

В. Т. Яворський, Г. І. Зозуля, Р. Л. Буклів
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

УТИЛІЗАЦІЯ ЦІННИХ КОМПОНЕНТІВ ІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МАЛИХ ДЖЕРЕЛ ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ

© Яворський В. Т., Зозуля Г. І., Буклів Р. Л., 2014

Проаналізовано якісний та кількісний склади типових відпрацьованих малих джерел електричного струму сольової та лужної природи. Визначено усереднений вміст у них головних ресурсних компонентів. Показано можливість і доцільність їх утилізації. Запропоновано технологічні засади перероблення з вилученням цінних компонентів.

Ключові слова: відпрацьовані малі джерела електричного струму, утилізація, вилучення цинку.

Technological principles of processing of exhaust elements of feed with the purpose of utilization from them of valuable components are analysed. It is rotined, possibility and expedience of their exception from the exhaust galvanic systems of salt and alkaline nature.

Key words: waste batteries, waste, removal of zinc.

Постановка проблеми. В Україні існує нагальна проблема утилізації різноманітних відходів, обсяги яких постійно збільшуються. На звалищах нагромаджено 27 млрд. т сміття. Щороку ця кількість зростає майже на один мільярд тонн. Сьогодні рівень перероблення відходів в Україні становить лише 5 %, а решта продовжує заповнювати полігони, отруюючи повітря, ґрунт, воду, зелені насадження [1].

Серед відходів особливими певною мірою є відпрацьовані гальванічні елементи та акумулятори, які називають малими джерелами електричного струму (МДЕС). Вони містять різні токсичні кольорові метали та сполуки, вміст яких значно перевищує цю величину у природній сировині. Відтак МДЕС, з одного боку, висококонцентрована вторинна сировина, з іншого – екологічно небезпечний забруднювач довкілля завдяки наявності свинцю, кадмію, нікелю, ртуті тощо. На звалищах зовнішня частина МДЕС руйнується і шкідливі речовини потрапляють у ґрунтові води та річки. Так, наприклад, одна пальчикова батарейка робить непридатним для використання близько 20 м² землі. Незважаючи на значну кількість наукових праць, спрямованих на вирішення проблеми утилізації МДЕС [2, 3], багато питань залишаються невивченими. Тому перероблення відпрацьованих МДЕС є актуальним в економічному та екологічному аспектах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Першочерговим завданням на шляху вирішення зазначеної вище проблеми є збір відпрацьованих МДЕС. Успішне виконання цього завдання залежить від інтелектуального рівня громадян України та їхньої екологічної освіти. Крім того, проблема утилізації відпрацьованих МДЕС в Україні стала на порядок денний лише 4–5 років тому, у той час як у країнах, що входять до складу ЄС, вже давно розроблена і запроваджена система збору цих відходів (Бельгія збирає 59 %, Швеція – 55 %, Австрія – 44 %, Німеччина – 39 %, Нідерланди – 32 %, Франція – 16 % від загальної їх кількості). Варто наголосити, що, всупереч очікуванням, громадяни України активно долучились до збирання відпрацьованих МДЕС, причому активність наростає.

Сучасний ринок пропонує споживачу широкий спектр малих хімічних джерел струму: мангано-цинкові (сольові), мангано-цинкові (лужні), ртутно-цинкові (RTS), літєві, такі, що

водоактивуються, срібно-цинкові (срібно-оксидні), повітряно-цинкові; а також акумулятори: нікель-кадмієві (NiCd), нікель-металогідридні (NiMH), літій-іонні (Li-Ion), свинцево-кислотні герметичні (SLA). Всіх типів розмірів: AAA(R03, LR03), AA(R6, LR6), C(R14, LR14), D(R20, LR20), 9V(6F22, 6LR61), 3R12, 4LR61, CR2, CR123A, 2CR5, CRP2, LR1, LRV08, 4LR44, 4SR44, CR2016, CR2025, CR2032, спеціального призначення: ПЦ-83, ПЦ-85, 145U, 165U(АГАТ), 15-9 AM, Cyclon; індустриї: Д-0.03, Д-0.26, Д-0.06, Д-0.125, АААА, 4/5АААА, L-АААА, LL-АААА, 1/3ААА, 1/2ААА, 2/3ААА, L-ААА, LL-ААА, SL-ААА, 2/3АА, 4/5АА, 7/5АА, 2/3А, 4/5А, 4/3А, 4/5SC, SC, 5/4SC, C, D, F [3-5].

Основними їх виробниками є відомі світові фірми: Panasonic, Sanyo, Energizer, Sony, Duracell, Samsung, Philips, TDK, Toshiba, GP, Basf, Kodak, Varta, Fuji, Hi-Watt, Fiamm. Найуживанішими сучасними гальванічними елементами є мангано-цинкові, яких виготовляють 3 млрд. штук у рік.

Залежно від природи електроліту гальванічні елементи (ГЕ) поділяють на [3]:

– сольові (реалізована система Лекланше: $Zn|NH_4Cl|MnO_2$ ©);

– лужні ($Zn|KOH|MnO_2$ ©).

Сольові батарейки є найпоширенішими завдяки таким характеристикам: для виробника – дешевизна і доступність сировини, простота технології, для покупця – низька кінцева вартість, зручність використання, задовільні електричні параметри.

Використовують сольові батарейки типорозмірів R03(AAA), R6(AA), R14©, R20(D), 6F22, 3R12 таких фірм виробників: Panasonic, Sanyo, Samsung, Sony, Varta, Philips, TDK, Kodak.

На працездатність сольових мангано-цинкових гальванічних елементів значно впливає термін їх зберігання з моменту виготовлення. Саморозряд їх визначають переважно корозією цинкового електрода, а також взаємодією активних мас додатного електрода із загусниками електроліту. Причому на останній стадії розряду і після його закінчення можливе витікання електроліту, що пов'язано з підвищенням об'єму активної маси додатного електрода. У кінці розряду, у результаті повільного розкладання мангану (II) оксиду, може також виділятися кисень, а в результаті корозії цинку – водень, що теж значно сприяє збільшенню внутрішнього об'єму батарейки.

Активна маса додатного електрода містить суміш мангану (II) оксиду з графітом або ацетиленовою сажею і електролітом. Масова частка карбонвмісних компонентів становить 0,08–0,20, залежно від призначення джерела струму. Чим вищі розрядні струми, на які розрахований мангано-цинковий елемент, тим вищий вміст струмопровідних додатків. Для підвищення ступеня використання окиснювача активну масу просочують розчином електроліту. Від'ємний електрод виготовляють з корозійностійкого цинку високого ступеня чистоти (масова частка цинку 0,9994 і більше).

У сучасних сольових елементах живлення як електроліт використовують розчини амонію хлориду (класичні елементи Лекланше) та цинку хлориду. Як добавки застосовують кальцію хлорид, калію біхромат і хрому (III) сульфат.

За використання амонію хлориду електродні процеси описують таким рівнянням струмоутворюючої реакції:



За використання цинку хлориду рівняння є таким:



Тенденцією споживчого ринку є все більше використання лужних гальванічних елементів (ALKALINE – LR03, LR6, LR14, LR20, 6LR61). Їх провідними виробниками є: Panasonic, TDK, Duracell, Sony, Samsung, Philips, Energizer, Sanyo, Kodak, Varta, Toshiba.

Активним матеріалом анода є порошкоподібний цинк високого ступеня чистоти. Крім того, активна маса анода містить загущувач (гель-компонент), розчин електроліту, цинку оксид та інгібітор корозії.

Активна маса катода містить мангану (II) оксид, графіт або ацетиленову сажу, розчин KOH і загущувач. Вміст компонентів в активній масі катода у різних виробників може коливатися в широкому діапазоні. Наприклад, вміст карбонвмісних матеріалів може сягати 15 % мас. і більше.

Як електроліт застосовують концентровані розчини КОН чи NaOH. Електроліт загущений природними або синтетичними полімерними з'єднаннями. По осі елемента розміщений латунний струмовідвід від'ємного електрода.

Порівняно з сольовими гальванічними елементами лужні є енергосмішними і мають триваліший термін зберігання. Розміри лужних циліндричних елементів живлення збігаються з розмірами елементів мангано-цинкової системи з сольовим електролітом. Корпус лужних гальванічних елементів є тільки виводом, а не електродом, як у сольових батарейках. Він сполучений з додатним електродом, завдяки чому значно зменшується імовірність витікання електроліту.

Метою роботи було дослідження складу типових відпрацьованих гальванічних елементів сольової і лужної природи та розроблення технологічних засад їх утилізації з вилученням цінних компонентів.

Результати та обговорення. На підставі вищевикладеного для дослідження якісного та кількісного складів відпрацьованих гальванічних елементів живлення сольової та лужної природи використано найтиповіші: R20, R6, R6KG, R03UG, LR6, LR03, LR03AM.

Першим етапом досліджень було визначення масового складу відпрацьованих гальванічних елементів. Попередньо зважені батарейки сольової та лужної природи розбирали на складові (які також зважували): цинковий корпус (циліндр), графітовий стержень, відпрацьований електроліт, ізолюючий пластик, смолисту заливку, папір. Усереднені результати масового складу наведено в табл. 1 та 2.

Слід звернути увагу, що у сольових батарейках типу R6, R6KG, R03UG, з метою герметизації, складові компоненти розміщені у сталевому корпусі та ізольовані від цинкового електрода паперовою прокладкою. Тому в табл. 1 є графа, де вказана маса всіх металевих складових.

Таблиця 1

Масовий склад відпрацьованих сольових гальванічних елементів живлення

Тип батарейки	Маса відпрацьованої батарейки, г	Ізолюючий пластик		Смолиста заливка		Паперові складові		Відпрацьований електроліт		Металеві складові		Карбон-вмісні складові	
		г	%, мас	г	%, мас	г	%, мас	г	%, мас	г	%, мас	г	%, мас
R20	64,21	0,69	1,07	2,56	3,99	0,86	1,34	29,97	46,67	21,06 (18,76)	32,80 (29,22)	9,07	14,13
R6	16,08	0,34	2,12	-	-	0,47	2,92	7,51	46,70	6,37	39,61	1,39	8,64
R6KG	17,53	0,39	2,22	-	-	0,43	2,45	8,15	46,49	6,08	34,68	2,48	14,15
R03UG	8,70	0,21	2,41	-	-	0,29	3,33	4,79	55,06	2,48	28,50	0,93	10,69

Лужні елементи живлення (LR6, LR03, LR03AM) набагато важче піддаються механічному розділенню. Це зумовлено високою адгезією електроліту з конструкційними матеріалами і герметизацією лужного елемента живлення шляхом завальцювання кромки сталевому корпусу. Крім того, корпусом лужного елемента є стальова нікельована сміть з контактним виступом на внутрішню частину якої, методом екструзії, нанесено позитивну агломератну масу у вигляді кільця. Вона містить суміш графіту, ацетиленової сажі та електроліт. Тому можна виділити три основні складові лужної батарейки: електродна маса, металеві складові та ізолюючий пластик (табл. 2).

Як видно з табл. 1, вміст металевих складових у сольових гальванічних елементах становить більше ніж 1/3 їх маси, а відпрацьованого електроліту – ~1/2. У відпрацьованих лужних елементах живлення (табл. 2) на металеві складові припадає лише 1/4 їх маси, а електродна частина становить майже 3/4. Як у сольових, так і в лужних гальванічних елементах поверхня цинкового електрода

покрита солями та оксидами продуктів електролізу і відпрацьованого електроліту, які важко відокремити. Це дає підстави стверджувати, що простим механічним способом відділяти металеві складові, зокрема цинк, неможливо.

Таблиця 2

Масовий склад відпрацьованих лужних гальванічних елементів живлення

Тип батарейки	Маса відпрацьованої батарейки, г	Ізолюючий пластик		Електродна маса		Металеві складові	
		г	%, мас	г	%, мас	г	%, мас
LR6	22,18	0,33	1,49	15,71	70,83	6,14	27,68
LR03	9,75	0,14	1,44	7,36	75,49	2,25	23,08
LR03AM	9,25	0,11	1,19	7,00	75,68	2,14	23,14

Результати хімічного аналізу складових відпрацьованих гальванічних елементів сольової та лужної природи у перерахунку на метали та вуглець, наведені у табл. 3. Аналіз взірців здійснювали за типовими методиками [6].

Таблиця 3

Вміст компонентів у відпрацьованих малих джерелах електричного струму

Тип батарейки	Маса відпрацьованої батарейки, г	Цинк, % мас	Залізо, % мас	Нікель, % мас	Манган, % мас	Карбон, % мас	Інші компоненти, % мас
R20	64,21	18,3	9,0	-	18,7	15,5	38,5
R6	16,08	17,1	11,5	-	16,9	15,5	39,0
R6KG	17,53	17,4	12,8	-	18,0	16,3	35,5
R03UG	8,70	16,8	8,6	-	17,3	15,8	41,5
LR6	22,18	19,3	13,1	3,4	25,8	10,4	28,0
LR03	9,75	21,9	13,7	4,0	29,3	11,7	19,4
LR03AM	9,25	17,2	10,8	2,9	22,4	13,8	32,9

Проведені дослідження показали, що усереднений вміст основних ресурсних компонентів у відпрацьованих гальванічних елементах такий (% мас): цинк 16 – 20; залізо 8 – 13; нікель 2 – 4; манган 17 – 29.

На основі даних про склад відпрацьованих гальванічних елементів проведено техніко-економічні розрахунки щодо залучення їх до перероблення із можливістю вилучення цінних компонентів.

Обсяг відпрацьованих сольових гальванічних елементів живлення становить 25 млн. штук на рік, а сольових – 6 млн. штук. Найуживанішими є пальчикові батарейки, середня маса яких ~ 20 г (маса відпрацьованої батарейки). Маса відпрацьованих сольових батареек у рік відповідно становить 500 т, лужних – 120 т. Тому можна очікувати, що в перспективі залучення відпрацьованих гальванічних елементів живлення сольової та лужної природи до вторинного перероблення кількості вилучених компонентів (у перерахунку на метал) будуть такими (в рік): цинк – ~ 80 т; залізо – ~ 45 т; нікель – ~ 10 т; манган – ~ 92 т.

Сьогодні спостерігається тенденція до значного зростання ринкових світових цін на рудну сировину та метали. Тому є доцільним перероблення відпрацьованих гальванічних елементів сольової та лужної природи з огляду не лише екологічного, а й економічного аспекту.

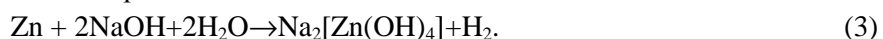
Проведені техніко-економічні розрахунки стають підставою для вибору та обґрунтування технологічних засад перероблення відпрацьованих елементів живлення.

Запропоновано такі головні стадії утилізації відпрацьованих гальванічних елементів: сортування на стадії збору, подрібнення, лужне вилуговування цинку, фільтрування, електрохімічне вилучення цинку із цинкатних розчинів вилуговування, магнітна сепарація заліза та нікелю із нерозчинного залишку, випалювання залишку.

Сортувати потрібно з метою відокремлення сольових та лужних гальванічних елементів від інших типів. Цю стадію доцільно здійснювати у пунктах реалізації нових батарейок, шляхом їх обміну.

Оскільки типові елементи живлення сольової та лужної природи містять цинк не лише у зовнішній частині, тому необхідно відсортовані батарейки подрібнити. Стадія подрібнення повинна забезпечити лише часткове їх кускування (0,5–0,7 см) для доступу розчинника до цинкових складових, що дасть змогу значно зекономити енергозатрати порівняно з повним помолом.

Стадія вилуговування передбачає розчинення подрібнених батарейок. Як розчинник запропоновано лужний розчин (2н NaOH), що дасть змогу селективно відділити основний компонент цинк від інших складових за реакцією



Цинк у вигляді цинкату переходить у розчин, який необхідно відфільтрувати від інших нерозчинних компонентів.

Відфільтрований розчин подають на електрохімічне вилучення цинку



Утворений лужний розчин доцільно повторно використовувати для вилуговування цинку з нових партій батарейок. Це дасть змогу здійснювати процес вилуговування у замкнутому циклі.

Відфільтрований залишок необхідно висушити та подати на магнітну сепарацію для відокремлення заліза й нікелю.

Висновки. Аналіз складу вибраних зрізів та результати розрахунку кількості корисних компонентів дають підстави стверджувати про можливість і доцільність їх вилучення із відпрацьованих гальванічних елементів сольової та лужної природи. Простим механічним способом відділяти металеві складові, зокрема цинк, неможливо, оскільки поверхня цинкового електрода покрита продуктами електролізу і відпрацьованого електроліту. Запропоновані технологічні засади перероблення відпрацьованих гальванічних елементів живлення за використання лужного розчинника дають змогу селективно вилучати цинк. Для підвищення ефективності процесу доцільно повторно використовувати розчин, що утворюється після електрохімічного вилучення цинку.

1. Срібний В. М., Зозуля Г. І., Буклів Р. Л. До питання можливості утилізації відпрацьованих елементів живлення сольової та лужної природи. IV Українська наук.-техн. конфер. з технології неорганічних речовин “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”, – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 326–327. 2. Зозуля Г. І., Буклів Р. Л., Кунтий О. І., Срібний В. М., Трунов І. В., Яковець М. В. Перероблення розчинів вилуговування вторинної сировини з одержанням електролітичного цинку та цинкового порошку. Тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції “Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій”, – Харків, 2010. – С. 295–296. 3. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія. Ч.2 Хімічні джерела струму: Підручник. – Харків: НТУ“ХП”, 2003. – 174 с. 4. Ковалев В. З. Химические источники энергии. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 66 с. 5. Химические источники тока: Справочник / Под редакцией Н. В. Коровина и А. М. Скундина. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 740 с. 6. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Ч.2. – М.: Химия, 1970. – 456 с.