

Agnieszka SOBIANOWSKA-TUREK¹, Włodzimierz SZCZEPANIAK¹
Tadeusz MARCINKOWSKI¹ i Dorota ZAMORSKA-WOJDYŁA¹

ZAWARTOŚĆ RTĘCI I KADMU W STRUMIENIU ZUŻYTYCH BATERII CYNKOWO-WĘGLOWYCH TYP R6, STANDARD AA

CONTENT OF MERCURY AND CADMIUM IN THE STREAM OF SPENT ZINC-CARBON BATTERIES TYPE R6, STANDARD AA

Abstrakt: Dyrektywa unijna dotycząca baterii i akumulatorów oraz ich odpadów zakazuje sprzedaży baterii i akumulatorów zawierających więcej niż 0,0005% masy rtęci oraz 0,002% kadmu (z wyjątkiem baterii specjalnego przeznaczenia i ogniw guzikowych, w których zawartość rtęci nie powinna przekroczyć 2% mas.). Jednak w strumieniu baterii cynkowo-węglowych trafiających na polski rynek (a później do zakładów przetwórczych) znajduje się duża ilość takich, na których nie ma informacji o zawartości rtęci i kadmu. Ten stan rzeczy powoduje, iż przedsiębiorstwa zajmujące się recyklingiem odpadów bateryjnych zarówno metodami piro-, jak i hydrometalurgicznymi mają problemy technologiczne podczas przeróbki tych odpadów. W pracy przedstawiono próbę oszacowania ilości tych dwóch metali w poszczególnych elementach baterii cynkowo-węglowych typu R6, standard AA oraz w strumieniu zużytych baterii cynkowo-węglowych trafiających do recyklingu.

Słowa kluczowe: baterie cynkowo-węglowe, kadm, rtęć

Wprowadzenie

Zgodnie z dyrektywą dotyczącą baterii i akumulatorów oraz ich odpadów [1], wszystkie kraje członkowskie UE były zobowiązane do 26 września 2010 r. do osiągnięcia 50% poziomu recyklingu baterii stosowanych przez konsumentów. Dodatkowo musiały uzyskać 65% poziom recyklingu akumulatorów ołowiowo-kwasowych oraz 75% akumulatorów nikielowo-kadmowych.

Dyrektywa ta, obowiązująca w UE od 26 września 2006 roku, ustanowiła również minimalne poziomy zbierania baterii na 25% do 26 września 2012 r. i 45% do 26 września 2016 r. W celu osiągnięcia tych poziomów producenci baterii i akumulatorów muszą ponieść koszty zbierania, przetwarzania i recyklingu odpadów baterii oraz koszty kampanii podnoszącej świadomość społeczną.

Jednocześnie dyrektywa zakazuje sprzedaży baterii i akumulatorów zawierających więcej niż 0,0005% mas. rtęci oraz 0,002% kadmu (z wyjątkiem baterii specjalnego przeznaczenia i ogniw guzikowych, w których zawartość rtęci nie powinna przekroczyć 2% mas.).

Jednak w strumieniu baterii cynkowo-węglowych trafiających na polski rynek (a później do zakładów przetwórczych) znajduje się duża ilość takich, na których nie ma informacji o zawartości rtęci i kadmu. Ten stan rzeczy powoduje, iż przedsiębiorstwa zajmujące się recyklingiem odpadów bateryjnych zarówno metodami piro-, jak i hydrometalurgicznymi mają problemy technologiczne podczas przeróbki tych odpadów.

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wroclawska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, tel. 71 320 24 49, email: agnieszka.sobianowska@pwr.wroc.pl

W pracy przedstawiono próbę oszacowania ilości tych dwóch metali w poszczególnych elementach baterii cynkowo-węglowych typu R6, standard AA oraz w strumieniu zużytych baterii cynkowo-węglowych trafiających do recyklingu.

Baterie cynkowo-węglowe

Charakterystyka baterii cynkowo-węglowych

Budowa baterii oraz jej ogólny skład materiałowy i elementarny ukształtowane zostały dość dawno, stąd pod tym względem nie powinno być większych różnic pomiędzy produktami poszczególnych producentów [2]. Anodę stanowi metaliczny cynk (Zn) w formie proszku, katodę elektrolitycznie wytworzony tlenek manganu (MnO_2), zmieszany z grafitem dla zapewnienia dobrego przewodnictwa elektrycznego. Elektrolitem jest stężony wodny roztwór chlorku amonu (NH_4Cl), do którego dodano tlenku cynku (ZnO), aby zapobiec roztwarzaniu cynku metalicznego. Materiały te umieszczone są w niklowanym pojemniku stalowym, pełniącym jednocześnie rolę kolektora prądu katody. Katodę (w części zewnętrznej) od anody (w części wewnętrznej) oddziela porowata, umożliwiająca swobodny ruch jonów, przegroda (papier/celofan). Kolektor prądu anody stanowi cynowany pręt mosiężny. Bateria zamknięta jest pokrywą stalową, uszczelnioną tworzywem poliamidowym i oddzieloną przegrodą kartonową od wyprowadzenia anody. Zewnętrzną osłonę baterii stanowi cienka koszulka z polichlorku winylu.

Tabela 1
Porównanie składów, podanych w literaturze, proszków bateryjnych pochodzących ze strumienia zużytych baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) i/lub cynkowo-manganowych (Zn-Mn) w % [2-5]

Table 1
Comparison of chemical compositions, stated in the literature, of battery powders from the stream of spent zinc-carbon batteries (Zn-C) and/or zinc-manganese (Zn-Mn), in wt. % [2-5]

Źródła	Sayilgan E. i in. [2]	Kim T.-H. i in. [3]	Senanayake G. i in. [4]	Ruffino B. i in. [5]
Metale [%]				
Mn	26,60	23,9	22,7	24,1
Zn	13,24	14,9	20,8	21,3
Fe	1,58	4,00	2,56	1,09
Cr	< 0,0028	-	-	-
Al	0,44	-	-	-
K	0,15	-	-	0,97
Cl	4,26	-	-	-
Ti	0,01	-	-	-
Si	1,35	-	-	-
Na	-	-	-	-
Hg	-	-	< 0,1	-
Pb	-	-	< 0,1	-
Ni	-	-	< 0,1	0,118
Cd	-	-	-	0,033
Co	-	-	< 0,1	< 0,001
Cu	-	-	< 0,1	-

Proszek baterijny (czarna masa baterijna) jest najcenniejszym źródłem metali, dlatego w literaturze można odnaleźć szereg publikacji dotyczących jego składu chemicznego,

przeróbki i odzysku cennych składników, głównie cynku i manganu [2-5]. W tabeli 1 przedstawiono porównanie składów badanych proszków bateryjnych pochodzących ze strumienia zużytych baterii cynkowo-węglowych (Zn-C) różnych producentów. Jak widać, prawie wszystkie przebadane „czarne masy bateryjne” zawierają rtęć i kadm w ilości od kilku do kilkunastu miligramów w kilogramie frakcji. Potwierdzeniem tego stanu rzeczy mogą być wyniki badań umieszczone w pracy [6], w której autorzy przebadali proszki bateryjne różnych producentów baterii Zn-C typu R6 standard AA (Duracell, Eveready, Kodak, Heavy duty, Panasonic, Power cell, Glip 2000, Tectron, Rocket) i wykazali, że wszystkie one zawierają w swym składzie Hg i Cd w ilości od $0,31 \pm 0,01$ do $0,88 \pm 0,02\%$ Hg oraz od $0,11 \pm 0,06$ do $0,68 \pm 0,31\%$ Cd (tab. 2).

Jeżeli chodzi o pozostałe elementy zużytych baterii Zn-C typ R6 standard AA (frakcje niebędące „czarną masą baterijną”), trudno odnaleźć informacje o ich składzie chemicznym; jedynie autorzy pracy [5] zbadali dokładnie frakcję pozostałą po mechanicznym oddzieleniu masy katodowej, podając jej następujący skład: Na 659 mg/kg, K 0,380%, Ca 0,312%, Mg 503 mg/kg, Ba 175 mg/kg, Fe 0,420%, Mn 5,10%, Zn 21,8%, Ni 0,004%, Cd 0,004%, Cu 20,0 mg/kg, Cr 19,0 mg/kg, Pb 708 mg/kg i Co 0,003%.

Tabela 2
Zawartość rtęci i kadmu w czarnej masie bateryjnej baterii Zn-C różnych producentów w %, za pracą [6]

Table 2
The content of mercury and cadmium in a black mass of Zn-C battery made by different producers, in wt. %, based on [6]

Producent	Metal [%]	
	Hg	Cd
Duracell	$0,58 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,07$
Eveready	$0,31 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,02$
Kodak	$0,84 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,12$
Heavy duty	$0,88 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,06$
Panasonic	$0,65 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,31$
Power cell	$0,62 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,07$
Glip 2000	$0,64 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,34$
Tecton	$0,51 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,14$
Rocket	$0,60 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,071$

Ilość baterii cynkowo-węglowych trafiających na polski rynek

Strumień baterii cynkowo-węglowych trafiających na polski rynek w latach 2002-2008 [7] zmienia się w znaczący sposób. W 2002 roku ilość tego typu baterii wyniosła ponad sto czterdzieści milionów sztuk, w latach 2003 i 2004 nastąpił wzrost do ponad stu siedemdziesięciu milionów sztuk, natomiast od 2005 roku można zaobserwować spadek ich udziału, do 47 milionów sztuk w roku 2008. Wynika to z wprowadzenia do sprzedaży baterii drugiego typu - baterii akumulatorowych, których czas eksploatacji przez konsumentów jest dłuższy. Jednak nie zmienia to faktu, iż alkaliczna bateria Zn-C typu R6 (standard AA) pozostaje w dalszym ciągu najpopularniejszym na rynku (nie tylko polskim) elektrochemicznym źródłem energii. Niewątpliwie związane jest to z dostępnością i niskim kosztem komponentów, dobrą charakterystyką pracy baterii, względnie niską toksycznością

reagentów, masowością wytwarzania, a w rezultacie ceną - kluczowym kryterium dla odbiorcy.

W konsekwencji te źródła energii dominują w strumieniu baterii gromadzonych w punktach selektywnej zbiórki i wydzielanych w procesach segregacyjnych.

Procedury badawcze

Badany materiał

Badany materiał stanowiło pięć zużytych baterii cynkowo-węglowych typu R6, standard AA (znakowanych dalej B_1, B_2, B_3, B_4, B_5) różnych producentów, którzy deklarowali na obudowie baterii, że ten produkt nie zawiera kadmu i rtęci (Cd, Hg „free”).

Obróbka mechaniczna

Baterie wstępnie poddawane były obróbce mechanicznej - rozdzieleniu na poszczególne elementy budowy [7]: kolektor metalowy +/-, kolektor grafitowy, obudowa stalowa lub z tworzywa sztucznego, masa katodowa, anoda cynkowa, separator z tworzywa sztucznego, separator papierowy.

Następnie, w celu wyznaczenia masowych udziałów, ważono poszczególne elementy baterii (tab. 3). Średnia masa badanych baterii wyniosła 17,0 g, a największy udział masowy miały masy katodowe (tzw. „czarne masy bateryjne”), które stanowiły średnio 56% mas. całej baterii.

Masy poszczególnych elementów baterii cynkowo-węglowych B_1 - B_5

Tabela 3

Weight of individual elements of zinc-carbon batteries B_1 - B_5

Table 3

Badane baterie	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5
Rozmiar	AA				
Typ	R6				
Elementy budowy [g]					
Kontakty metalowe (+/-)	0,50	0,41	0,50	0,47	0,45
Kolektor grafitowy	1,00	0,30	1,17	1,07	1,17
Obudowa	3,32	0,15	3,34	3,32	2,99
Masa katodowa	9,18	12,8	9,09	7,51	8,65
Anoda cynkowa	2,08	0,42	2,34	4,09	2,35
Separator:					
tworzywo sztuczne	0,50	0,39	0,47	0,45	0,49
papier	0,44	0,28	0,36	0,55	0,62

Metody analityczne

W niniejszej pracy metale (Cd, Hg) zostały oznaczone metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej, zgodnie z procedurami badawczymi opracowanymi w Laboratorium Toksykologii i Badań Środowiskowych Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej.

Rtęć oznaczano bezpośrednio z próbek bez wcześniejszego przygotowania próbki (mineralizacji) przy użyciu aparatu AMA 254 (Altec). Jest to spektrometr absorpcji

atomowej wykorzystujący technikę amalgamacji, przeznaczony do oznaczania rtęci całkowitej, niezależnie od formy jej występowania, w próbkach ciekłych i stałych. Pomiar prowadzono przy długości fali $\lambda = 254$ nm. Granica oznaczalności Hg wynosi 0,03 ng.

Kadm z roztworu oznaczano przy użyciu aparatu GBC Σ Avanta 932 po mikrofalowej mineralizacji (aparat Milestone) poszczególnych próbek. Minimalne wykrywalne stężenie Cd wynosiło 0,0022 mg/dm³.

Wyniki

Zawartość kadmu i rtęci w poszczególnych elementach badanych baterii Zn-C przedstawiono w tabelach 4 i 5.

Zawartość kadmu w poszczególnych elementach badanych baterii Zn-C

Tabela 4

The content of cadmium in individual parts of tested Zn-C batteries

Table 4

Metal	Element budowy	Zawartość Cd [mg/kg]				
		Badane baterie				
		B_1	B_2	B_3	B_4	B_5
Cd	Kontakty metalowe (+/-)	nw*	nw	nw	nw	nw
	Kolektor grafitowy	nw	nw	nw	1,5	2,8
	Obudowa	nw	nw	nw	3,6	nw
	Masa katodowa	nw	nw	nw	0,88	2,6
	Anoda cynkowa	4,4	11	11	2,9	8,0
	Separator:					
	tworzywo sztuczne	nw	4,6	0,80	0,79	nw
	papier	8,7	nw	nw	0,60	1,3

* nw - zawartość Cd poniżej granicy wykrywalności metody 0,32 mg/kg

Zawartość rtęci w poszczególnych elementach badanych baterii Zn-C

Tabela 5

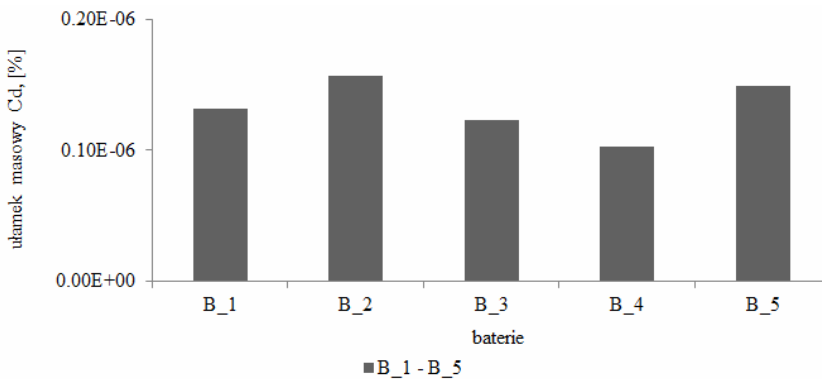
The content of mercury in individual parts of tested Zn-C batteries

Table 5

Metal	Element budowy	Zawartość Hg [mg/kg]				
		Badane baterie				
		B_1	B_2	B_3	B_4	B_5
Hg	Kontakty metalowe (+/-)	0,29	2,7	3,2	12	7,8
	Kolektor grafitowy	5,8	12	8,7	14	150
	Obudowa	33	4,0	1,9	15	31
	Masa katodowa	69	2400	950	220	8900
	Anoda cynkowa	19	77	120	25	160
	Separator:					
	tworzywo sztuczne	24	36	18	40	11
	papier	19	54	71	62	330

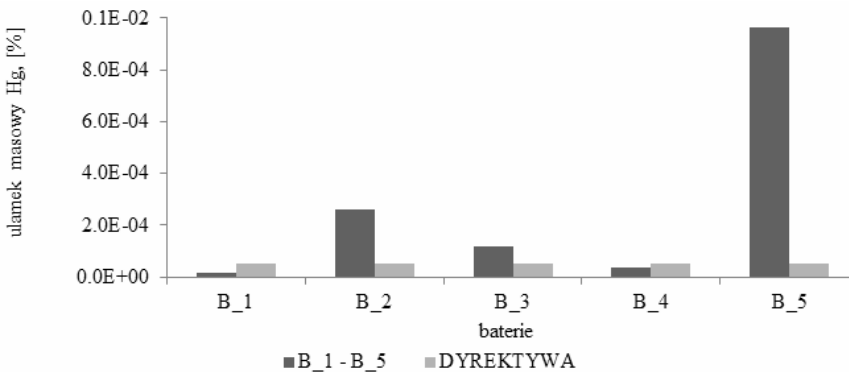
Uzyskane wyniki prezentowane na rysunkach 1 i 2 wskazują, że wszystkie badane baterie zawierają w swoich elementach rtęć oraz kadm w wykrywalnych stężeniach.

Zawartość tych dwóch, szkodliwych dla środowiska i człowieka, metali różni się jednak istotnie w poszczególnych bateriach - tabele 4 i 5. Z danych w tabeli 4 wynika, że kadmu nie zawierają (w ilościach powyżej granicy wykrywalności, równej w tym przypadku 0,32 mg/kg) jedynie kontakty metalowe +/- baterii, występuje on natomiast we wszystkich anodach cynkowych w ilościach od 8,0 mg/kg (bateria B_5) do 11 mg/kg (baterie B_2 i B_3). W bateriach B_4 i B_5 pierwiastek ten wchodzi w skład kolektorów grafitowych (B_4: 1,5 mg/kg, B_5: 2,8 mg/kg) i mas katodowych (B_4: 0,88 mg/kg, B_5: 2,6 mg/kg). Również obudowa z tworzywa sztucznego baterii B_4 zawiera Cd w ilości 3,6 mg/kg. Separatorzy z tworzywa sztucznego używane przez czterech producentów do produkcji baterii Zn-C (B_2, B_3, B_4, B_5) zawierają kadm na poziomie od 0,80 (B_3) do 1,6 (B_2) mg/kg.



Rys. 1. Ułamek masowy Cd w badanych bateriach B_1 - B_5 [%]

Fig. 1. Mass fraction of Cd in the tested batteries B_1 - B_5 [%]



Rys. 2. Ułamek masowy Hg w badanych bateriach B_1 - B_5 [%]

Fig. 2. Mass fraction of Hg in the tested batteries B_1 - B_5 [%]

Rtęć zawierają wszystkie elementy badanych baterii (tab. 5). Największe stężenie Hg obserwowano w masach katodowych: od 69 mg/kg w baterii B_1 do 2400 mg/kg

w baterii B_2, do których rtęć dodawana jest przez producentów, aby zapobiegać korozji anod cynkowych podczas eksploatacji baterii [8]. Najmniejsze stężenie rtęci obserwowano w kontaktach metalowych +/-, w granicach od 2,9 mg/kg dla baterii B_1 do 12 mg/kg w baterii B_4. W kolektorach grafitowych zawartość rtęci wahała się od 58 mg/kg w baterii B_1 do 150 mg/kg w baterii B_5, podobnie jak dla obudów, gdzie najmniejsze stężenie znaleziono w przypadku baterii B_3: 1,9 mg/kg, natomiast największe dla baterii B_1: 33 mg/kg. Stężenie rtęci w anodach cynkowych wynosiło od 19 do 160 mg/kg (baterie B_1 i B_5). W separatorach badanych baterii stężenie rtęci utrzymuje się na podobnym poziomie we wszystkich przypadkach (u wszystkich producentów) i wynosi średnio dla separatorów z tworzywa sztucznego 26 mg/kg oraz separatorów z papieru 110 mg/kg.

Wnioski

1. Przedstawiona na rysunku 1 sumaryczna zawartość kadmu w poszczególnych elementach badanych baterii (B_1 do B_5), odniesiona do całkowitej masy baterii zdecydowanie nie przekracza dopuszczalnej przez Dyrektywę UE wartości 0,002 % mas. Cd w każdym z analizowanych przypadków.
2. Przedstawiona na rysunku 2 sumaryczna zawartość rtęci w poszczególnych elementach badanych baterii (B_1 do B_5, odniesiona do całkowitej masy baterii) przekracza w trzech przypadkach (baterie B_2, B_3 i B_5) dopuszczalną przez Dyrektywę UE [1] wartość 0,0005% mas. Hg (w przypadku baterii B_5 drastycznie), w dwóch przypadkach norma ta jest spełniona. Wynik tego badania wskazuje na potrzebę kontroli baterii Zn-C, typ R6 standard AA wprowadzanych na rynek pod kątem zawartości rtęci, przed ich dopuszczeniem do obrotu.

Literatura

- [1] Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC.
- [2] Sayilgan E, Kukrer T, Ferella F, Akcil A, Veglio F, Kitis M. Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc-carbon batteries in acidic media. *Hydrometallurgy*. 2009;97:73-79. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.01.004.
- [3] Kim T-H, Senanayake G, Kang J-G, Sohn J-S, Rhee K-I, Lee S-W, i in. Reductive acid leaching of spent zinc-carbon batteries and oxidative precipitation of Mn-Zn ferrite nanoparticles. *Hydrometallurgy*. 2009;96:154-158. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.10.001.
- [4] Senanayake G, Shin S-M, Senaputra A, Winn A, Pugaev D, Avraamides J, i in. Comparative leaching of spent zinc-manganese-carbon batteries using sulphur dioxide in ammoniacal and sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*. 2010;105:36-4. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.07.004.
- [5] Ruffino B, Zanetti MC, Marini P. A mechanical pre-treatment process for the valorization of useful fractions from spent batteries. *Resources, Conservation and Recycling*. 2011;55:309-315. DOI: 10.1016/j.resonrec.2010.10.002.
- [6] Guevara-Garcia JA, Montiel-Corona V. Used battery collection in central Mexico: Metal content, legislative/management situation and statistical analysis. *J Environ Manage*. 2012;95:154-157. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.09.019.
- [7] www.reba.pl, 2010.
- [8] Czerwiński A. Akumulatory, baterie, ogniwa. Warszawa: Wydawnictwo Komunikacji i Łączności; 2005.

CONTENT OF MERCURY AND CADMIUM IN THE STREAM OF SPENT ZINC-CARBON BATTERIES TYPE R6, STANDARD AA

Institute of Environmental Protection Engineering, Wrocław University of Technology

Abstract: According to EU Directive 2006/66/EC it is prohibited to sale batteries and accumulators containing more than 0.0005 wt. % mercury by weight and 0.002 wt. % of cadmium (except for special purpose batteries and button cells, in which the content of mercury should not exceed 2% by weight). In the stream of zinc-carbon batteries reaching the Polish market (and later the processing plants) there is a large number of those which do not have information about the content of mercury and cadmium. The quantitative study of these two types of metals in particular elements of the zinc-carbon batteries type R6, standard AA and in the stream of spent zinc-carbon batteries for recycling was described. Obtained results are showing that overall cadmium content in individual elements of tested batteries, referenced to the total weight of the battery does not exceed the value permissible by the EU Directive in the amount of 0.002% by weight of Cd in each of the analyzed batteries. However the overall mercury content in individual elements of tested batteries, exceeds for three of them the value permissible by the EU Directive (Directive 2006/66/EC, 2006) in the amount of 0.0005% by weight of Hg.

Keywords: zinc-carbon batteries, mercury, cadmium