

Katarzyna Winiarska

Streszczenie/ Summary

W pracy przedstawiono opracowanie metody otrzymywania ferrytu Mn-Zn z roztworu po kwaśnym ługowaniu odpadu bateryjnego oraz określono właściwości fizykochemiczne otrzymanych ferrytów.

Z uwagi na ujednoczenie przepisów gospodarki odpadami w państwach Unii Europejskiej, w Polsce obowiązuje Ustawa z dnia 24 kwietnia 2009 o bateriach i akumulatorach (Dz. U. z 2009 r. Nr 79, poz. 666) regulująca sposób wprowadzania na rynek baterii i akumulatorów oraz zbiórkę i recykling zużytych ogniw. Ustawa ta popiera również poszukiwanie nowych form przerobu odpadów bateryjnych, które pozwolą na odzysk zawartych w nich materiałów i przyczynią się do zmniejszenia ich negatywnego wpływu na środowisko. Przetworzenie zużytych baterii i akumulatorów jest więc ważnym aspektem gospodarki odpadami w Polsce. Niezagospodarowana dotąd odpadowa frakcja paramagnetyczna zawierająca metale nieżelazne stwarza możliwość opracowania technologii recyklingu baterii, której finalnym produktem będzie ferryt Mn-Zn do specjalnych zastosowań.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono optymalne warunki otrzymywania ferrytów Mn-Zn dwoma metodami chemicznymi, które stanowią ciekawą alternatywę do tradycyjnego sposobu otrzymywania tych materiałów metodą ceramiczną. Badania prowadzono w układzie modelowym, który stanowiły czyste siarczany o składzie zapewniającym uzyskanie ferrytu o wzorze $Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ oraz w układzie rzeczywistym, którym był roztwór siarczanów po kwaśnym ługowaniu odpadu bateryjnego. W układzie modelowym zbadano warunki otrzymywania ferrytu Mn-Zn metodą współstrącania oraz spaleniową. W metodzie współstrącania był to: dobór czynnika strącającego, stosunek molowy czynnika strącającego do sumarycznej ilości jonów metali w roztworze, pH, temperatura i czas współstrącania, które zapewniały wysoki stopień współstrącania głównych składników ferrytu. Natomiast w metodach spaleniowych określono stosunek molowy ilości paliwa do sumarycznej ilości jonów metali w roztworze (F/M) oraz stosunek molowy ilości utleniacza do paliwa (O/F). Przeprowadzone badania pozwoliły na zaproponowanie dwóch możliwych dróg

otrzymywania ferrytów Mn-Zn o różnej charakterystyce. Metodą współstrącania połączoną z późniejszym wysokotemperaturowym spiekaniem, w której czynnikiem strącającym zapewniającym wysoki stopień współstrącania był wodorotlenek sodu lub węglan sodu, można otrzymać ferryty o uziarnieniu submikronowym. Natomiast produktem sprzężonej metody współstrącania i spaleniowej są ferryty nanokrystaliczne, przy czym proces współstrącania służy do otrzymania prekursora stanowiącego źródło jonów metali w metodzie spaleniowej, w której paliwem jest kwas cytrynowy a utleniaczem jony azotanowe wprowadzone do mieszaniny reakcyjnej.

Proszki ferrytowe otrzymane metodą współstrącania z roztworu po kwaśnym ługowaniu baterii po wysokotemperaturowym spieczeniu i sprasowaniu wykazywały niepełne zagęszczenie, obecność porów w strukturze oraz innych jonów o charakterze niemagnetycznym pochodzących z roztworu po ługowaniu złomu baterijnego. Przyczyniło się to do pogorszenia właściwości magnetycznych ferrytów. Niska, jak na ferryty Mn-Zn, wartość przenikalności magnetycznej oraz wysokie straty magnetyczne w funkcji częstotliwości nie wykluczają jednak zastosowania tak otrzymanych materiałów w mikroelektronice, np. jako domieszek do typowych prefabrykatów, tj. rdzeni lub cewek.

W procesie spaleniowym w niskiej temperaturze otrzymano metastabilną fazę spinelu o nanometrycznych krystalitach, charakteryzującą się uporządkowaniem ferrimagnetycznym. Ferryt Mn-Zn otrzymany metodą spaleniową (z prekursora szczawianowego) wykazywał w temperaturze pokojowej zjawisko superparamagnetyzmu oraz charakteryzował się najniższą temperaturą blokowania. Takie właściwości ważne są w zastosowaniu cząstek magnetycznych w biomedycynie.

Ferryty manganowo-cynkowe otrzymane zarówno w układach modelowych, jak i układach rzeczywistych wykazują aktywność katalityczną. Należą one do grupy katalizatorów dehydrogenacyjnych, na których zachodzi reakcja przemiany alkoholi pierwszorzędowych do aldehydu oraz reakcje kondensacji do estru oraz ketonu di-propylowego. W zależności od zastosowanego prekursora jonów metalu oraz warunków syntezy spaleniowej można otrzymać materiał o różnym udziale centrów o charakterze kwasowym i zasadowym, a zatem wpływać na ich selektywność.

Reasumując, z roztworu po ługowaniu złomu baterijnego możliwe jest otrzymanie ferrytów Mn-Zn metodami chemicznymi, które potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w mikroelektronice, katalizie bądź biomedycynie.

The paper presents development of a method for Mn-Zn ferrite preparation from the solution after acid leaching of spent batteries and determination of physicochemical properties of the obtained ferrites.

Due to unification of the waste management rules in the European Union, in Poland, there is the Law of 24 April 2009 on batteries and accumulators (Journal of Laws 2009, No. 79, pos. 666) regulating the way the batteries and accumulators are placed on the market and the collection and recycling of spent batteries. This Law also supports the search for new forms of waste battery processing that will allow for recovery of included in them materials and help to reduce their negative impact on the environment. Used batteries and accumulators processing is therefore an important aspect of waste management in Poland. Undeveloped waste paramagnetic fraction containing non-ferrous metals makes it possible to develop battery recycling technology, where the Mn-Zn ferrite for special applications will be a final product.

Based on the study optimal conditions for preparation of Mn-Zn ferrites by two chemical methods were determined. The methods are an interesting alternative to the traditional process of preparing these materials by ceramic method. The research was conducted in a model system consisting of pure sulfates with a composition assuring obtaining the ferrite of the formula $Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ and an actual system - a sulfate solution after acidic leaching of waste batteries. The conditions for Mn-Zn ferrite preparation by co-precipitation and combustion method were investigated in the model system. The study on the co-precipitation method included selection of: a precipitating agent, the molar ratio of the precipitant to the total amount of metal ions in the solution, pH, temperature and time of co-precipitation that assure a high co-precipitation degree of the main ferrite components. Whereas, in the combustion methods the molar ratio of the quantity of fuel to the total amount of metal ions in the solution (F/M) and the molar ratio of oxidant to fuel (O/F) were determined. The study allowed us to propose two possible ways of obtaining Mn-Zn ferrite with different characteristics. Ferrites of submicron particle size can be obtained by co-precipitation method combined with the subsequent high temperature sintering, in which sodium hydroxide or sodium carbonate was the precipitant that assured a high degree of co-precipitation. Whereas,

nanocrystalline ferrites are the product of combined co-precipitation and combustion method. The co-precipitation process leads to obtaining the precursor of metal ions in the combustion method in which citric acid is the fuel and introduced into the reaction mixture nitrate ions are the oxidant.

The ferrite obtained by co-precipitation from the solution after acid leaching of spent batteries powders, after high-temperature sintering and pressing, showed insufficient density and the presence of both pores in the structure and other ions with nonmagnetic character coming from the solution after leaching of used batteries. This has contributed to the deterioration of the magnetic properties of the ferrites. Low, as for Mn-Zn ferrites, value of the magnetic permeability and high magnetic losses as a function of frequency, do not preclude the use of the obtained materials in microelectronics, e.g. as additives to conventional prefabricates, i.e. cores and coils.

In the combustion process at low temperature a metastable spinel phase with nanocrystallites characterized by ferrimagnetic arrangement was obtained. The obtained by combustion method (from the oxalate precursor) Mn-Zn ferrite exhibited superparamagnetism phenomenon at room temperature and was characterized by the lowest blocking temperature. Such properties are important in the application of magnetic particles in biomedicine.

The prepared manganese-zinc ferrites, both in model and actual systems, show catalytic activity. They belong to a group of dehydrogenation catalysts activating the conversion reaction of primary alcohols to aldehyde and condensation reactions to ester and di-propyl ketone. Depending on the applied metal ion precursor, and the combustion synthesis conditions a material with various proportions of acidic and basic centers can be prepared, thus affecting its selectivity.

In conclusion, it is possible to obtain Mn-Zn ferrites by chemical methods from the solution after leaching spent batteries, they can potentially be used in microelectronics, catalysis or biomedicine.