

VLIV SLOŽENÍ ELEKTRODOVÉ HMOTY NA EXTRAKCI ZINKU Z VYPOTŘEBOVANÝCH Zn/MnO₂ BATERIÍ

JIŘÍ FORMÁNEK a JITKA JANDOVÁ

*Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Jiri.Formanek@vscht.cz, Jitka.Jandova@vscht.cz*

Došlo 27.4.12, přepracováno 19.7.12, přijato 3.9.12.

Klíčová slova: odpadní Zn/MnO₂ baterie, zinek, mangan, recyklace, loužení

Úvod

V důsledku rychlého rozvoje přenosné elektroniky se v posledních letech prudce zvýšila spotřeba primárních baterií, zejména alkalických a zinko-chloridových baterií souborně označovaných jako Zn/MnO₂ baterie, které tvoří většinu baterií uváděných na trh¹. Vypotřebované Zn/MnO₂ baterie jsou nebezpečným odpadem a jejich stále vzrůstající ukládání na skládkách představuje značný ekologický problém. Řešením je důsledná recyklace těchto baterií, kterou se zpětně získají Zn a Mn nebo jejich sloučeniny a další součásti baterií. Sběr a recyklace všech typů baterií a akumulátorů jsou v Evropské unii podporovány řadou právních předpisů, z nichž nejdůležitější je Vyhláška Evropského parlamentu a rady 2006/66/ES určující závazné limity pro sběr a recyklaci odpadních baterií².

Pro zpracování vypotřebovaných alkalických a zinko-chloridových baterií byla vypracována celá řada pyrometalurgických a hydrometalurgických postupů. Přehled těchto postupů a rozbor nejdůležitějších operací používaných při hydrometalurgickém zpracování obou typů Zn/MnO₂ baterií uvádíme v práci¹. V této práci jsou dále popsány elektrochemické děje probíhající v alkalických a zinko-chloridových bateriích, jejich uspořádání a složení. Sběr baterií a akumulátorů v ČR zajišťuje firma Ecobat, s.r.o., kde se od sebraných primárních baterií odděluje směs vypotřebovaných alkalických a zinko-chloridových baterií, která se zpracovává v Kovohutích Příbram nástupnická, a.s. (cit.³). Rozdělení směsi Zn/MnO₂ baterií na alkalické a zinko-chloridové baterie je sice obtížné, ale výhodné pro jejich hydrometalurgickou recyklaci. Baterie se liší zejména složením elektrolytu, což významně ovlivňuje rafinaci roztoků po loužení vypotřebované elektrodové hmoty.

Cílem práce bylo stanovit podmínky zpětného získávání zinku z vypotřebovaných alkalických, zinko-

chloridových baterií nebo jejich směsi na základě loužení podsítných podílů z fyzikálního zpracování vypotřebovaných baterií ve vodných roztocích H₂SO₄. Podmínky loužení byly voleny na základě údajů v literatuře a výsledků našich předchozích prací^{4,5} souvisejících s vývojem technologie recyklace vypotřebovaných Zn/MnO₂ baterií v Kovohutích Příbram nástupnická, a.s. Pro zvýšení výtěžnosti Zn z jemnozrnných frakcí oddělených z elektrodové hmoty zinko-chloridových baterií byl zkoumán vliv podmínek míchání loužené suspenze a možnost zvýšení smáčivosti elektrodové hmoty přidávkou ethanolu do loužicí kyseliny⁶.

Experimentální část

Příprava experimentálního materiálu, loužení vzorků

Vypotřebované alkalické a zinko-chloridové Zn/MnO₂ baterie byly fyzikálně zpracovány ve firmě RECYKLACE EKOVOUK, a.s. stejným postupem jako jsou zpracovávány směsné baterie v Kovohutích Příbram nástupnická, a.s., které obsahovaly přibližně 85–90 % zinko-chloridových baterií. Jedná se o standardně používaný postup zahrnující drcení baterií, mletí, magnetickou separaci a oddělení vypotřebované elektrodové hmoty od balastních složek, tj. kovových součástí, plastů, papíru, případně skla a grafitu síťovou analýzou. V případě zpracování alkalických a zinko-chloridových baterií byla elektrodová hmota získána jako podsítná frakce –10 mm, zatímco elektrodová hmota ze směsných Zn/MnO₂ baterií tvořila podsítnou frakci –6 mm. Z části podsítných frakcí byly odděleny frakce –4 mm, –2 mm a –1 mm. Ve všech frakcích byl stanoven obsah vlhkosti a hmotnostní podíl balastních složek. Pro loužící zkoušky byly použity frakce –10, –4, –2 a –1 mm ze zpracování alkalických a zinko-chloridových baterií a frakce –6, –4, –2 a –1 mm ze zpracování směsných baterií. Ve všech frakcích byl stanoven hmotnostní podíl balastních složek. Jednotlivé frakce byly promyty destilovanou vodou na odstranění KOH a rozpustných chloridů. Ve vodných výluzích byly stanoveny koncentrace Zn, K, Cl a změřeno pH. Takto upravené vzorky elektrodových hmot byly podrobeny loužicím zkouškám v 15% H₂SO₄.

Veškerá loužení proběhla ve skleněné 1 dm³ cele opatřené vývody pro odběr vzorků za standardního míchání 400 ot min⁻¹. Pro zvýšení účinnosti loužení Zn z jemnozrnných frakcí elektrodové hmoty zinko-chloridových baterií byla ve vybraných případech do loužicí cely vložena vestavba měnící charakter proudění, zvýšeny otáčky míchadla na 700 ot min⁻¹ nebo přidán ethanol pro zvýšení smáčivosti elektrodové hmoty loužicím činidlem. Během loužení byly ve stanovených časových intervalech odebírány vzorky na určení koncentrace Zn a Mn. Na konci loužení, po odfiltrování odpadního loužence, byly ve výluhu stanoveny koncentrace Zn, Mn, Fe, Cu, Ni, Cd, K a Cl.

Použité analytické metody

Pro určení chemických a fyzikálních vlastností pevných vzorků a roztoků byly použity následující metody:

Chemické složení

- rentgenová fluorescenční analýza (pevné vzorky),
- metoda AAS pro stanovení obsahů kovových prvků v pevných vzorcích po jejich úplném rozkladu a pro analýzu výluhů,
- organická elementární analýza pro stanovení obsahu C v pevných vzorcích,
- titrační stanovení obsahu Cl^- ve výluzích roztokem AgNO_3 s přídavkem K_2CrO_4 ,
- kolorimetrické stanovení obsahu Cl^- ve výluzích.

Fázové složení

- rentgenová difrakční analýza.

Distribuce velikosti částic

- vibrační síťová analýza.

Naměřené výsledky a diskuse

Charakteristika experimentálního materiálu

Výsledky granulometrické analýzy oddělených elektrodových hmot po fyzikálním zpracování alkalických, zinko-chloridových (podsítné –10 mm) a směsných baterií (podsítné –6 mm) jsou uvedeny v tab. I.

Vyšší podíl frakce –1 mm (62 %) v elektrodové hmotě z alkalických baterií oproti zastoupení frakce –1 mm v elektrodové hmotě ze zinko-chloridových baterií je dán přítomností práškového Zn, který tvoří anodu, zatímco anodou v zinko-chloridových bateriích jsou zinkové kalíšky. Zpracovávané směsné baterie byly tvořeny až z 90 % bateriemi zinko-chloridovými, ale zastoupení jednotlivých velikostních podílů elektrodové hmoty bylo ve srovnání se zastoupením velikostních podílů v elektrodové hmotě zinko-chloridových baterií odlišné. To je způsobeno tím, že alkalické a zinko-chloridové baterie byly fyzikálně zpracovávány na poloprovozní lince ve firmě RECYKLACE EKO-VUK, a.s. a směsné baterie na provozní lince společnosti Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.

Obsah vlhkosti ve všech velikostních frakcích byl prakticky stejný a to 8 % pro alkalické baterie, 11 % pro zinko-chloridové a 10 % pro směsné. Obsah balastních složek (zbytky proudových kolektorů obalových materiálů, plastových částí a papírových separátorů) ve frakcích nad 1 mm u alkalických baterií nezávisle na granulometrii činil 1–2 %, zatímco obsah balastních složek u zinko-chloridových baterií se pohyboval v závislosti na granulometrii od cca 1 % do 5 %. Frakce –1 mm obsahovaly jen elektrodovou hmotu a rozemletý nebo práškový anodový Zn.

Neutrálním loužením se z podsítných frakcí alkalických baterií odstranilo v průměru 70 % K, ze zinko-chloridových a směsných baterií 30 % Cl a 5 % Zn.

Průměrné chemické složení nepromytých a promytých podsítných podílů – vstupního materiálu do kyselého loužení, je uvedeno v tab. II.

Tabulka I

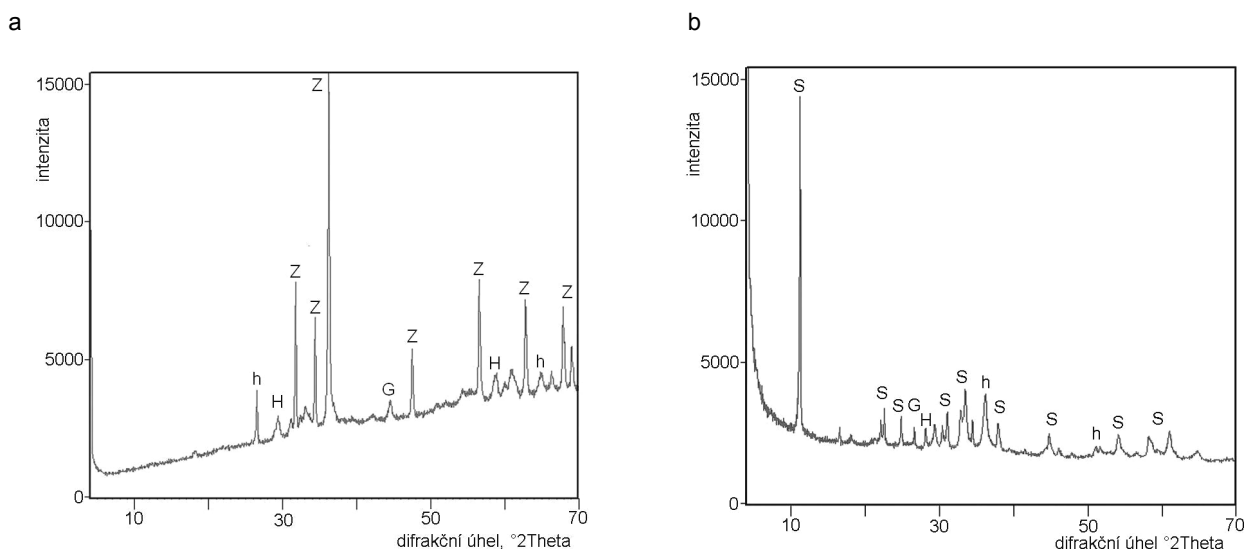
Zastoupení velikostních frakcí v bateriích po fyzikálním zpracování

Typ baterií	Zastoupení velikostních frakcí [%]				
	–10 +4 mm	–6 +4 mm	–4 +2 mm	–2 +1 mm	–1 mm
Alkalické	8	nestanoveno	14	16	62
Zinko-chloridové	14	nestanoveno	20	25	41
Směsné	–	2	13	18	67

Tabulka II

Průměrný obsah prvků ve velikostních frakcích nepromytých a promytých elektrodových hmot

Typ baterií	Elektrodová hmota	Obsah prvků [%]								
		Zn	Mn	Fe	Cd	Ni	Cu	K	Cl	C
Alkalické	nepromytá	20,0	35,4	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	5,5	0,2	5,8
	promytá	21,3	36,8	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	1,5	<0,1	6,0
Zinko-chloridové	nepromytá	23,3	25,5	1,4	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	9,1	9,5
	promytá	22,3	26,9	1,8	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	5,1	10,3
Směsné	nepromytá	22,2	22,6	2,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,8	8,5	9,0
	promytá	21,6	24,0	2,4	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	4,2	10,1

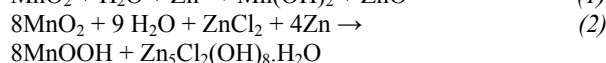


Obr. 1 Difraktogramy promytých elektrodových hmot, frakce -1 mm: a) alkalických baterií, b) zinko-chloridových baterií; Z – zinkit (ZnO), H – hetaerolit (ZnMn_2O_4), h – hausmanit (Mn_3O_4), G – grafit (C), S – simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Obsah Zn, Mn, Fe a C byl nezávisle na typu baterií v nepromytých a promytých elektrodových hmotách prakticky stejný. Zvýšený obsah Mn v alkalických bateriích je charakteristický pro tyto baterie a spolu s práškovou Zn-anodou je příčinou vyšší proudové kapacity tohoto druhu baterií. Rozdílné obsahy K, Cl a C jsou dány různým složením elektrolytů a použitého uhlíku v katodových hmotách alkalických a zinko-chloridových baterií. Alkalické baterie jako elektrolyt obsahují KOH, pro zvýšení vodivosti katody se používá syntetický grafit, zatímco elektrolyt v zinko-chloridových bateriích je tvořen směsí ZnCl_2 s případným přídavkem NH_4Cl a uhlík je přítomen ve formě acetylenových sazí⁷. Chemické složení směsných baterií bylo srovnatelné se složením zinko-chloridových baterií.

RTG-difrakční analýzou bylo zjištěno, že původní nepromytá elektrodová hmota z alkalických baterií obsahuje jako dominantní fázi ZnO , dále ZnMn_2O_4 , Mn_3O_4 , a $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ a uhlík. Promytím vodou se z elektrodové hmoty odstranil K_2CO_3 . Nepromytá elektrodová hmota ze zinko-chloridových baterií obsahovala jako dominantní fázi $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a menší množství Mn_3O_4 , ZnMn_2O_4 a uhlíku. Fázové složení promyté elektrodové hmoty bylo prakticky stejné. Difraktogramy promytých elektrodových hmot, frakce -1 mm, jsou uvedeny na obr. 1a,b.

Rozdílné fázové složení vypočítaných elektrodových hmot odpovídá nejen jejich odlišnému složení, ale i vazbě Zn v anodových reakčních produktech. Hlavním produktem elektrochemické reakce probíhající v alkalických bateriích je zinkit (ZnO), reakce (1), v zinko-chloridových bateriích simonkolleit ($\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$), reakce (2).



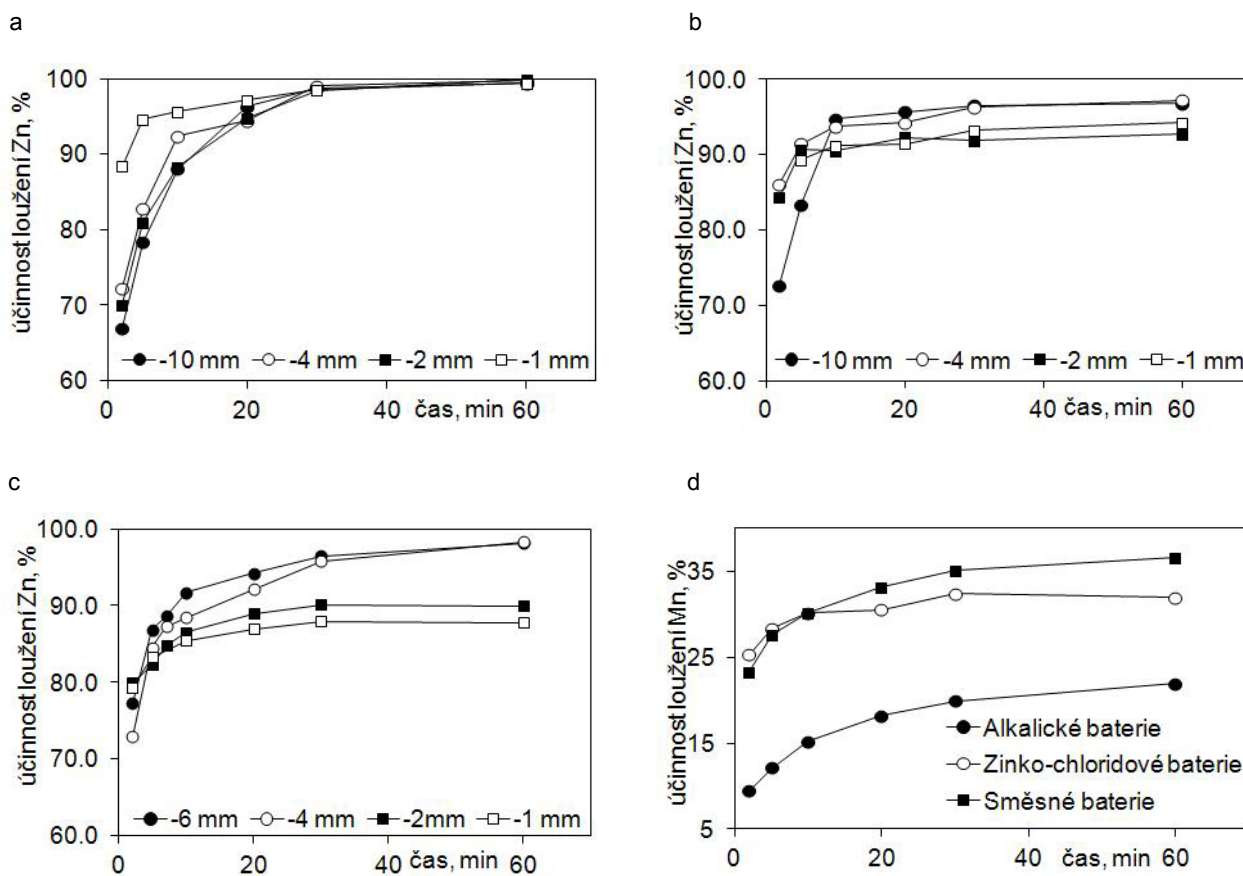
Simonkolleit je nerozpustný v H_2O , proto se neutrálním loužením ze zinko-chloridových a směsných baterií odstraní jen Cl vázaný v ZnCl_2 .

Kyselé loužení

Výsledky kyselého loužení jsou uvedeny formou naměřených kinetických závislostí účinnosti extrakce Zn pro jednotlivé typy elektrodových hmot a různou granulometrii na obr. 2a-c. Účinnost extrakce Mn, která nebyla ovlivněna granulometrií jednotlivých typů loužených elektrodových hmot, je reprezentována výsledky loužení velikostních frakcí -4 mm, obr. 2d). V tab. III jsou uvedeny účinnosti loužení Zn a Mn po dosažení ustáleného stavu.

Extrakce Zn i Mn je velmi rychlá. Konečný výtěžek loužení Zn a Mn byl dosažen přibližně za 30 min, avšak již během 10 min se vyloužilo 90 % celkově extrahovaného Zn a Mn.

V případě loužení elektrodové hmoty oddělené z alkalických baterií účinnost extrakce Zn nezávisela na granulometrii jednotlivých frakcí a dosahovala téměř 100 %. Naproti tomu účinnost extrakce Zn při loužení frakcí připravených ze zinko-chloridových a směsných baterií byla ovlivněna jejich granulometrií. Pro jemné frakce -1 mm a -2 mm se dosáhlo cca 85% výtěžnosti Zn a pro frakce -4 mm a -6 mm, resp. -10 mm se převedlo do vyluhu 98 % Zn. Zjištěné rozdíly jsou způsobeny sníženou smáčivostí elektrodové hmoty oddělené ze zinko-chloridových baterií v důsledku přítomnosti uhlíku ve formě velmi jemných acetylenových sazí. To se projevovalo



Obr. 2 Kinetika loužení Zn z podsítných frakcí Zn/MnO₂: a) alkalické baterie, b) zinko-chloridové baterie, c) směsné baterie, d) kinetika loužení Mn z podsítných frakcí

Tabulka III

Účinnost loužení Zn a Mn po dosažení ustáleného stavu

Typ baterií	Velikostní frakce elektrodové hmoty [mm]	Účinnost loužení [%]	
		Zn	Mn
Alkalické	-10	98,8	21,2
	-4	99,1	19,9
	-2	98,5	26,2
	-1	97,6	18,9
Zinko-chloridové	-10	96,6	26,8
	-4	96,3	32,5
	-2	91,8	31,8
	-1	93,2	29,8
Směsné	-6	95,3	34,9
	-4	94,2	34,2
	-2	90,1	29,4
	-1	87,9	27,5

zejména při loužení frakcí -1 mm a -2 mm tvorbou uhlíkové pěny na povrchu loužené suspenze. Zvýšení smáčivosti frakcí -4 mm, -6 mm, resp. -10 mm je důsledkem vzrůstajícího obsahu balastních složek, které zlepšují promíchávání loužené suspenze. Tento jev nebyl pozorován při loužení elektrodových hmot z alkalických baterií, které obsahovaly uhlík ve formě syntetického grafitu. Vyšší účinnost extrakce Mn z elektrodových hmot zinko-chloridových baterií, až 30 %, ve srovnání s extrakcí Mn z alkalických baterií, která byla cca 20 %, odpovídá rozdílnému zastoupení fází Mn₃O₄ a ZnMn₂O₄ v promytých elektrodových hmotách.

Pro zvýšení smáčivosti frakce -1 mm oddělené z elektrodové hmoty zinko-chloridových baterií byl zjišťován vliv režimu míchání (zvýšení otáček míchání nebo vložení vestavby do loužící cely) a přidavků ethanolu do loužící kyseliny, který snižuje povrchové napětí H₂SO₄. Výsledky loužení jsou uvedeny v tab. IV.

Z dosažených výsledků je zřejmé, že jak změna režimu míchání loužené suspenze, tak přidavky ethanolu mají za následek 3–4% zvýšení účinnosti extrakce Zn. Proto v technické praxi bude účelné při navrhování loužičích

Tabulka IV

Loužení frakce –1 mm elektrodové hmoty zinko-chloridových baterií v 15% H_2SO_4 při různých podmínkách loužení

Obsah ethanolu [obj. %]	Vestavba	Otáčky	Účinnost loužení Zn [%]
0	ne	400	86,7
0	ne	700	90,3
0	ano	400	89,8
1	ne	400	88,7
2	ne	400	90,5

zařízení sledovat i režim míchání loužené suspenze. Přidávky ethanolu jsou ekonomicky náročné a přítomnost ethanolu může zhoršovat rafinaci výluhů.

Koncentrace Zn, Mn a nečistot jako Cu, Ni a Cd ve všech připravených výluzích nezávisle na typu loužené elektrodové hmoty, její granulometrii a přítomnosti balastních složek se významně nelišila. Výluhy v průměru obsahovaly 44 g l^{-1} Zn, 17 g l^{-1} Mn, 70 mg l^{-1} Cu, 50 mg l^{-1} Ni a 4 mg l^{-1} Cd. Koncentrace Fe ve výluzích z alkalických baterií byla cca 165 mg l^{-1} , ve výluzích ze zinko-chloridových baterií v průměru 550 mg l^{-1} Fe. Výluhy se významně lišily koncentracemi K a Cl. Nezávisle na granulometrii frakcí připravených z elektrodových hmot alkalických baterií obsahovaly výluhy přibližně 2150 mg l^{-1} K. Výluhy připravené z elektrodových hmot zinko-chloridových resp. směsných baterií opět nezávisle na jejich granulometrii obsahovaly 5400 mg l^{-1} Cl resp. 5100 mg l^{-1} Cl.

Chemické a fázové složení vyloužené elektrodové hmoty (nerozpustné zbytky z loužení frakce –1 mm) je uvedeno v tab. V a VI. Nerozpustné zbytky ze zpracování

alkalických baterií obsahovaly v průměru 10 % C a ze zinko-chloridových baterií cca 19 % C.

Vyloužená elektrodová hmota obsahuje jako hlavní složky sloučeniny Mn a grafit. Je znečištěna v průměru 3 % Zn a s výjimkou zbytků po loužení elektrodové hmoty z alkalických baterií přibližně 3 % Fe. Nerozpustné zbytky z loužení frakcí o větší zrnitosti měly stejné fázové složení, ale se vzrůstající velikostí částic se mírně zvyšoval obsah nekovových balastních složek. Vyšší obsah Mn ve vyloužené elektrodové hmotě z alkalických baterií je v souladu s jeho obsahem v původní hmotě a dosaženými účinnostmi extrakce Mn. Zbytkové obsahy Cl ve vyloužených elektrodových hmotách ze zinko-chloridových a směsných baterií indikují přítomnost malého množství $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, což je v souladu se zjištěnými nižšími účinnostmi extrakce Zn v porovnání s vyššími hodnotami extrakce Zn z alkalických baterií. Vzhledem k vysokému obsahu Mn představují vyloužené elektrodové hmoty hodnotný odpad využitelný v některých pyrometalurgických postupech výroby neželezných kovů. Jedná se např. o výrobu Pb redukčním tavením, při kterém je možno přidávky sloučenin Mn do struskotvorných přísad částečně nahradit Fe.

Pokud nebudou kladeny specifické požadavky na čistotu nerozpustných zbytků po kyselém loužení z hlediska jejich dalšího využití, tak z provozního i ekonomického hlediska se jako nejvýhodnější jeví při zpracování elektrodových hmot použití hrubozrnných frakcí –6 mm, resp. –10 mm. Kromě dosažení vyšší extrakce Zn odpadá oddělování jemnozrnných podsítných podílů.

Závěr

Loužením elektrodových hmot oddělených z vypotřebovaných alkalických nebo zinko-chloridových Zn/MnO₂ baterií nebo ze směsi těchto baterií v 15% H_2SO_4 bez přidávky redukčních činidel je možno docílit až

Tabulka V

Chemické složení vyloužené elektrodové hmoty po 1 h loužení

Typ baterií	Obsah [%]							
	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Cd	K	Cl
Alkalické	2,5	46,2	0,3	0,02	0,02	<0,01	0,75	0,13
Zinko-chloridové	2,6	34,0	3,1	0,02	0,02	<0,01	0,33	0,50
Směsné	3,6	29,5	3,2	0,08	0,02	<0,01	0,51	1,17

Tabulka VI

Fázové složení vyloužené elektrodové hmoty po 1 h loužení

Typ baterií	Fázové složení
Alkalické	MnO ₂ (ramsdelit/pyrolusit), Mn _{0,5} O (aktenskit), Mn(O,OH) ₂ (nsutit), C (grafit)
Zinko-chloridové	MnO ₂ , Mn _{0,5} O, Mn(O,OH) ₂ , Mn(OH) ₄ (vernadit), C
Směsné	MnO ₂ , Mn _{0,5} O, Mn(O,OH) ₂ , Mn ₃ O ₄ (hausmanit), C

98–99% přechodu Zn do výluhu a 20–30% extrakce Mn. Účinnost extrakce Zn a Mn v případě loužení elektrodových hmot z alkalických baterií není ovlivněna granulometrií podsítných podílů, ve kterých jsou vedle elektrodové hmoty obsažena určitá množství balastních složek. Při loužení vypotřebovaných elektrodových hmot ze zinko-chloridových nebo směsných baterií se projevuje vliv velmi jemného uhlíku, který je obsažen v katodové hmotě. Jedná se o acetylenové saze, které jsou špatně smáčitelné 15% H_2SO_4 . Důsledkem je vznik uhlíkové pěny na povrchu loužené suspenze, ve které se zachycuje část elektrodové hmoty a tím dochází ke snížení extrakce Zn. Tento jev se projevuje zejména při loužení jemnozrnných podsítných podílů. Záporný vliv jemného uhlíku na extrakci Zn je možno eliminovat změnou režimu míchání a loužením větších velikostních frakcí. Kromě dosažení vyšších výťažků Zn do výluhu odpadá nutnost přípravy jemnozrnných podsítných podílů z elektrodové hmoty oddělené ze zpracovávaných baterií na provozních linkách.

Složení elektrodových hmot alkalických a zinko-chloridových baterií se zásadně liší obsahem chloridů. Odstraňování chloridů ze síranových výluhů je obtížné, proto je výhodné místo zpracování směsných baterií Zn/ MnO_2 oddělit od sebe jednotlivé druhy a ty zpracovávat nezávisle. Pro další využití vyloužených elektrodových hmot z kyselého loužení je vhodné buď zpracovávat frakce –2 mm, které neobsahují prakticky žádné balastní složky anebo při využití louženců jako struskotvorných přísad zpracovávat přímo podsítné frakce oddělené na provozních linkách při fyzikální úpravě Zn/ MnO_2 baterií.

LITERATURA

1. Formánek J., Jandová J., Šis J.: Chem. Listy 106, 350 (2012).
2. Směrnice Evropského Parlamentu a rady 2006/66/ES ze dne 6. září 2006 o bateriích a akumulátorech a odpadních bateriích a akumulátorech a o zrušení směrnice

ce 91/157/EHS, Úřední věstník Evropské unie, L266.

3. Kroča L., Kunický Z., Pistulka P.: 6. ročník česko-slovenského symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství, Odpadové fórum 2011, Kouty nad Desnou, 13. - 15. dubna 2011. <http://www.odpadoveforum.cz/OF2011/dokumenty/prispevky/061.pdf>, staženo dne 24. 04. 2012.
4. de Souza C. C. B. M., Tenório J. A. S.: J. Power Sources 136, 191 (2004).
5. Dvořák P., Jandová J., Kunický Z.: European Metallurgical conference 2009, Innsbruck, 28. června - 1. července 2009, Proceedings (Harre J., ed.), str. 1001.
6. Vazquez G., Alvarez E., Navaza J. M.: J. Chem. Eng. Data 40, 611 (1995).
7. Vincent C. A., Scrosati B., v knize: Modern Batteries, An Introduction to Electrochemical Power Sources, druhé vydání, kapitola 3. Butterworth-Heinemann, Burlington 1997.

J. Formánek and J. Jandová (Department of Metals and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague): **Influence of the Electrode Material Composition on Extraction of Zinc from Waste Zn/ MnO_2 Batteries**

Waste alkaline and zinc-chloride Zn/ MnO_2 batteries were subjected to grinding and particle size separation. Zn and Mn extractions by leaching were studied. The size fractions were leached successively in water and in 15% H_2SO_4 to study kinetics of Zn and Mn extraction. Almost 100 % Zn and ca. 20 % Mn were extracted from alkaline Zn/ MnO_2 batteries. Depending on the particle size of the leached electrode materials 85–98 % Zn and ca. 30 % Mn were obtained from zinc-chloride Zn/ MnO_2 batteries or from their mixture with alkaline batteries. Leaching residues are valuable Mn waste materials.