

**І. Полюжин, Ф. Цюпко, А. Срібна, М. Ларук, Й. Ятчишин (Львів, УКРАЇНА)**

## **ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МАРГАНЦЕВО - ЦИНКОВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ**

*Інститут хімії та хімічних технологій, Національний університет «Львівська політехніка», 79013, Львів, вул. С. Бандери, 12, електронна пошта: fedir.i.tsiupko@lpnu.ua*

Згідно статей 17 і 20 Закону України "Про хімічні джерела струму" від 23.02.2006 N 3503-IV, обов'язковій утилізації підлягають відпрацьовані хімічні джерела струму ємністю 7 А/год та більше. Проте під дію цього закону не попадають побутові батарейки, які мають значно меншу ємність і які одночасно є найбільш масовими. У Європейських країнах їх заборонено спалювати чи захоронити, допускається тільки екологічно чиста переробка або зберігання на спеціальних складах і тому там активно налагоджується збирання і рециркуляція всіх хімічних джерел струму (директива 2006/66/ЕС, щодо утилізації використаних батарей). У зв'язку з цим в Україні стануть актуальними екологічно безпечні технології утилізації побутових батарейок.

В даний час існують різні технології, що дозволяють налагодити комплексну переробку використаних марганцево-цинкових батарейок та повторне використання отриманої вторинної сировини. Самий простий - це використання їх як додаткової сировини у виробництві феромарганцю. Так, наприклад, на американській фірмі Battery Solutions, Inc. ([www.batteryrecycling.com](http://www.batteryrecycling.com)) батареї подрібнюють та нейтралізують електроліт. Далі цей матеріал проходить через обертову піч для просушування. Після завершення сушки туди додають стружку вуглецевої сталі і змішують у співвідношенні 20-40 частин на 1 частину матеріалу батарейок. Цей змішаний матеріал пресують у брикети і транспортують на сталеливарний завод, де марганець стає компонентом сплаву для виробництва сталі. При цьому цинк виконує необхідну функцію розкислювача і виводиться в шлак або його відганяють під вакуумом.

У Швейцарії працюють дві фірми, що спеціалізуються на переробці відпрацьованих батарейок. Компанія «Батрек» подрібнює сировину і нагріває отриману масу в печах. При цьому випаровуються домішки ртуті, які вловлюють. При більш високій температурі випаровується цинк. Залізо і марганець сплавляють і одержують сплав феромарганець, необхідний при виробництві сталі. «Батрек» переробляє таким пірометалургійним методом 2000 т батарейок на рік, отримуючи при цьому 780 т феромарганцю, 400 т цинку і 3 т ртуті. Інша фірма, «Ресітек», просто видаляє з батарейок залізні деталі і продає суміш оксиду марганцю (IV), цинку та інших металів як лом.

У Німеччині розроблена установка для гідрометалургійного перероблення всіх типів батарей, які розчиняють в сірчаній кислоті, а потім за допомогою іонообмінних смол виділяють з розчину різні метали. Отримана таким способом сировина чистіша, ніж при термічному методі, і тому мокрий метод не вимагає сортування, яке здійснюється в основному вручну і тому здорожує процес. Установка розрахована на переробку 7500 т сировини на рік.

Більш глибоке перероблення марганцево-цинкових батарей вимагає значних фінансових інвестицій, проте дозволяє вилучати цінні кольорові метали – цинк та

марганець та їх сполуки, що розширює сфери застосування отриманих матеріалів (Табл. 1).

Таблиця 1

**Технології перероблення цинк-марганцевих батарейок**

№ з/п	Технологія перероблення	Отримані матеріали	
		Вилучені метали	Нерозділений металовмісний залишок та варіанти його використання
1	магнітна сепарація	Залізо (металічне)	Графіт та суміш сполук марганцю і цинку – у виробництві феромарганцю і як мікроелементи у виробництві добрив.
2	пірометалургійна	Цинк і залізо (металічні)	Марганцевий концентрат – у виробництві марганцю і феромарганцю
3	гідрометалургійна	Залізо, цинк та сполуки цинку і марганцю	немає

Найбільш поширеними є сольові і лужні (алкалінові) батарейки, наприклад, «пальчикові» типу АА та ААА, які за кількістю займають біля 80% ринку. Нами проведено лабораторне випробування гідрометалургійного процесу утилізації відпрацьованих марганцево - цинкових хімічних джерел струму. Для цього здійснено механічний демонтаж відпрацьованих сольових батарейок і аналіз їх складових з метою орієнтовного визначення вмісту компонентів (табл. 2).

Таблиця 2

**Вміст компонентів у марганцево-цинковому елементі живлення типу АА**

№ з/п	Компонент	Вага, г	Масова частка, %
1	Залізний кожух (жерсть і фарба)	3,7	21,4
2	Цинковий катод (циліндричний стакан)	2,3	13,3
3	Полімерна ізолююча плівка та кільця	0,4	2,3
4	Графітовий стержень (колектор аноду)	1,1	6,4
5	Марганцю діоксид (чорний порошок) просочений хлоридом цинку	7,0	40,5
6	Електроліт (вода та хлорид амонію )	2,0	11,5
7	Картонні прокладки	0,8	4,6
	Разом:	17,3	100,0

*Примітка:* компоненти 4 і 5 служать анодом, компоненти 5 і 6 просочені загущеним електролітом, що містить хлорид амонію та сполуки цинку, які утворені з цинкового катода під час розряду батарейки.

Як видно з отриманих даних батарейки містять матеріали різних класів – два метали (цинк і залізо), один неметал (вуглець у вигляді графітового стержня), дві сполуки металів (оксид марганцю IV та хлорид цинку), дві неорганічні речовини (хлорид амонію та вода) та чотири горючі органічні матеріали (папір, полімери, згущувач електроліту, фарба).

Після нагрівання цілої батарейки (без доступу повітря) при 300<sup>o</sup>C 2 год. її вага зменшується на 11,5% (від 17,3 г до 15,3 г), що свідчить про орієнтовний вміст електроліту (вода та хлорид амонію). При прожарюванні подрібненої батарейки на відкритому повітрі в газовому полум'ї згоряють органічні речовини, випаровується вода та розкладається хлорид амонію на газоподібний аміак і хлорид водню, а вага зменшується на 19,7% (від 17,3 г до 13,9 г).

Будова і склад вугільно-цинкових і лужних елементів подібна тому може проводитись їх одночасна утилізація з отриманням металічного цинку або його сполук, а також оксиду марганцю (IV). Технологія переробки повинна передбачати вловлювання аміаку, який буде утворюватися при подрібнюванні суміші і протікання реакції між електролітами:



В лабораторних умовах нами випробувана перспективна гідрометалургійна технологія переробки, яка заснована на попередньому відділенні металічного заліза і цинку та наступному кислотному розчиненні залишків і вилученні солі цинку. Технологічний процес утилізації батареек складався з наступних стадій:

- *перша стадія* – подрібнення батареек до розмірів частинок менших за 1 мм;
- *друга стадія* – відпал при 350 -400<sup>o</sup>C протягом 1-2 год. до постійної ваги. (При цьому випаровується вода, розкладається хлорид амонію, вигорають полімерні і картонні прокладки, фарба і частково графіт);
- *третьа стадія* – повторне подрібнення спечених кусків, що містять металічні цинк і залізо, оксид цинку, діоксид марганцю і графіт) та магнітне відділення заліза (*вихід залізного лому - 21%*);
- *четверта стадія* – відпалювання графіту та виплавка цинку з немагнітної фракції і відділення його від шлаку (*вихід цинку - 13%*);
- *п'ята стадія* – розчинення залишків цинку та оксиду цинку із шлаку за допомогою 10%-ї сульфатної кислоти, фільтрування отриманого розчину сульфату цинку, його подальше упарювання і перекристалізація утвореної солі цинку (*вихід цинку у виді ZnSO<sub>4</sub> - 8%*);
- *шоста стадія* - промивання нерозчинного у H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> діоксиду марганцю та його сушіння (*вихід MnO<sub>2</sub> - 32%*).

Результати лабораторної переробки відпрацьованих сольових марганцево-цинкових батареек показали, що ці хімічні джерела струму можуть бути успішно утилізовані з отриманням товарних продуктів до 74% від початкової маси.

Гідрометалургійна технологія утилізації цих елементів живлення безумовно доцільна з екологічної точки зору, оскільки ліквідує шкідливі тверді відходи, проте вона, як і пірометалургійна, вимагає очищення димових газів та стічних вод.