



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

236481

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
H 01 M 6/52

(22) Přihlášeno 25 06 82
(21) (PV 4765-82)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 30 06 81
(A 2911/81) Rakousko
(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 16 03 87

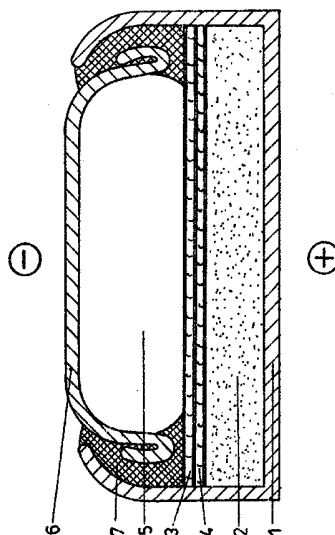
(72) Autor vynálezu MÖRTH WOLFGANG, LEOBEN, LAZAR GERHARD, Dr., LINZ, HANS WALTER,
KINDEBERG/AUMÜHL (Rakousko)
(73) Majitel patentu VOEST-ALPINE AKTIENGESELLSCHAFT, VÍDEŇ (Rakousko)

(54) Postup zpracování upotřebených galvanických článků

Vynález se týká postupu zpracování galvanických článků, zvláště různých odpadových, spotřebovaných, zejména knoflíkových článků, mezi nimiž se nachází vysoce výkonné články obsahující rtuť a/nebo kadmium.

Vynález je zaměřen na zpracování takovýchto spotřebovaných článků a na separaci nebezpečných látek, jakož i na znovuzískání hodnotnějších kovů obsažených v těchto člancích, jako stříbra a zlata.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že články se otevírají tepelně a/nebo mechanicky a podrobí se zpracování kyselinou, přednostně za míchání a zahřátí, načež se odfiltruje kapalina, přičemž se odloučí rtuť odpařením nebo elektrolýzou, a kadmium elektrolýzou.



Vynález se týká postupu zpracování upotřebených galvanických článků, zvláště vyskytujících se ve směsi, zejména knoflíkových článků, mezi nimiž se nalézají vysoce výkonné články obsahující rtuť a/nebo kadmium.

Tak zvané knoflíkové články a jim podobné články obsahující řadu těžkých kovů a zejména více nebo méně jedovaté kovy, popřípadě jejich soli, jako například, mimo uvedenou rtuť a kadmium, olovo a zinek. Takové články jsou používány především v kapesních počítacích, hodinkách, fotoaparátech a podobných elektronických spotřebních předmětech. Je obvyčejem používat k těmto účelům především článků oxid rtuťnatý/zinek, oxid rtuťnatý/kadmium nebo článků s elektrodami z oxidu stříbrného s různými rozměry. Většinou je výměna těchto článků pro neobdobníka nesnadno proveditelná, a proto se zpravidla vsazování nových článků provádí v obchodě s fotopotřebami nebo v hodinářství. Tímto způsobem je zajištěna možnost sběru upotřebených článků odděleně od ostatních odpadů.

Vynález je zaměřen na zpracování takovýchto upotřebených galvanických článků a na separaci nebezpečných látek, jakož i na znovuzískání hodnotnějších kovů obsažených v těchto člancích, jako stříbra a zlata.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že po tepelném nebo mechanickém otevření článků se tyto podrobí zpracování kyselinou, s výhodou za míchání a zahřívání, načež se kapalina odfiltruje, přičemž se odloučí rtuť odpařením nebo elektrolýzou a kadmium se odloučí elektrolýzou.

Články jsou obvykle těsně uzavřeny, aby bylo bezpečně zabráněno úniku elektrolytu. Pro zpracování článků je proto v prvním kroku postupu rozrušeno těsnění článků za účelem separace nebo znovuzískání nebezpečných nebo hodnotných surovin obsažených uvnitř článků. Toto otevření článků se provádí v případě tepelného zpracování přednostně při teplotách 500 až 600 °C, zejména 550 °C, v redukční atmosféře pece, čímž je umožněno při tomto prvním pracovním kroku získat kovovou rtuť jako destilát. Otevření článků však může být provedeno též tak, že se články podchladí přednostně na teplotu -150 °C, čímž kov článků zkřehne a může být mechanicky rozdrčen bez nebezpečí odpaření jedovatých látek. V dalším se otevřené, popřípadě rozdrčené články přelijí zředěnou kyselinou, čímž vzniknou roztoky, z nichž je možno jednoduchým způsobem vyloučit těžké kovy elektrolýzou.

Zpracování kyselinou se provádí zejména zředěnou kyselinou dusičnou HNO_3 , s výhodou desetiprocentní. Takto vytvořený roztok obsahuje všechny v úvahu přicházející těžké kovy s výjimkou zlata, proti korozi odolné oceli, jako například chromniklové oceli, a zbytků umělých hmot v roztoku, a je snadno zpracovatelný.

Pro urychlení rozpuštění se provádí zpracování zředěnou kyselinou dusičnou HNO_3 při teplotách 80 až 90 °C.

Separace stříbra může být provedena z takového roztoku kyseliny dusičné jednoduchým způsobem vysrážením stříbra ve formě chloridu stříbrného AgCl . Přitom je tento postup prováděn s výhodou tak, že se do roztoku kyseliny dusičné přidá kyselina chlorovodíková HCl a/nebo chlorid sodný NaCl , načež se vytvořená sraženina chloridu stříbrného AgCl odfiltruje, vysuší a smísí s boraxem v hmotnostním poměru 1:1, načež se provede redukce na stříbro v peci při teplotách okolo 1 100 °C.

Zředěnou kyselinou dusičnou nerozpuštěný podíl, který obsahuje vedle ušlechtilé proti korozi odolné oceli zlato a popřípadě umělou hmotu, jako polyvinylchlorid, je možno jednoduchým způsobem zpracovat tak, aby přidáním rtuti bylo odloučeno zlato jako amalgam.

Konečně je možno podle vynálezu neutralizovat kapalný roztok po odloučení chloridu stříbrného AgCl pomocí uhličitanu vápenatého CaCO_3 a/nebo oxidu vápenatého CaO až na hodnotu pH asi 5, načež se odloučí vysrážené kaly a kapalná fáze se podrobí elektrolýze

ze účelem získání kovů. Pro případ, že rtuť již nebyla odloučena destilací, je možno v následující elektrolýze vedle rtuti ještě odloučit jednoduchým způsobem kadmium, nikl a zinek, přičemž s výhodou po elektrolytickém odloučení kadmia Cd, niklu Ni, zinku Zn a popřípadě rtuti Hg je prováděna neutralizace hydroxidem vápenatým Ca(OH)_2 a vzniklý kal se sdruží s kalem vytvořeným před elektrolýzou a popřípadě zpracuje dále.

Speciálním způsobem otvírání článků buď za použití teplot, při nichž se rtuť vypařuje, nebo za podchlazení na teplotu alespoň -150°C a následným rozbitím článku se dosáhne výhody oddělování rtuti z dalšího separačního pochodu, čímž se další separace podstatně zjednoduší.

Na výkrese je znázorněn schématicky příklad knoflíkového článku. Příklad postupu podle vynálezu je v dalším podrobněji vysvětlen.

Na výkrese je znázorněno miskovitě pouzdro 1 článku, na jehož dně se nachází kladná první elektroda 2, která je vodivě spojena s pouzdrem 1. Tato první elektroda 2 může být zhotovena z kovové rtuti nebo též ze stříbra, které je smíseno s příslušnými oxidovými sloučeninami a jinými oxidy kovů, jako například s oxidy manganu. S první elektrodou 2 sousedí membrána 3, která je napojena elektrolytem 4. Nad membránou 3 se nachází druhá elektroda 5. Jako kovu pro tuto druhou elektrodu 5 se používá především zinku nebo kadmia. Všeobecně přichází v úvahu řada kovů a jejich solí jako dvojice katoda/anoda, které jsou schopny na základě rozdílu potenciálu poskytnout proud.

Tok proudu je přitom zajištěn elektrolytem 4, který střídavě difunduje membránou 3. Elektrolyt 4 tvoří většinou alkálie, jako například hydroxid sodný nebo draselný, rozpuštěné ve vodě. Druhá elektroda 5 je přikryta víkem 6, které je často na vnější straně pozláceno, aby zajistilo dobrý kontakt s malým přechodovým odporem. K oddělení pouzdra 1, spojeného u znázorněného příkladu provedení článku vodivě s první elektrodou 2, od víka 6, které je spojeno vodivě s druhou elektrodou 5, je použito nevodivého těsnicího prstence 7, který současně článek utěsňuje jak plynotěsně, tak i vodotěsně. Materiál, z něhož je těsnění zhotoveno, jsou umělé hmoty nebo jiné izolační materiály, jako například živice. Pouzdro 1 a víko 6 takovýchto článků jsou často zhotoveny z koroziivzdorné chromikové oceli. Použití však nechází i příslušně pokovený plech nelegovaného železa.

Takovéto knoflíkové články jsou známy v různých obměnách s různými elektrodovými kovy a různými solemi kovů pro elektrolyt.

Zpracování těchto článků se blíže popisuje v dalším. Upotřebené články se tepelně rozloží při teplotách 500 až 600 $^\circ\text{C}$, s výhodou při 550 $^\circ\text{C}$, přičemž se získá rtuť jako destilát. Alternativně mohou být upotřebené články též podchlazeny na méně než -150°C , načež na základě velké křehkosti kovů při těchto teplotách mohou být články bez zvláštních obtíží mechanicky rozdrčeny. Při tepelném rozložení článků je možno jednoduchým způsobem použít válcovou rotační pec, v níž je udržována redukční atmosféra. Takováto redukční atmosféra v peci může být například zajištěna tak, že pec je vytápěna přímo zemním plynem v objemovém poměru k vzduchu 1:7.

Rychlým zahřátím knoflíkových článků v takovéto peci vznikne uvnitř článků vysoký přetlak. Současně se zahřátím však též změkne umělá hmota, která články utěsňuje ve formě těsnicího prstence 7. Tím dojde k roztržení článků. Spaliny, které vznikají přímým vytápěním v peci, obsahují současně rtuť jako páry a odsávají se. Jsou pak vedeny příslušným chladičem, přičemž rtuť se odděluje kvantitativně jako kov. Nepatrná případně přítomná množství nekondenzovaných rtuťových par se zadržují odpovídajícím filtrem. Směsice otevřených článků, prostých rtuti, vypadne přes plynovou propust do míchačkové nádoby, kde se zaleje desetiprocentní kyselinou dusičnou HNO_3 při teplotách 80 až 90 $^\circ\text{C}$ za stálého míchání. Přitom se rozpustí stříbro a též jiné kovy, jako například cín, kadmium, železo a tak dále ve formě dusičnanů. Pouzdra nebo též víka, která jsou často zhotovena

z korozi vzdorné oceli, se přitom vymoří do čista, avšak nerozpustí. V nerozpuštěném zbytku se nachází též zlato. Toto lze znovu získat pomocí rtuti vytvořením amalgamu.

V případě mechanického rozdrčení článků obsahuje zředěná kyselina dusičná v tomto případě ještě neseparovanou rtuť v roztoku. Poté se roztok ochladí a filtruje, přičemž se nerozpuštěné části oddělí. Těch lze využít jako vysoce legovaného materiálu pro vnesení legujících prvků do oceli v tavicím procesu. Roztok solí kovů se zalije přebytkem kyseliny chlorovodíkové, popřípadě roztokem chloridu sodného, čímž se stříbro vysráží ve formě chloridu stříbrného. Tento se oddělí kalolise a poté vysuší. Poté se vysušený filtrační koláč smísí v hmotnostním poměru 1:1 s boraxem a malým množstvím mletého dřevěného uhlí.

Nato se směs zahřeje v kelímkové peci na cca 1 100 °C a redukované stříbro se odleje. Silně kyselý filtrát se neutralizuje uhlíčitelným vápenatým v nádobě míchačky až na hodnotu pH 5. Železo, chrom, hliník a mangan se přitom vysráží jako hydroxidové kaly a mohou být odlisovány jako neutrální kal a deponovány. V roztoku zůstává kadmium, nikl, zinek a popřípadě ještě stopy rtuti. Tyto kovy lze regenerovat elektrolytickým zařízením.

V případě mechanického rozdrčení článků obsahuje roztok přiváděný k elektrolyze též ještě rtuť, která v tomto případě může být odloučena elektrolyticky.

Po elektrolyze je v případě potřeby možno pokračovat v neutralizaci, načež po vyčištění je možno vodu odvést do vodního toku. Kaly se vylisují a mohou být dopraveny na skládku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Postup zpracování upotřebených galvanických článků, zvláště vyskytujících se ve směsici, zejména knoflíkových článků, mezi nimiž se nalézají vysoce výkonné články obsahující rtuť a/nebo kadmium, vyznačující se tím, že po tepelném nebo mechanickém otevření článků se tyto podrobí zpracování kyselinou, s výhodou za míchání a zahřívání, načež se kapalina odfiltruje, přičemž se odloučí rtuť odpařením nebo elektrolyzou a kadmium se odloučí elektrolyzou.

2. Postup podle bodu 1, vyznačující se tím, že články se k tepelnému otevření podrobí tepelnému zpracování při teplotách 500 až 600 °C, s výhodou 550 °C, v redukcí atmosféře v peci, rtuť se zachytí jako destilát, načež se návazně provede zpracování kyselinou pomocí zředěné kyseliny dusičné, s výhodou desetiprocentní zředěné kyseliny dusičné HNO_3 , a z takto vzniklého roztoku se po separaci nerozpuštěných složek vysráží stříbro jako chlorid stříbrný AgCl a separuje se.

3. Postup podle bodu 1, vyznačující se tím, že mechanické rozdrčení se provádí po podchlazení, s výhodou na teplotu alespoň -150 °C, načež se provádí zpracování kyselinou pomocí zředěné kyseliny dusičné, s výhodou desetiprocentní zředěné kyseliny dusičné HNO_3 , a z takto vzniklého roztoku se po oddělení nerozpuštěných složek vysráží stříbro jako chlorid stříbrný AgCl a separuje se.

4. Postup podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že zpracování kyselinou se provádí zředěnou kyselinou dusičnou HNO_3 při teplotách od 80 do 90 °C.

5. Postup podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že ze zbytku zůstávajícího po zpracování kyselinou pomocí zředěné kyseliny dusičné HNO_3 , obsahujícího mimo ušlechtilé proti korozi odolné oceli, zlata a popřípadě umělých hmot, jako polyvinylchloridu, se za přidání rtuti oddělí zlato jako amalgam.

6. Postup podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že k roztoku kyseliny dusičné HNO_3 , získanému zpracováním kyselinou, se přidá kyselina chlorovodíková HCl a/nebo chlorid sodný NaCl , načež se vzniklá sraženina chloridu stříbrného AgCl odfiltruje, vysuší a smíchá s boraxem, s výhodou v hmotnostním poměru 1:1, načež se provede redukce na stříbro v peci při teplotách řádu 1 100 °C.

7. Postup podle bodu 6, vyznačující se tím, že po odfiltrování chloridu stříbrného AgCl zůstávající tekutý roztok se neutralizuje uhličitánem vápenatým CaCO_3 a/nebo oxidem vápenatým CaO až na hodnotu pH 5, načež se usazené kaly oddělí a kapalná fáze se podrobí těžebné elektrolýze.

8. Postup podle bodu 7, vyznačující se tím, že po elektrolytickém odloučení kadmia Cd , niklu Ni , zinku Zn a popřípadě rtuti Hg se provádí neutralizace hydroxidem vápenatým Ca(OH)_2 a vzniklý kal se sdruží s kalem vytvořeným před elektrolýzou.

1 výkres

236481

