

Maciej NOWACKI¹, Adam MROZIŃSKI²

e-mail: m.novacki@o2.pl

¹ PANASONIC ENERGY EUROPE N.V.² Wydział Inżynierii Mechanicznej, Uniwersytet TechnologicznoPrzyrodniczy, Bydgoszcz

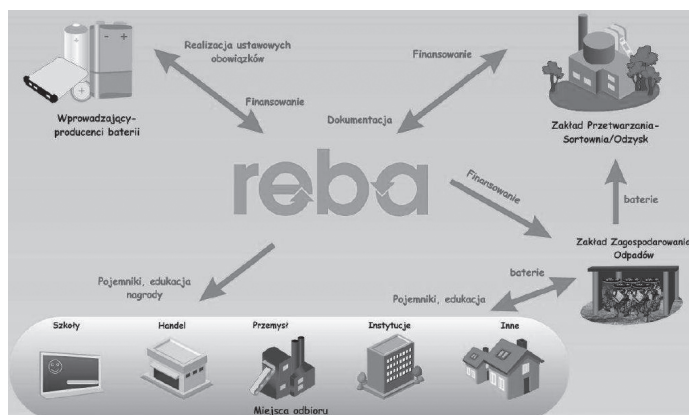
Przykłady procesów recyklingu baterii w Polsce

Wprowadzenie

Zużyte baterie są odpadami niebezpiecznymi i nie powinny trafiać na składowisko. Szacuje się, że rocznie sprzedaje się około 300 mln sztuk (7,5 tys. ton) baterii i akumulatorów małowymiarowych. W Polsce przeprowadzana jest zbiórka baterii. Dużą rolę w dziedzinie zbiórki zużytych baterii [PSR, 2012] odgrywają tzw. organizacje odzysku. Wśród nich jest *Organizacja Odzysku [Reba, 2012]*, założona przez pięciu największych producentów baterii obecnych na polskim rynku (m.in. Panasonic Energy Europe N.V.). Organizacja podejmuje szereg działań mających na celu promocję zbiórki baterii wśród osób dorosłych, młodzieży i dzieci.

Na rys. 1 przedstawiono schemat funkcjonowania systemu zbiórki i przetworzenia baterii i akumulatorów przenośnych promowanego przez firmę *Reba S.A.*

Celem pracy jest próba oceny efektywności funkcjonującego obecnie w Polsce systemu recyklingu zużytych baterii oraz przegląd technologii do ich recyklingu najczęściej stosowanych w kraju i za granicą.



Rys. 1. Schemat funkcjonowania systemu zbiórki i przetworzenia baterii [Reba, 2012]

Warunki środowiskowe

Ponad 80% baterii używanych w Polsce, to baterie jednorazowe, często z bardzo krótkim cyklem życia produktu.

Metale ciężkie zawarte w bateriach powodują duże zagrożenie środowiskowe i zdrowotne więc po okresie eksploatacji stają się odpadem niebezpiecznym czyli takim, który ze względu na swoje właściwości wymaga specjalnego traktowania. Zawartość pierwiastków (kadm, rtęć, ołów) i ich związków w bateriach opiera się na restrykcyjnych normach w znacznym stopniu ograniczających ich stosowanie. Niekontrolowane pozbywanie się zużytych ogniw prowadzi do zanieczyszczenia gleb i wód gruntowych metalami ciężkimi.

Obecność baterii w odpadach komunalnych, które są następnie unieszkodliwiane poprzez składowanie, kompostowanie lub spalanie w spalarniach odpadów prowadzi do podwyższenia zawartości metali ciężkich w ściekach składowiskowych, kompostach a także w popiołach, żużlach i wypełnieniach filtrów ze spalarni odpadów.

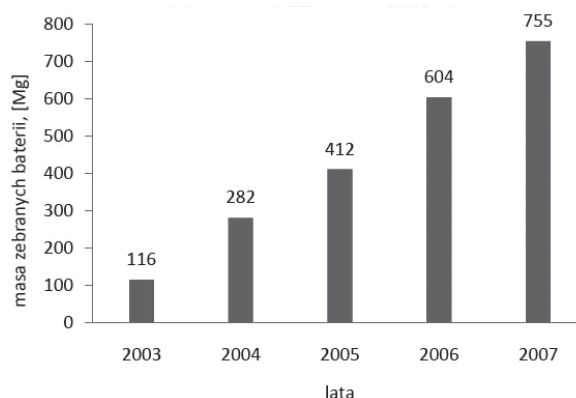
Jedna tona zużytych baterii zawiera przeciętnie [Korkozowicz, 2010] następujące składniki:

- dwutlenek manganu 270 kg (27%),
- żelazo 210 kg (21%),
- cynk 160 kg (16%),
- grafit 60 kg (6%),

- chlorek amonowy 35 kg (3,5%),
- miedź 20 kg (2%),
- wodorotlenek potasu 10 kg (1%),
- rtęć (tlenek rtęci) 3 kg (0,3%),
- kilka kilogramów niklu i litu (0,4%),
- kadm 0,5 kg (0,05%),
- srebro (tlenek srebra) 0,3 kg (0,03%),
- niewielkie ilości kobaltu.

Uwarunkowania prawne

W dniu 12 czerwca 2009 r. weszła w życie ustawa o bateriach i akumulatorach [Ustawa, 2009]. Nowa regulacja wprowadza zasadę rozszerzonej odpowiedzialności producenta za wprowadzone przez niego do obrotu produkty. Wprowadzający baterie lub akumulatory są zobowiązani do zawarcia umów z podmiotami zbierającymi i prowadzącymi zakład przetwarzania w celu tworzenia systemu zbiórki zużytych baterii i akumulatorów. Rozwój poziomu zagospodarowywania odpadów tego typu przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Masa zużytych baterii skierowanych do recyklingu w Polsce [Reba, 2012]

W dniu 27 września 2011 r. weszły w życie przepisy zawarte w art. 15 ust. 1 pkt 2 i 3 ww. Ustawy. Zgodnie z nimi muszą zostać osiągnięte, za pomocą technologii i instalacji służących do przetwarzania i recyklingu poszczególnych rodzajów zużytych baterii lub zużytych akumulatorów, następujące minimalne poziomy wydajności recyklingu [Jaśnikowski i in., 2002]:

- w przypadku zużytych baterii niklowo-kadmowych i zużytych akumulatorów niklowo-kadmowych – 75% masy zużytych baterii niklowo-kadmowych lub zużytych akumulatorów niklowo-kadmowych, w tym recykling zawartości kadmu w najwyższym technicznie do osiągnięcia stopniu, przy jednoczesnym unikaniu nadmiernych kosztów;
- w przypadku pozostałych zużytych baterii i zużytych akumulatorów – 50% masy zużytych baterii i zużytych akumulatorów (z wyłączeniem zużytych baterii kwasowo-ołowiowych i zużytych akumulatorów kwasowo-ołowiowych).

Do obliczania wydajności recyklingu można posłużyć się następującymi wzorami, które znalazły się w projekcie odpowiedniego rozporządzenia Komisji Europejskiej [Kłopotek, 2006]:

$$R_E \equiv \frac{\sum m_{wej}}{m_{wyj}} \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie:

R_E – poziom wydajności recyklingu zużytych baterii i zużytych akumulatorów [%],

m_{wej} – masa produktów powstałych w wyniku przeprowadzonego procesu recyklingu zużytych baterii i zużytych akumulatorów w ciągu roku [Mg],

m_{wyj} – masa zużytych baterii i zużytych akumulatorów przekazana do recyklingu w ciągu roku [Mg]

$$R_{Cd} \equiv \frac{\sum m_{Cdwyj}}{m_{Cdwej}} \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie:

R_{Cd} – poziom recyklingu kadmu zużytych baterii niklovo-kadmowych i zużytych akumulatorów niklovo-kadmowych [%],

m_{Cdwej} – masa kadmu powstała w wyniku przeprowadzenia recyklingu zużytych baterii niklovo-kadmowych i zużytych akumulatorów niklovo-kadmowych [Mg],

m_{Cdwyj} – masa kadmu przekazana do recyklingu obliczona jako średnia roczna zawartości kadmu w zużytych bateriach niklovo-kadmowych i zużytych akumulatorach niklovo-kadmowych, pomnożona przez masę zużytych baterii niklovo-kadmowych i zużytych akumulatorów niklovo-kadmowych przekazanych do recyklingu [Mg].

Rynek baterii w Polsce

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ) opracował *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami oraz zużytymi bateriami i zużytymi akumulatorami za rok 2010* [Raport, 2012]. Jest to pierwsze opracowanie charakteryzujące stan poziomów recyklingu zużytych baterii i akumulatorów, po wejściu w życie ustawy z 24 kwietnia 2009 r. o bateriach i akumulatorach [Korkozowicz, 2010]. Wg tego raportu w 2010 roku wprowadzono do obrotu ogółem 352 836 236 sztuk baterii o łącznej masie 94 842 058,8 kg, w tym przenośnych baterii i akumulatorów 9 866 370,92 kg (10,4%), baterii samochodowych i akumulatorów 68 137 047,92 kg (71,8%) oraz baterii przemysłowych i akumulatorów przemysłowych 16 838 639,96 kg (17,8%). Masa wprowadzonych baterii i akumulatorów przenośnych stanowiła 10,4% ogólnej masy wprowadzonych baterii i akumulatorów.

Tab. 1. Masa baterii i akumulatorów przenośnych wprowadzonych do obrotu oraz zebranych [Korkozowicz, 2010]

Województwo	Masa wprowadzonych do obrotu baterii przenośnych i akumulatorów przenośnych [kg]	Masa zebranych zużytych baterii przenośnych i zużytych akumulatorów przenośnych [kg]
Dolnośląskie	786 356,36	121 699,36
Kujawsko-Pomorskie	13 717,92	2 113,02
Lubelskie	1 284,45	146,86
Lubuskie	24 919,64	3 037,95
Łódzkie	62 424,92	7 363,74
Małopolskie	669 266,67	65 276,64
Mazowieckie	7 198 237,68	1 388 202,62
Opolskie	8 072,85	1 274,52
Podkarpackie	85 012,10	25 668,45
Podlaskie	13 856,31	2 328,10
Pomorskie	404 202,99	68 157,83
Śląskie	202 990,74	31 601,75
Świętokrzyskie	37 732,51	5 089,86
Warmińsko-Mazurskie	770,60	191,25
Wielkopolskie	279 820,02	46 298,99
Zachodniopomorskie	47 705,16	6 388,02
SUMA	9 866 370,92	1 774 838,76

Na podstawie uzyskanych danych wyliczono masę zebranych w kraju w roku 2010 zużytych baterii i akumulatorów przenośnych (w ramach podpisanych umów na świadczenie usług zbierania dla wprowadzających baterie i akumulatory w celu osiągnięcia przez nich określone-

go poziomu zbierania). Wyniosła ona 1 774 838,76 kg. Oznacza to, że w skali kraju w 2010 roku wymagany poziom [Rozporządzenie, 2009] zbierania zużytych baterii przenośnych i zużytych akumulatorów przenośnych został uzyskany i wyniósł 18% [Raport GIOŚ-2010, 2012].

Raport GIOŚ podaje także liczby przedsiębiorców wprowadzających do obrotu baterie i akumulatory. W 2010 r. było ich 1542 [Korkozowicz M., 2010]. Warto odnotować, że obecnie liczba ta zwiększyła się do 1965.

Magazynowanie i przetwarzanie zużytych baterii i akumulatorów powinno odbywać się w miejscach o utwardzonej, nieprzepuszczalnej nawierzchni, odpornych na działanie warunków atmosferycznych lub w odpowiednich pojemnikach nie przewodzących prądu, odpornych na działanie substancji zawartych w bateriach lub akumulatorach oraz działanie warunków atmosferycznych. Natomiast magazynowanie zużytych baterii i akumulatorów kwasowo-ołowiowych, powinno odbywać się na nawierzchniach nieprzepuszczalnych, podłączonych do kanalizacji działającej w obiegu zamkniętym, kierującej ścieki do specjalnych zbiorników lub do instalacji przerabiającej zużyte baterie lub akumulatory.

Sam proces przetwarzania i recyklingu podzielono na dwa etapy:

- sortowanie zużytych baterii i akumulatorów co najmniej na baterie i akumulatory kwasowo-ołowiowe, niklovo-kadmowe i pozostałe, przy czym minister właściwy do spraw gospodarki w porozumieniu z ministrem właściwym do spraw środowiska może określić, w drodze rozporządzenia, inne rodzaje zużytych baterii lub zużytych akumulatorów, które powinny być wydzielone w procesie sortowania;
- przetwarzanie poszczególnych rodzajów zużytych baterii i akumulatorów na odpowiednie frakcje materiałowe i recykling co najmniej wyodrębnionych metali w instalacjach i przy użyciu technologii zapewniających osiągnięcie co najmniej minimalnych poziomów wydajności recyklingu.

Powyższych wymagań nie stosuje się do zużytych baterii i akumulatorów kwasowo-ołowiowych, dla których zostaną określone w sposób bardziej szczegółowy procesy, jakim powinny być poddawane w trakcie przetwarzania [Sobianowska-Turek, 2009].

Inżynieria recyklingu baterii

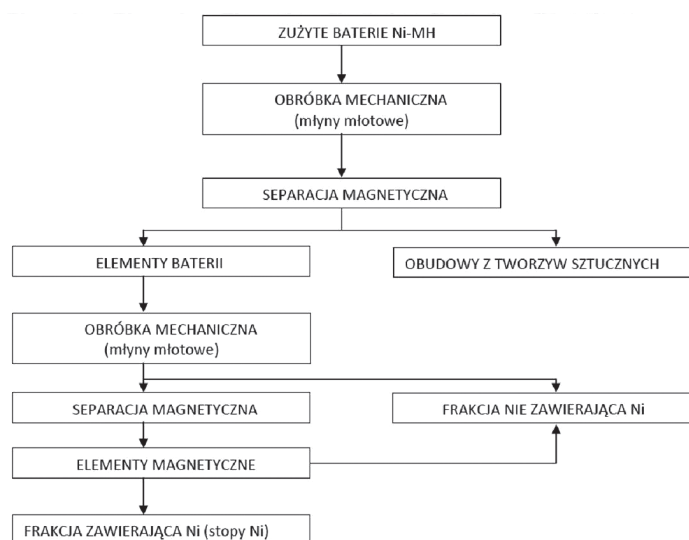
W zależności od rodzaju odpadów (ogniwa jednego typu lub mieszanina ogniw) w procesie recyklingu baterii stosuje się trzy podstawowe typy procesów odzysku materiałów ze zużytych baterii: mechaniczne (separacyjne), hydrometalurgiczne oraz termiczne (pirometalurgiczne).

Procesy mechaniczne (separacyjne)

Stosowane są najczęściej do baterii dużych (typu przemysłowego) oraz jako operacja wstępna w większości technologii przerobczych. Polegają na mechanicznym rozluźnieniu struktury (korpusu) baterii i rozdzielaniu komponentów o charakterystycznych właściwościach fizycznych (gęstości, rozmiarze, właściwościach magnetycznych). Czynności te są zwykle proste i tańsze od innych procesów i choćby z tego względu powinny być stosowane do przygotowania strumienia materiałowego do dalszej chemicznej przeróbki. Metody mechaniczne najczęściej sprowadzają się do rozdrabniania i rozdzielania na poszczególne frakcje masy zużytych baterii: ferromagnetyka – stal i inne metale, diamagnetyka – papier i tworzywa sztuczne oraz paramagnetyka – pozostałe zanieczyszczenia. Przykład procesu mechanicznego odzysku frakcji bogatej w nikiel ze strumienia zużytych baterii Ni-MH przedstawiono na rys. 3.

Procesy hydrometalurgiczne

Polegają na kwaśnym lub alkalicznym ługowaniu odpowiednio przygotowanych odpadów bateryjnych (po procesach obróbki mechanicznej). Po nim następuje ciąg operacji fizykochemicznych, które prowadzą do rozdzielania i koncentracji wartościowych lub uciążliwych składników pomiędzy odpowiednie fazy, aż do produktów handlowych i półproduktów dla odrębnych procesów technologicznych lub odpadów. Zaletą tych metod są niskie nakłady energetyczne oraz powstawanie nieznacznej ilości odpadów wtórnych. Baterie w etapie wstępnym muszą zostać jednak posegregowane ze względu na rodzaj zastosowa-



Rys. 3. Proces mechanicznego odzysku frakcji niklu ze zużytych baterii Ni-MH [Sobianowska-Turek, 2009]

nych materiałów elektrodowych. Całkowity proces składa się zazwyczaj z następujących etapów:

- rozpuszczenie odpowiednich frakcji odpadów
- oczyszczenie i zateżnienie otrzymanego roztworu
- wydzielenie czystych związków chemicznych

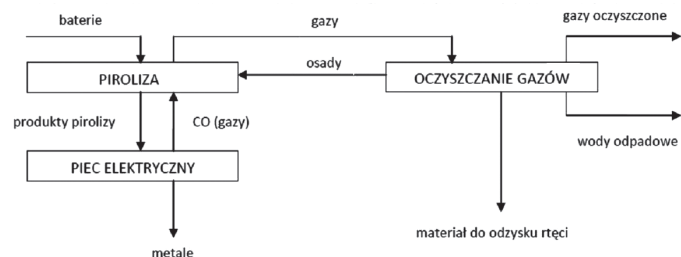
Do technologii hydrometalurgicznych najczęściej stosowanych w praktyce przemysłowej należą [Sobianowska-Turek, 2009]:

- **Technologia Batenus** jest wielostopniowym procesem hydrometalurgicznym stosowanym od 1996 r. Pozwala na odzyskanie ponad 99,5% komponentów ze zużytych baterii i akumulatorów, a odzyskiwane metale nadają się bezpośrednio do ponownego użycia. Koszty ruchowe procesu szacuje się na 1,5 tysiąca dolarów/Mg. Są one trzykrotnie mniejsze od konkurencyjnych procesów recyklingu. Nakłady inwestycyjne dla instalacji o zdolności przerobowej na poziomie 7 tysięcy Mg/rok są niższe nawet o 50 %.
- **Technologia TNO** (Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek) polega na ługowaniu w kwasie chlorowodorowym, po czym następuje ekstrakcja kadmu z użyciem fosforanu trójbutylu. Ostatecznie nikiel i kadm odzyskiwane są na drodze elektrolizy. Metoda TNO pozwala na odzyskanie około 275 kg metalicznego niklu oraz 150 kg metalicznego kadmu z każdego 1 Mg baterii.

Procesy pirometalurgiczne

Polegają na odzysku materiałów poprzez wytopienie metali w specjalnych piecach. Wprowadzenie dodatkowego etapu do powyższego procesu pozwala na odzysk tlenków metali (Fe, Mn, Zn). Zaletą jest możliwość poddania recyklingowi ogni w różnego rodzaju, w tym zawierających elektrolit organiczny. Z kolei stosunkowo niska wydajność recyklingu oraz możliwość powstawania odpadów wtórnych w trakcie procesu w znaczny sposób ogranicza stosowania tych procesów [Kopczyk, 2012]:

Przykładem jednej z technologii pirometalurgicznych przeróbki baterii cynkowo-manganowych (Zn-Mn) jest proces *Batrec* (Sumitomo). Proces można podzielić na kilka etapów, które przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Schemat technologii procesu *Batrec* (Sumitomo) [Sobianowska-Turek, 2009]

Wykorzystujące tę technologię zakłady *Batrec Industrie* w Wimmis, Szwajcaria, w 2002 r. przetworzyły około 5 tysięcy Mg odpadowych baterii. Z jednej tony wsadu uzyskano około 360 kg stopu ferro-manganowego (Fe-Mn), 200 kg cynku, 1,5 kg rtęci i 20 kg żużla. Znane są jeszcze inne metody pirometalurgiczne, jak np. *Recytec* (przetwarzanie baterii cynkowo-manganowych) oraz procesy przetwarzania baterii niklowo-kadmowych: *Accurec*, *Everead*, *Inmetco*, *Sab Nife*, *Snam-Savam*.

Podsumowanie

Opisane procesy odzysku materiałów ze zużytych i przeterminowanych baterii muszą być poprzedzone kilkoma technikami wstępnymi, do których należą:

- **Zbiórka** zużytych lub przeterminowanych baterii.
 - **Segregacja** (rozdzielenie) odpadów zawierających różnego rodzaju akumulatory i baterie:
 - ręczna (stosowana aktualnie w Polsce),
 - przy zastosowaniu specjalnych wibrujących sit zawierających różnej wielkości otwory (segregacja wg wymiarów),
 - przy zastosowaniu czujników wykorzystujących promieniowanie X (segregacja wg typów układów elektrochemicznych). Wydajność tej metody wynosi około 12 ogni w sekundę,
 - przy zastosowaniu czujników UV (segregacja wg typu typu i składu chemicznego). Od połowy lat 90. XX wieku producenci europejscy w celu rozpoznania starszych baterii pierwotnych zawierających rtęć znakują swoje produkty lakierem czułym na promieniowanie UV.
 - **Rozdrobienie mechaniczne,**
 - **Recykling termiczny lub hydrometalurgiczny.**
- W Polsce zarówno przedsiębiorcy wprowadzający do obrotu baterie i akumulatory, organizacje prowadzące zbiórkę jak i podmioty będące właścicielami zakładów przetwarzania zużytych baterii i akumulatorów – działają na podstawie krajowych norm prawnych, które porządkują za pomocą ustaw i rozporządzeń charakter ich działalności.
- Instytucją koordynującą i kontrolującą wszelkie działania w zakresie tej tematyki jest *Główny Inspektorat Ochrony Środowiska*.
- Wprowadzone w Polsce rozwiązania systemowe dotyczące recyklingu zużytych baterii i zużytych akumulatorów powodują, że gospodarka tymi niebezpiecznymi odpadami staje się wydajna, co w przyszłości może przynieść wymierne korzyści dla środowiska naturalnego.

LITERATURA

Jaśnikowski A., Marcinkowski T., Marek J., 2002. Odpady baterii i akumulatorów małogabarytowych, *Ekotechnika*, nr 4, 44-47

Kłopotek B., 2006. Nowa dyrektywa o bateriach i akumulatorach oraz o zużytych bateriach i akumulatorach. *Odpady i Środowisko*, nr 5, 34-37

Korkozowicz M., 2010. Co dalej z recyklingiem baterii? *Odpady i Środowisko*, nr 5, 63-65

Kopczyk M., 2005. Technologie recyklingu zużytych baterii i akumulatorów w Polsce. *Przegląd Komunalny*, nr 4, 78-79

PSR, 2012. Polski System Recyklingu Organizacja Odzysku SA – Zbiórka i recykling baterii. (02. 2012.): http://www.psr.pl/psr/index.php?searchword=baterie&ordering=&searchphrase=all&Itemid=97&option=com_search

Raport GIOŚ-2010, 2012. *Raport o funkcjonowaniu gospodarki bateriami i akumulatorami oraz zużytymi bateriami i zużytymi akumulatorami za rok 2010* (02.2012r.): http://www.gios.gov.pl/zalaczniki/artykuly/raport_luty2012.pdf

Reba, 2012 – Reba Organizacja Odzysku S.A (02.2012): <http://www.reba.com.pl>

Rozporządzenie, 2009 - *Rozporządzenie z dnia 3 grudnia 2009 roku w sprawie rocznych poziomów zbierania zużytych baterii przenośnych i zużytych akumulatorów przenośnych* (Dz. U. 2009 Nr 215 poz. 1671) <http://isap.sejm.gov.pl/Download?id=WDU20092151671&type=2>

Sobianowska-Turek A., 2009. *Odzysk cynku i manganu z baterii Zn-C i Zn-Mn*. Rozprawa doktorska, Inst. Inż. Ochr. Środ., Pol. Wrocław, Wrocław

Ustawa, 2009 – *Ustawa z dnia 24 kwietnia 2009 roku o bateriach i akumulatorach* (Dz.U. Nr 79, poz. 666 z dnia 28 maja 2009 r.) <http://isap.sejm.gov.pl/Download?id=WDU20090790666&type=3>