licencji udzielonej firmie BatEko sp. z o.o. umową z dnia 19.02.2015 r. (materiały poufne, załącznik nr 6).
- [H1] **Z. Rogulski**, A. Czerwiński, “Used batteries collection and recycling in Poland”, Journal of Power Sources, 2006, 159, 454-458
- [H2] **Z. Rogulski**, A. Czerwiński, „Rynek akumulatorów i baterii małogabarytowych”, Przemysł Chemiczny, 2014, 93 (5), 709-712
- [H3] **Z. Rogulski**, J. Dłubak, „Baterie i akumulatory w Europie”, Przemysł Chemiczny, 2014, 93 (5), 704-708
- [H4] **Z. Rogulski**, K. Klimek, A. Czerwiński, „Założenia procesu utylizacji i recyklingu baterii cynkowo-węglowych i cynkowo-manganowych”, Przemysł Chemiczny, 2006, 85 (11), 1208-1211
- [H5] J. M. Skowroński, M. Osińska, T. Rozmanowski, **Z. Rogulski**, „Polepszenie pojemności rozładowania materiału katodowego stosowanego w ogniwach cynkowo-węglowych w wyniku wysokoenergetycznego mielenia z dodatkiem ekspandowanego grafitu”, Przemysł Chemiczny, 2014, 93(5), 697-700
- [H6] J. M. Skowroński, M. Osińska, T. Rozmanowski, **Z. Rogulski**, „Wpływ wysokoenergetycznego mielenia na parametry eksploatacyjne materiału katodowego stosowanego w ogniwach cynkowo-węglowych”, Przemysł Chemiczny, 2014, 93(5), 701-703



C | Omówienie celu prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich wykorzystania

I | Cel technologiczny

Opracowanie technologii przetwarzania zużytych baterii cynkowo-manganowych o wydajności recyklingu wynoszącej co najmniej 50%, umożliwiającej wytwarzanie produktu recyklingu mającego zastosowanie w produkcji nowych ogniw cynkowo-węglowych.

II | Wprowadzenie - rynek akumulatorów i baterii

Obserwowana w ostatnich dekadach XX wieku miniaturyzacja urządzeń elektronicznych i elektrycznych, wprowadzanie nowych rozwiązań technologicznych stosujących przenośne źródła i magazyny prądu wywarły ogromny wpływ na światowy rynek baterii i akumulatorów. Przemysł baterijny częściowo sprostał wyzwaniu i spełnił oczekiwania konsumentów poprzez zaoferowanie szerokiej gamy produktów. Niezależnie od typu ogniw, ich producenci nieustannie starają się opracować i zastosować nowe, tańsze i przyjazne środowisku materiały elektrodowe. Materiały te powinny charakteryzować się: zwiększoną pojemnością właściwą, zachowaniem parametrów fizykochemicznych na stałym poziomie w możliwie szerokim zakresie temperatur oraz odpornością na wielokrotne ładowanie i rozładowanie. Rosnące zapotrzebowanie na przenośne źródła energii sprawiło, że równie ważnym problemem stała się kwestia bezpiecznego wycofania, utylizacji i recyklingu elektrochemicznych źródeł prądu, zaliczonych po zużyciu przez ustawodawcę do kategorii odpadów niebezpiecznych [H1].

Realizacja prac badawczo-rozwojowych uwzględniająca realne zapotrzebowanie przemysłu na nowe rozwiązania technologiczne poprzedzona musi być analizą prawną i ekonomiczną. Prawidłowe rozeznanie rynku pozwala na optymalizację przyjętych rozwiązań technologicznych oraz zaproponowanie rozwiązań technicznych, które będą funkcjonowały przez okres co najmniej 10 lat. W publikacjach [H2], [H3] przedstawiłem analizę rynku akumulatorów i baterii oraz aspekty prawne związane z racjonalną gospodarką elektrochemicznymi źródłami prądu.

Podstawowym aktem prawnym regulującym gospodarkę akumulatorami i bateriami w Europie jest Dyrektywa 2006/66/EC w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów, której przeniesieniem na rynek polski jest Ustawa o bateriach i akumulatorach z 2009 [H2]. Uzupełnieniem ww. aktów prawnych jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3 grudnia 2009 roku, w którym podano minimalne roczne poziomy zbiórki zużytych baterii i akumulatorów przenośnych.

Wyniosły one w kolejnych latach: 2010 – 18%, 2011 – 22%, 2012 – 25%, 2013 – 30%, 2014 – 35%, 2015 – 40%, 2016 – 45%. Przepisy klasyfikujące zużyte elektrochemiczne źródła prądu, jako odpad niebezpieczny, narzucają obowiązek ich selektywnej zbiórki oraz recyklingu. Zgodnie z obowiązującymi w Europie regulacjami prawnymi zużyte akumulatory i baterie muszą zostać odzyskane z rynku a następnie przekazane do recyklingu, którego poziom wydajności musi osiągnąć następujące wartości:

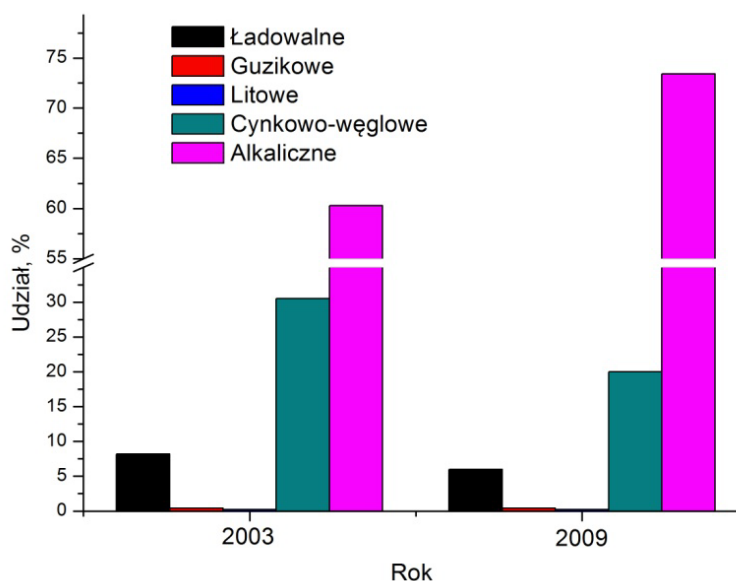
1. 75% masy zużytych baterii i akumulatorów niklowo-kadmowych,
2. 65% dla średniej wagi ogniw (baterii i akumulatorów) wraz z możliwie najwyższym stopniem odzysku ołowiu z akumulatorów kwasowo-ołowiowych,
3. 50% masy pozostałych zużytych baterii i akumulatorów.

Wprowadzony po raz pierwszy przez Dyrektywę 2006/66/EC obowiązek zbiórki oraz osiągnięcia 50% poziomu recyklingu materiałów z ogniw cynkowo-manganowych¹ (cynkowo-węglowych i alkaicznych) sprawił, że niemożliwe stało się użycie prostego sposobu recyklingu baterii np. stosowanego w Polsce procesu Waelza, który połączony z odzyskiem żelaza na drodze mechanicznej i termicznej pozwala na osiągnięcie nie większego niż 40% poziomu recyklingu [H1]. Jest to jednak w dalszym ciągu zdecydowanie za mało w porównaniu z poziomem recyklingu zapisanym przez ustawodawcę. Konieczne stało się, więc opracowanie alternatywnego sposobu przeróbki baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych, którego wydajność wynosi przeszło 50%.

Ilość wprowadzanych do obrotu sztuk baterii i akumulatorów liczy się w miliardach, a wraz z ich sprzedażą rośnie liczba przedsiębiorców zarówno wprowadzających baterie i akumulatory na rynek, jak i zajmujących się ich zbieraniem i recyklingiem. W okresie od 1996 do 2006 roku liczba sprzedanych baterii wzrosła o ok. miliard. W 2009 roku członkowie organizacji zrzeszającej producentów i importerów baterii - European Portable Battery Association (EPBA) wprowadzili na rynek europejski przeszło 5 miliardów baterii, przy czym średnia ich masa wyniosła 28 g (baterie przenośne).

Akumulatory i baterie przenośne stanowiące zaledwie 12% masy ogółu wprowadzonych elektrochemicznych źródeł prądu z uwagi na liczbę wprowadzonych sztuk mają aż 98% udział w rynku. **Stanowi to poważny problem, a zarazem wyzwanie dla podmiotów zajmujących się zbiórką zużytych i przeterminowanych chemicznych źródeł prądu. Analiza danych przedstawionych przez EPBA, uwzględniająca liczbę sztuk oraz masę baterii i akumulatorów wskazuje, że około 90% wszystkich wprowadzonych na rynek ogniw przenośnych stanowią baterie cynkowo-węglowe i alkaliczne (rys. 1).**

¹ *Baterie pierwotne zawierające jako materiały elektrodowe cynk i związki manganu, nomenklatura zgodna z obowiązującymi normami i regulacjami*



Rys. 1. Udział procentowy poszczególnych typów baterii i akumulatorów przenośnych w całkowitej masie ogniw przenośnych wprowadzonych na rynek europejski w latach 2003 i 2009 [H2].

Osiągnięty w 2009 roku w Europie średni poziom zbiórki baterii i akumulatorów wyniósł ok. 13,6%. Wśród zebranych odpadów dominujący udział miały baterie cynkowo-węglowe i alkaliczne, przy czym w odpadzie zidentyfikowano 40% baterii alkalicznych do 3 lat od ich wprowadzenia na rynek. Baterie alkaliczne o czasie przebywania na rynku dłuższym niż 6 lat stanowiły około 15%.

Zgodnie z danymi umieszczonymi w raporcie GIOŚ w 2010 roku przedsiębiorcy wprowadzili na rynek polski blisko 353 mln. sztuk baterii i akumulatorów o łącznej masie przeszło 94842,1 ton. Baterie i akumulatory przenośne ważyły 9866,4 ton (10,4%), baterie akumulatory i samochodowe 68137,0 ton (71,8%), baterie i akumulatory przemysłowe 16838,6 ton (17,8%).

Analiza rynku baterijnego musi uwzględniać aktualne trendy oraz przewidywany wzrost popytu i produkcji poszczególnych typów akumulatorów i baterii. Pod koniec ubiegłego wieku rozpoczęła się szybka ekspansja akumulatorów litowych, które w chwili obecnej stanowią przeszło połowę akumulatorów wprowadzanych na rynek [H3]. W tym samym czasie zaobserwowano wahania rynku akumulatorów nikielowo-wodorkowych oraz spadek ilości sprzedanych sztuk akumulatorów nikielowo-kadmowych (rys. 2). Pierwsza ze zmian związana była z wyparciem ogniw Ni-MH z segmentu rynku związanego z zasilaniem telefonów komórkowych oraz komputerów osobistych. Druga wynikała bezpośrednio z ograniczenia stosowania akumulatorów zawierających kadm. Miniaturyzacja i rozwój urządzeń telekomunikacyjnych m.in. telefonów komórkowych oraz wprowadzenie tabletów skutkowało przeszło czterokrotnym wzrostem liczby sprzedanych sztuk akumulatorów litowych stosowanych

w telefonach komórkowych oraz przeszło dwunastokrotnym w przypadku zastosowania do zasilania komputerów.

Podsumowując, dostępne analizy rynkowe wskazują, że **w przypadku ogniw pierwotnych najpopularniejszym typem ogniw pozostają i pozostaną przez okres co najmniej najbliższych kilkunastu lat ogniwa cynkowo-węglowe i alkaliczne**. W przypadku ogniw ładowalnych przedstawione zmiany rynku sugerują dalszy gwałtowny rozwój technologii ogniw litowych, które po wyparciu akumulatorów niklowo-wodorkowych z segmentu akumulatorów przenośnych stosowanych do zasilania elektroniki zaczynają z nimi konkurować w zastosowaniach motoryzacyjnych.

Analizy rynku bateryjnego oraz zmian prawa związanego z gospodarką akumulatorami i bateriami przedstawione w publikacjach [H1], [H2], [H3] pozwoliły na:

1. określenie problemu technologicznego i naukowego związanego z koniecznością zapewnienia minimalnego 50% poziomu recyklingu materiałów ze zużytych baterii i akumulatorów, zgodnego z obowiązującymi ustawami i rozporządzeniami,
2. wskazanie typu odpadu bateryjnego, dla którego osiągnięcie odpowiedniego poziomu recyklingu stanowi istotny problem technologiczny z uwagi na:
 - a. stosunkowo niską wartość odzyskiwanych materiałów,
 - b. konieczność zastosowania skomplikowanych i kosztownych procesów recyklingu,
 - c. liczbę sztuk baterii wprowadzanych corocznie do obrotu przy jednocześnie małej ich masie jednostkowej, co przenosi się na problemy związane z ich zbiórką,
3. ukierunkowanie prac związanych z recyklingiem odpadu bateryjnego na wytwarzanie produktów mających zastosowanie do produkcji nowych baterii i akumulatorów,
4. zainteresowanie problematyką badawczą podmiotów gospodarczych poszukujących alternatywnych rozwiązań związanych przetwarzaniem zużytych baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych (Panasonic Energy Poland, DKE Ecoren, BatEko sp. z o.o.),
5. wykorzystanie danych statystycznych w trakcie opracowania wyceny technologii oraz jej potencjału komercyjnego,
6. zaprojektowanie linii pilotowej oraz docelowej o wydajności recyklingu wynoszącej 10 000 ton odpadu bateryjnego rocznie, w oparciu o dane dotyczące możliwości pozyskania materiału odpadowego z rynku polskiego i europejskiego,

7. prowadzenie negocjacji wdrożeniowych z partnerem przemysłowym (m.in. BatEko sp. z o.o.),
8. rozwinięcie długookresowej współpracy z firmą Panasonic w zakresie rozwoju technologii recyklingu oraz wytwarzania materiałów elektrodowych.

III | Ogólna koncepcja recyklingu baterii cynkowo-manganowych

Ogniwa cynkowo–manganowe (cynkowo węglowe i alkaliczne) są jednymi z najbardziej rozpowszechnionych typów chemicznych źródeł prądu. Udział tych ogniw stanowi około 30% rynku światowego, co odpowiada przeszło 12 miliardom sztuk baterii wprowadzanych każdego roku do obrotu. Dostępne dane pokazują, że w 2014 r. Polsce przeszło 90% wprowadzonych do obrotu przenośnych elektrochemicznych źródeł energii stanowiły ogniwa zawierające jako materiały elektrodowy cynk i związku manganu (przeszło 6000 ton) [H1], [H2].

Elektrodą dodatnią (katodą) w omawianych ogniwach jest tlenek manganu(IV) zmieszany z dodatkami węglowymi oraz elektrolitem. Elektrodę ujemną (anodę) stanowi kubeczek cynkowy (ogniwa cynkowo-węglowe) lub żelowany pył cynkowy (ogniwa alkaliczne). Obudowa wykonana jest odpowiednio z koszulki lub cylindra stalowego. W tabeli 1 przedstawiono zawartość poszczególnych materiałów w omawianych ogniwach (z wyłączeniem tworzyw sztucznych oraz papieru).

Tabela 1. Zawartość wybranych składników zawartych w ogniwach cynkowo-węglowych i alkalicznych możliwych do odzysku w procesie recyklingu hydrometalurgicznego.

	Ogniwa cynkowo-węglowe		Ogniwa alkaliczne	
	Zakres [%]	Średnia [%]	Zakres [%]	Średnia [%]
MnO₂	22-34	28	17-38	27,5
Zn	16-29	22,5	10-18	14
Fe	25	15	15-59	37
Elektrolit	NH ₄ Cl, ZnCl ₂ 14-23	18,5	KOH 5-16	10,5
Dodatki węglowe	7-11	9	5	3

Przedstawione w tabeli 1 informacje pozwalają określić teoretyczną wydajność odzysku materiałów z odpadu bateryjnego (w przeliczeniu na czysty materiał elektrodowy). Z uwagi na to, że odpad bateryjny rzadko występuje w formie czystej (jeden typ baterii) za średni skład odpadu przyjęto mieszaniny baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych w proporcjach: 60% do 40% oraz 40% do 60%. Dla takiego składu mieszaniny odpadowej teoretyczna wydajność procesu recyklingu wyniesie

odpowiednio: 65,9% oraz 66,7%. Uwzględniając możliwość odzysku materiałów węglowych, teoretyczna wydajność recyklingu wyniesie ok. 74,5%

Zużyte baterie cynkowo-manganowe zawierają jony cynkowe, nieprzereagowany metaliczny cynk, związki manganu(III) i (IV). Najłatwiej odzyskiwanym odpadem z tych baterii jest obudowa stalowa, która może być poddana recyklingowi. Związki manganu(III) mogą ulec samorzutnej przemianie w nierozpuszczalny tlenek manganu(IV) oraz związki manganu(II), które są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Z uwagi na udowodniony negatywny wpływ nadmiaru związków manganu na układ nerwowy zużyte baterie cynkowo-węglowe i alkaliczne niewłaściwie wycofane z rynku mogą stanowić zagrożenie dla środowiska. Dodatkowym zagrożeniem jest potencjalna obecność rtęci, która była stosowana przez wielu producentów ogniw galwanicznych. Jej dodatek poprawiał parametry pracy ogniwa i przedłużał jego żywotność. Europejskie normy od wielu lat nie zezwalają na wprowadzanie na rynek ogniw o zawartości rtęci przekraczającej 0,0005% wagowych. Zmiany zapoczątkowane przez producentów baterii w połowie lat osiemdziesiątych XX w. doprowadziły w krótkim czasie do znaczącej redukcji ilości rtęci w nowych bateriach cynkowo-węglowych i alkalicznych [H2].

W zależności od rodzaju odpadów (wielkości, typu) w procesie recyklingu stosuje się trzy podstawowe metody: mechaniczne, hydrometalurgiczne i pirometalurgiczne.

Metody mechaniczne polegają na oddzieleniu elementów konstrukcyjnych, rozdrobnieniu i rozdzieleniu powstałych frakcji np. przy wykorzystaniu elektromagnesów (Fe) lub specjalnych sit (elementy plastikowe, papierowe itp.). Ta metoda stosowana jest w głównej mierze do recyklingu akumulatorów niklowo-kadmowych (wielkogabarytowych) i kwasowo-ołowiowych. Jako produkt otrzymujemy plastikowe elementy obudów, zanieczyszczony złom metali wchodzących w skład półogniw (kadm, ołów, nikiel) oraz elektrolit. Odzyskane metale przekazywane są do hut, gdzie zostają przetworzone. Metoda ta stosowana jest również jako etap wstępny metod hydro- i pirometalurgicznych.

Metody hydrometalurgiczne polegają na odzysku materiałów po uprzednim rozpuszczeniu odpadów w roztworach kwasów lub zasad. Na proces ten składa się segregacja odpadów, mechaniczne ich rozdrobnienie, rozpuszczenie odpowiednich frakcji odpadów, oczyszczenie i zatężenie otrzymanych roztworów oraz wydzielenie czystych związków chemicznych na drodze chemicznej lub elektrochemicznej. Zaletą tej metody są stosunkowo niskie nakłady energetyczne oraz powstawanie nieznacznej ilości odpadów wtórnych. Ogniwa poddawane temu procesowi muszą jednak zostać posegregowane wcześniej pod względem rodzaju zastosowanych materiałów elektrodowych.

Trzeci rodzaj stosowanych metod – pirometalurgiczne – polega na odzysku materiałów poprzez wytopienie metali w specjalnych piecach. Wprowadzenie dodatkowego etapu pozwala na redukcję tlenków metali (Fe, Mn, Zn). Zaletą tej metody jest możliwość jednoczesnego poddania recyklingowi

różnego rodzaju ogniw (np. baterie cynkowo-węglowe, alkaliczne, cynkowo-manganowe), zawierających elektrolit organiczny i substancje toksyczne, np. rtęć. Energochłonność oraz możliwość powstawania w trakcie procesu odpadów wtórnych (często zawierających związki niebezpieczne dla środowiska) ograniczają jednak możliwości jej stosowania.

W tabeli 2 przedstawiono zestawienie instalacji recyklingu akumulatorów i baterii. **W przypadku instalacji recyklingu baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych w Europie brak jest potwierdzenia spełnienia ustawowego 50% minimalnego poziomu wydajności procesu recyklingu.**

Tabela 2. Zestawienie instalacji recyklingu akumulatorów i baterii.

Nazwa	Rodzaj elektrochemicznych źródeł prądu poddawanych procesowi	Typ procesu	Lokalizacja zakładu
Accurec	ogniwa Ni-Cd	pirometalurgiczny	Niemcy
Inmetco	ogniwa Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-MH, litowe, cynkowo-węglowe	pirometalurgiczny	USA
Recyclec	ogniwa małogabarytowe z wyjątkiem Ni-Cd	pirometalurgiczny, hydrometalurgiczny	Szwajcaria
Sab Nife	ogniwa Ni-Cd	pirometalurgiczny	Szwecja
Snam-Savam	ogniwa Ni-Cd, Ni-MH	pirometalurgiczny	Francja
Sumitomo	ogniwa małogabarytowe z wyjątkiem Ni-Cd	pirometalurgiczny	Szwajcaria
TNO	ogniwa Zn-Mn oraz Ni-Cd	hydrometalurgiczny	Holandia
TERA	ogniwa rtęciowe, ogniwa Zn-Mn z dodatkiem Hg	pirometalurgiczny	Niemcy, Japonia
Waeltz	ogniwa zawierające Zn, Pb, Cd	pirometalurgiczny	Szeroko rozpowszechniony na świecie

Analiza danych literaturowych opisujących różne technologie recyklingu akumulatorów i baterii przedstawionych w tabeli 2 oraz danych zawartych w tabeli 1 wskazuje, że dla baterii cynkowo-manganowych nie jest możliwe osiągnięcie poziomu recyklingu wynoszącego 50% bez jednoczesnego odzysku związków manganu oraz cynku. Stosowane dotychczas metody recyklingu pozwalały na odzysk żelaza i manganu w postaci stopu tych metali, złomu stalowego lub związków cynku. Niestety większość technologii pozwala na odzysk jedynie dwóch składników: żelaza i manganu lub cynku i żelaza. **Uwzględniając blisko 100% wydajność prowadzenia procesu separacji, odzysk metali wyniesie nie więcej niż 42-45%.** Ograniczenie technologiczne tłumaczy wycofanie się jednego z podmiotów działających na rynku polskim z prowadzenia usług w zakresie recyklingu baterii cynkowo-manganowych przy użyciu technologii Wealza. Firma Recupyl Polska, zgodnie z dokumentami zamieszczonymi

na stronie internetowej prowadzi jedynie mechaniczny proces przetwarzania odpadu bateryjnego. Brak jest informacji o sposobie postępowania z masą czarną powstającą po mechanicznym przetworzeniu odpadu bateryjnego.

Wykorzystując dane literaturowe i techniczne opracowałem podstawy teoretyczne oraz zaplanowałem i przeprowadziłem badania modułowej hydrometalurgicznej technologii odzysku materiałów ze zużytych i/lub przeterminowanych ogniw cynkowo-węglowych i alkalicznych w skali laboratoryjnej [H4], [G7].

W zaproponowanym procesie recyklingu ogniw cynkowo-węglowych i alkalicznych wyróżnić możemy dwa główne oraz dwa poboczne moduły pozwalające na niezależny, uwarunkowany warunkami ekologiczno-ekonomicznymi odzysk materiałów z ww. ogniw. Pierwszy z modułów polega na bezpośrednim odzysku żelaza stanowiącego obudowy ogniw cynkowo-węglowych i alkalicznych. Zużyte i przeterminowane baterie zostają posortowane, a następnie rozdzielone ze względu na rodzaj zastosowanego w nich elektrolitu na alkaliczne oraz kwasowe. Oba strumienie odpadów poddane zostają następnie mechanicznemu demontażowi, w wyniku którego uzyskujemy stal gotową do przekazania do huty. Zaproponowana metoda pozwala również na bezpośredni odzysk w ograniczonym zakresie kubków cynkowych, które po usunięciu ewentualnej rtęci również przekazujemy do ponownego wykorzystania. Ponadto w powyższym procesie uzyskujemy mieszaninę związków manganu, cynku, elektrolitów oraz nieznacznych ilości stali, która w zależności od aktualnego zapotrzebowania głównie (i/lub zbytu) na tlenek manganu(IV) może zostać poddana dalszej obróbce, prowadzącej do wytworzenia MnO_2 .

W alternatywnej metodzie postępowania ze zużytymi bateriami cynkowo-manganowymi (zarówno kwasowymi jak i alkalicznymi) zawierająca znaczne ilości związków manganu, cynku oraz stali zostaje zmielona i przepłukana wodą. W wyniku mechanicznego rozdzielania elementów konstrukcyjnych na sitach odzyskiwane są tworzywa sztuczne i plastik. Zastosowanie elektromagnesu pozwala odzyskać zawartą w bateriach stal. Uzyskany w trakcie rozdzielania przesącz zostaje poddany analizie na zawartość rtęci. Pozytywny wynik analiz inicjuje etap odpowiadający za usunięcie Hg z cyklu technologicznego. W przypadku negatywnego wyniku prób na zawartość Hg, przesącz soli cynku i manganu wraz z roztworem powstałym po rozpuszczeniu osadu zawierającego MnO_2 w kwasie siarkowym(VI) poddany zostaje elektrolizie w wyniku, której uzyskujemy czysty cynk na katodzie oraz tlenek manganu(IV) na anodzie. Roztworzeniu MnO_2 w H_2SO_4 w roztworze zawierającym chlorki towarzyszy wydzielanie chloru. Wraz z ewentualnie pozostającą w nierozpuszczalnych frakcjach rtęcią, gaz ten skierowany zostaje do układu przekształcającego niebezpieczne dla ludzi i środowiska pierwiastki w związki nieszkodliwe, które zostają następnie zutylizowane. Pozostałe po etapie rozpuszczenia

w kwasie siarkowym(VI) związki manganu i węgiel przekazane mogą zostać bezpośrednio, jako odpady do utylizacji, a w przypadku zwiększonego zapotrzebowania na tlenek manganu(IV) poddane mogą zostać wzbogaceniu.

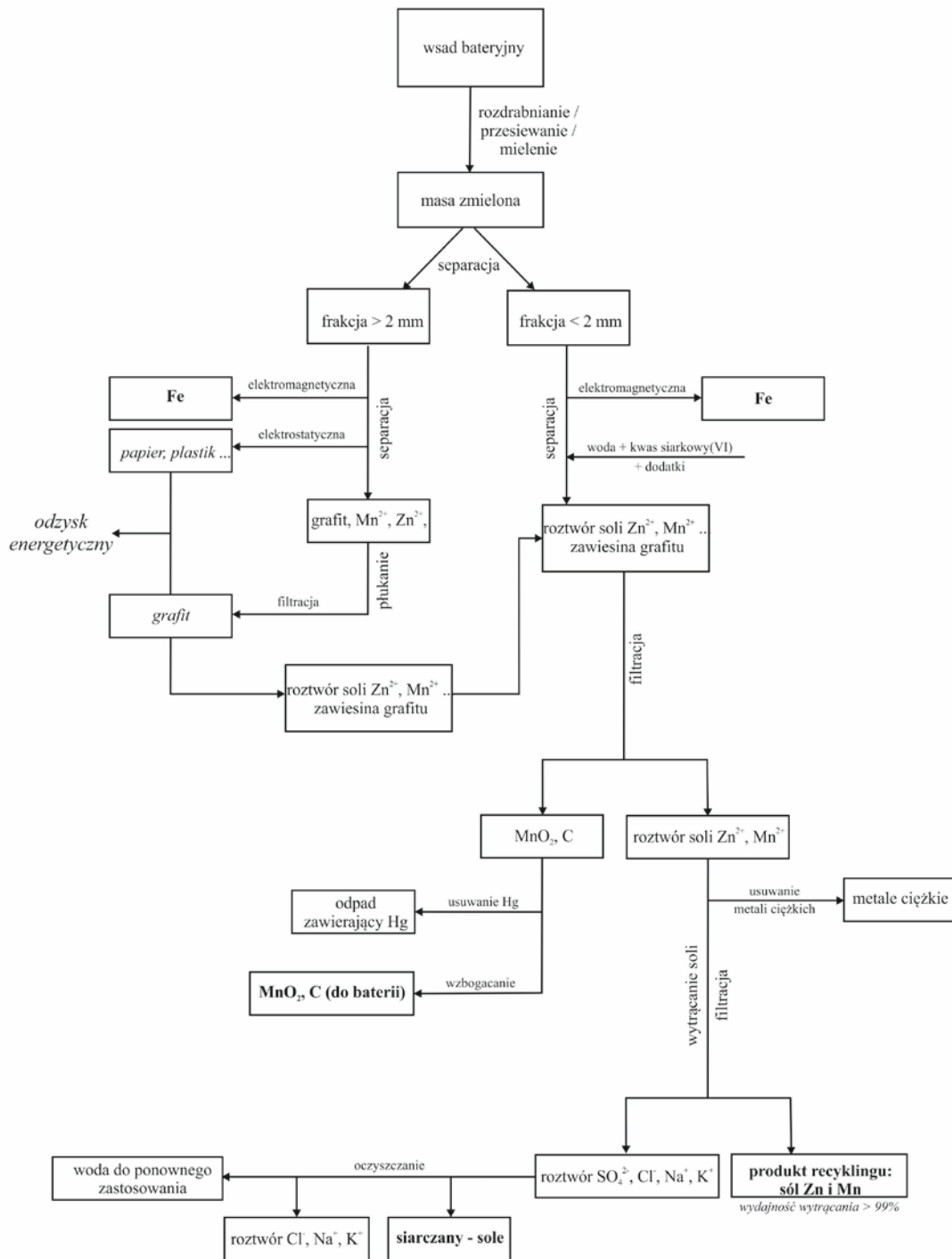
Podsumowując, wykonane prace w skali laboratoryjnej pozwoliły zweryfikować przyjęte założenia, dostosować etapy i sposób prowadzenia procesu recyklingu w celu uzyskania produktu mającego zastosowanie do wytwarzania nowych baterii cynkowo-węglowych. Bazując na zdobytej wiedzy i doświadczeniu przygotowano wniosek o sfinansowanie prac rozwojowych, których celem było opracowanie szczegółów technologicznych hydrometalurgicznego procesu recyklingu.

IV	<i>Technologia recyklingu baterii cynkowo-manganowych</i>
----	---

W ramach projektu rozwojowego realizowanego w konsorcjum naukowo-przemysłowym, którego byłem kierownikiem, przeprowadzono eksperymenty z wykorzystaniem ługowników o pojemności od 30 dm³ do 1 m³ [G5]. W trakcie dopracowywania i weryfikacji procesu recyklingu baterii cynkowo-manganowych (cynkowo-węglowych i alkalicznych) w skali ćwierć technicznej przetworzono przeszło 5 ton masy czarnej odpadu baterijnego uzyskując około 1600 kg produktu, jakim jest recyklingowy tlenek manganu(IV) - RMD. Wydajność procesu recyklingu osiągnęła 73%, znacznie przekraczając 50% wymagania ustawowe, jednocześnie zbliżając się do wartości teoretycznej.

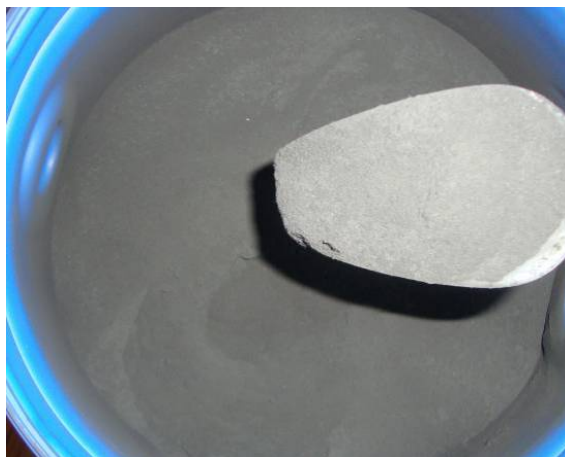
Opracowana technologia recyklingu [T1], której schemat przedstawiono na rys. 2 składa się z następujących etapów: demontażu i mechanicznej separacji odpadów, ługowania redukcyjnego oraz odzysku cynku i manganu w postaci ich związków na drodze chemicznej i/lub elektrochemicznej.

Zastosowanie różnych warunków prowadzenia reakcji (np. temperatury, dodatków redukcyjnych) pozwala uzyskać związki manganu i cynku w szerokim zakresie stężeń, w fazie zarówno stałej jak i ciekłej. W celu uzyskania materiałów mających zastosowanie jako materiał elektrodowy w bateriach cynkowo-węglowych, produkt stały recyklingu poddawany jest procesowi oczyszczania i przetwarzania. Równolegle z tym procesem faza ciekła oczyszczana jest na drodze chemicznej i elektrochemicznej. Proces ten kończy się wytrąceniem soli cynku i manganu.



Rys. 2. Schemat procesu hydrometalurgicznego recyklingu baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych [T1].

Opracowana metoda recyklingu pozwala na kontrolowanie formy krystalicznej, wielkości ziaren oraz czystości produktów końcowych recyklingu. Jednym z produktów recyklingu jest tlenek manganu(IV) - RMD (rys. 3). Po fizykochemicznym przetworzeniu materiał ten został wykorzystany do produkcji nowych baterii cynkowo-węglowych.



*Rys. 3. Zdjęcie recyklingowego tlenku manganu(IV)
– partia demonstracyjna dla odbiorców technologii.*

Wytworzony w procesie recyklingu tlenek manganu(IV) wykorzystałem w pracach nad określeniem optymalnego składu mieszaniny katodowej stosowanej do wytwarzania nowych ogniw cynkowo-węglowych. W pracach [H5], [H6] wykazano, że zastosowanie procesu mielenia wysokoenergetycznego HEBM (High-Energy Ball Milling) z wykorzystaniem dodatków węglowych w postaci ekspandowanego grafitu (EG) wpływa na parametry użytkowe materiału elektrodowego. Energia zderzeń podczas mielenia wysokoenergetycznego jest ponad 1000 razy wyższa niż energia mielenia konwencjonalnego, co sprawia, że otrzymany materiał charakteryzuje się wyższym stopniem rozdrobnienia oraz lepszą homogenicznością w porównaniu z materiałami poddanymi procesowi tradycyjnego mielenia.

Badania elektrochemiczne przeprowadzone z zastosowaniem metody woltamperometrii cyklicznej wykazały, że proces wysokoenergetycznego mielenia masy czarnej pochodzącej z recyklingu zużytych ogniw cynkowo-węglowych wpływał pozytywnie na mechanizm oraz kinetykę procesu rozładowania przygotowanych mieszanek katodowych. Na podstawie zarejestrowanych krzywych woltamperometrycznych stwierdzić można, że proces wysokoenergetycznego mielenia poprawiał kinetykę procesu rozładowania badanej mieszanki, co obrazowane było przez zmianę kształtu pików katodowego zlokalizowanego przy potencjale -75 mV, odpowiadającemu reakcji rozładowania materiału katodowego [H6]. W przypadku mieszanek poddanych procesowi wysokoenergetycznego mielenia pik ten był lepiej wykształcony, a jego maksimum prądowe było przesunięte o ok. 160 mV w kierunku bardziej ujemnych wartości potencjału w odniesieniu do mieszanki niemodyfikowanej

mechanicznie. Na podstawie analizy krzywych galwanostaticznych zarejestrowanych w trakcie rozładowania badanych mieszanek katodowych prądem o stałych gęstościach stwierdzić można, że optymalny czas mielenia wynosił 3 h.

Wyniki uzyskane, z zastosowaniem jako dodatku węglowego ekspandowanego grafitu wskazałyby pozytywny wpływ obecności ekspandowanego grafitu w mielonej masie czarnej. Optymalne czas mielenia określono na 1 godzinę. Ograniczenie czasu obróbki mechanicznej przyczynia się do obniżenia kosztów procesu modyfikacji materiału elektrodowego przy jednoczesnym zmniejszeniu jego oporności wewnętrznej [H5].

W kolejnym etapie prac wykonałem i przetestowałem w skali laboratoryjnej baterie cynkowo-węglowe zawierające materiał elektrodowy wytworzony w procesie recyklingu. Prace te potwierdziły, że możliwe jest zastosowanie recyklingowego tlenku manganu(IV) do produkcji nowych baterii w szerokim zakresie zawartości materiału recyklingowego w mieszaninie katodowej. Pojemność wykonanych ogniw zbliżona jest do pojemności ogniw komercyjnych, w których zastosowano tradycyjny MnO_2 . Na podstawie uzyskanych we współpracy z firmą Panasonic Energy Poland wyników wykonano partie próbne baterii cynkowo-węglowych. Partia pilotowa baterii (50000 sztuk) zawierająca różne ilości materiału odpadowego wykonana została m.in. w fabryce firmy Panasonic w Gnieźnie (rys. 4).



Rys. 4. Zdjęcia baterii R6 i R20 zawierających RMD,
wykonanych w fabryce firmy Panasonic.

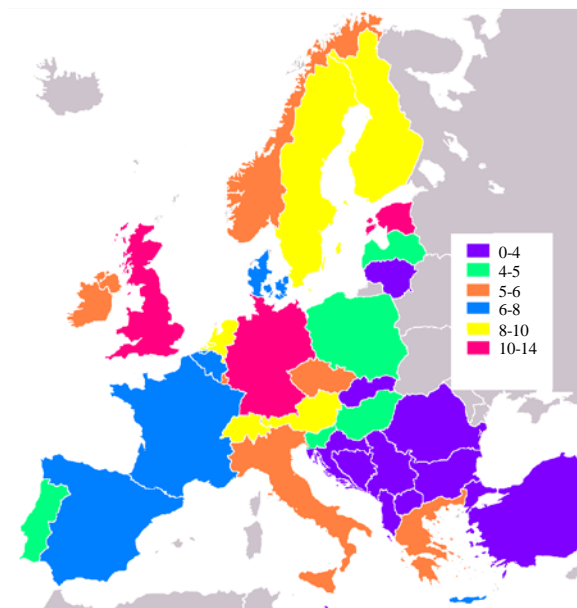
Pojemność wytwarzanych ogniw zbliżona jest do pojemności ogniw komercyjnych. Uzyskane wyniki rozładowań baterii świeżych i po przechowaniu w temperaturze 45°C, rozkładu napięcia i natężenia prądu rozładowania, poziomu zanieczyszczeń i wycieku elektrolitu po zwarceniu ogniwa wskazują, że materiał odpadowy może być stosowany do produkcji nowych baterii.

Na podstawie wyników badań baterii modelowych wykonanych przez Panasonic Energy Poland S.A. i Instytut Metali Nieżelaznych oddział w Poznaniu stwierdzono, że zastosowany materiał odpadowy może być w pełni wykorzystany w procesie produkcyjnym nowych baterii cynkowo-węglowych.

Powtarzalne wyniki analiz fizykochemicznych kolejnych partii produktów recyklingu potwierdziły, że opracowany sposób postępowania z odpadem bateryjnym (począwszy od separacji mechanicznej, przez kwaśne ługowanie oraz oczyszczanie) jest kontrolowany za pomocą określonych w trakcie prac eksperymentalnych parametrów. Umożliwia to powtarzalne wytwarzanie materiałów mających zastosowanie m.in. do produkcji nowych baterii czy do produkcji cynku. Ogromną zaletą opracowanego rozwiązania jest możliwość jego modyfikacji poprzez usuwanie/dodawanie modułów np. obniżenie wydajności produkcji soli cynkowo-manganowej, rozszerzenie prac o etapy prowadzące do produktu mającego zastosowanie w produkcji cynku. Modułowość rozwiązania pozwala na optymalizowanie kosztów oraz szybkie reagowanie na aktualne zapotrzebowanie rynku.

Analiza rynku bateryjnego wskazała na ogromne zapotrzebowanie wybudowania nowej, spełniającej wymagania unijne co do wydajności, instalacji recyklingu. Działająca w Polsce instalacja przetwarzania odpadów baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych bazująca na procesie przewałowym Waelza z uwagi na niższą niż 50% wydajność procesu recyklingu utraciła możliwość działania jako instalacja przetwarzająca odpad bateryjny.

Pomimo zachodzących zmian jakościowych w rodzaju wprowadzanych ogniwi małogabarytowych baterie cynkowo-węglowe i alkaliczne przez najbliższe kilkanaście lat stanowią będą podstawowe przenośne źródło energii. Związane jest to przede wszystkim z ceną tego typu ogniwi. Zakładając osiągnięcie w 2016 roku 45% poziomu zbiórki wprowadzonych baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych z rynku krajowego do instalacji powinno trafić ok. 2200 ton baterii. Dotychczasowe kontakty z firmami działającymi w branży recyklingu baterii i akumulatorów wskazują na możliwość przetworzenia baterii zbieranych w sąsiednich krajach, zużywających znacznie większe ilości baterii pierwotnych (rys. 5).



*Rys. 5 Zużycie baterii pierwotnych w Europie
(liczba sztuk w przeliczeniu na mieszkańca).*

W efekcie rozmów z partnerami przemysłowymi w dniu 19.02.2015 r. podpisano umowę licencyjną na wdrożenie opracowanej technologii hydrometalurgicznego recyklingu baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych o docelowej wydajności recyklingu wynoszącej 10 000 ton odpadu baterijnego rocznie. Do chwili obecnej uruchomiono pilotową linię recyklingu o wydajności 20 ton miesięcznie. Szczegółowe dane technologiczne dotyczące rozwiązania technologicznego zamieszczono w załączniku nr 6 (materiały poufne).

Zapotrzebowanie na przenośne źródła energii nieustannie wzrasta przy czym cały czas najpopularniejsze wśród ogniw pierwotnych są baterie cynkowo-węglowe i alkaliczne. Ze względu na ogromną ilość tego rodzaju ogniw stanowiących około 90% rynku ogniw przenośnych (w 2010 roku wprowadzono na rynek polski i europejski odpowiednio 5976 ton i 160 000 ton baterii tego typu), istotnym problemem pozostaje kwestia bezpiecznego wycofania, utylizacji i recyklingu tego typu elektrochemicznych źródeł prądu, zaliczonych po zużyciu przez ustawodawcę do kategorii odpadów niebezpiecznych.

Z uwagi na obecność w bateriach cynkowo-węglowych i alkalicznych dużych ilości cennych (cynk, mangan, stal) i toksycznych (rtęć, rozpuszczalne związki manganu) materiałów oraz wprowadzane regulacje prawne, konieczne stało się opracowywanie wydajnych metod recyklingu elektrochemicznych źródeł prądu. Wprowadzony po raz pierwszy przez Dyrektywę 2006/66/WE obowiązek zbiórki oraz osiągnięcia 50% poziomu recyklingu materiałów z ogniw cynkowo-węglowych i alkalicznych sprawił, że niemożliwe stało się użycie prostego sposobu recyklingu baterii np. stosowanego w Polsce procesu Waelza, który połączony z odzyskiem żelaza na drodze mechanicznej i termicznej pozwala na osiągnięcie około 40% poziomu recyklingu. Jest to jednak w dalszym ciągu zdecydowanie za mało w porównaniu z poziomem recyklingu zapisanym przez ustawodawcę. **Konieczne stało się więc opracowanie alternatywnego sposobu przeróbki baterii cynkowo-manganowych, którego wydajność wyniesie przeszło 50%.**

Załączona dokumentacja technologiczna wraz publikacjami dotyczącymi rynku bateryjnego oraz recyklingu baterii i akumulatorów przedstawia wyniki moich prac wskazujących osiągnięcie celu technologicznego sformułowanego na początku autoreferatu. Do najważniejszych osiągnięć, odróżniających opracowaną technologię od innych rozwiązań hydrometalurgicznych stosowanych na świecie, zaliczam:

1. opracowanie unikatowej w skali światowej hydrometalurgicznej technologii recyklingu baterii cynkowo-węglowych i alkalicznych spełniającej wymagania ustawowe dotyczące osiągnięcia minimalnej wydajności poziomu recyklingu (50%),
2. maksymalny poziom recyklingu zbliżony jest do wartości teoretycznych możliwych do osiągnięcia dla danego typu odpadów i wynosi ponad 70%,
3. wykonane w skali wielkolaboratoryjnej eksperymenty prowadzą do blisko 95% odzysku żelaza, wytworzenia tlenku manganu(IV) oraz blisko 100% poziomu odzysku cynku w postaci soli cynkowo-manganowej,

4. wytworzony w trakcie procesu recyklingu tlenek manganu(IV) spełnia wymagania fizykochemiczne i chemiczne dla materiałów elektrodowych wykorzystywanych przez producentów baterii cynkowo-węglowych,
5. pojemność wykonanych na bazie materiału recyklingowego ogniw zbliżona jest do pojemności ogniw komercyjnych. Uzyskane wyniki rozładowań baterii świeżych i po przechowaniu w temperaturze 45°C, rozkładu napięcia i natężenia prądu rozładowania, poziomu zanieczyszczeń i wycieku elektrolitu po zwarceniu ogniwa wskazują, że materiał odpadowy może być stosowany do produkcji nowych baterii zastępując komercyjny tlenek manganu(IV).

Technologia recyklingu wdrażana przez firmę BatEko sp. z o.o. rozwijana jest w ścisłej współpracy z odbiorcą materiału elektrodowego firmą Panasonic. Zaproponowany sposób prowadzenie operacji technologicznych minimalizuje ilość powstających odpadów wtórych, co przekłada się na zmniejszenie uciążliwości technologii na środowisko oraz zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych. Modułowość rozwiązania pozwala optymalizować koszty inwestycyjne oraz eksploatacyjne. Szybkie reagowanie na zapotrzebowanie rynku pozwala minimalizować ryzyko strat oraz maksymalizować zyski związane z prowadzeniem działalności gospodarczej w obszarze recyklingu baterii. Docelowa wydajność instalacji recyklingu wynosząca 10 000 ton rocznie pozwoli przedsiębiorcy wdrażającemu technologię świadczyć usługi nie tylko na terenie Polski ale również państw sąsiednich.

Rozprawa habilitacyjna składa się z dokumentacji technologicznej (główne osiągnięcie), sześciu publikacji opisujących rynek akumulatorów i baterii oraz ogólne zagadnienia związane z prowadzeniem procesu recyklingu baterii. Uzupelnienie stanowią niezależne analizy potencjału komercjalizacyjnego oraz wartości technologii. W czterech publikacjach jestem pierwszym autorem. Udział autora w opracowaniu technologii recyklingu wynosi 60%. Koncepcja rozwiązania dotyczącego recyklingu i merytoryczne założenia w 100% należą do autora autoreferatu.



VI | Cytowana literatura

1. Dyrektywa 2006/66/w sprawie baterii i akumulatorów oraz zużytych baterii i akumulatorów oraz uchylająca Dyrektywę 91/157/EWG
2. Ustawa z dnia 24 kwietnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach (Dz.U. 2009 nr 79 poz. 666)
3. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3 grudnia 2009 r. w sprawie rocznych poziomów zbierania zużytych baterii przenośnych i zużytych akumulatorów przenośnych (Dz.U. 2009 nr 215 poz. 1671)
4. G. Pistoia, *Used Battery Collection and Recycling*, Elsevier, 2001
5. D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, 2002
6. M. Barak, *Electrochemical Power Sources*, Peter Peregrinus, Londyn 1980
7. L. Buchmann, *Batteries in Portable World - a handbook of rechargeable batteries for non-engineers*, Codex Electronics, 2001
8. D. C. R. Espinosa, A. M. Bernardes, J. A. S. Tentório, *J. Power Sources*, 2006, 135, 311-319
9. A. Czerwiński, Z. Rogulski, *Przem. Chem.*, 2004, 83 (4), 180-185
10. Z. Rogulski, A. Czerwiński, *Przem. Chem.*, 2004, 83 (5), 230-233
11. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska - Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami oraz zużytymi bateriami i zużytymi akumulatorami za rok 2010, www.gios.gov.pl
12. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska - Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami oraz zużytymi bateriami i zużytymi akumulatorami za rok 2011, www.gios.gov.pl
13. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska - Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami oraz zużytymi bateriami i zużytymi akumulatorami za rok 2014, www.gios.gov.pl
14. A.L. Salgado, A.M.O. Veloso, D.D. Pereira, G.S. Gontijo, A. Salum, M.B. Mansur, *J. Power Sources*, 2003, 115, 367-373
15. F. Ferella, I. De Michelis, F. Veglio, *J. Power Sources*, 2008, 183, 805-811
16. F. Ferella, I. De Michelis, F. Pagnanelli, F. Beolchini, G. Furlani, M. Navarra, F. Veglio, L. Toro, *Acta Metall. Slov.*, 2006, 12, 95-104
17. I. De Michelis, F. Ferella, E. Karakaya, F. Beolchini, F. Veglio, *J. Power Sources*, 2007, 197, 975-983
18. B.S. Boyanov, V.V. Koraneva, N.K. Kolev, *Hydrometallurgy*, 2004, 73, 163-168
19. N. Demirkiran, A. Ekmekyapar, A. Kunkul, A. Baysar, *Int. J. Miner. Process.*, 2007, 82, 80-85
20. C. Poinsignon, L. Jeanne, F. Tedjar, European patent application EP 0,620,607 (1997)
21. W. Lindermann, United States patent application US 5,575,907 (1996)