

## Переработка отходов первичных химических источников тока

© 2022. С. Л. Фукс, к. т. н., доцент, С. В. Девятерикова, к. т. н., доцент, Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36, e-mail: usr01730@vyatsu.ru

Проблема утилизации отработанных химических источников тока (батареек) в настоящее время стоит достаточно остро из-за их огромного количества. Батарейки нельзя утилизировать с твёрдыми коммунальными отходами, так как после разрушения корпуса в условиях повышенной влажности на полигонах твёрдых коммунальных отходов в окружающую среду попадают щёлочь и тяжёлые металлы. Токсичные вещества поступают в почву, далее – в грунтовые воды, откуда попадают в водоёмы. Кроме того, при возгорании свалок из батареек возможно выделение в атмосферный воздух диоксинов. Тем не менее отработанный химический источник тока (ХИТ) – это концентрат металлов, которые следует выделять для повторного использования. Остаток после выделения металлов (шлам) также требует грамотной утилизации. В работе подобраны условия переработки первичных цинк-марганцевых ХИТ. Отработанные ХИТ дробили, разделяли компоненты на металлические составляющие (стальной корпус, цинковый токоподвод) и неметаллические (активная масса). Из активной массы выделяли гидроксиды и соли железа, цинка и марганца, а остаток высушивали в сушильной печи до постоянной массы. В порошке активной массы, оставшемся после извлечения металлов, сканирующим электронным микроскопом со встроенным датчиком энергодисперсионного анализа определяли морфологию частиц, а также элементный состав. Порошок активной массы после термообработки при 250–300 °С и фракционирования применён в составе композитов на основе полиэтилена высокого давления. Композит высокой твёрдости получали при смешении 275 г полиэтилена высокого давления и 100 г обработанной активной массы ХИТ. Средняя величина микротвёрдости композита практически в 2 раза выше, чем у материалов сравнения, и составляет  $70,99 \pm 0,04$  кг/мм<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** химические источники тока, утилизация химических источников тока, активная масса.

## Recycling of waste from primary chemical power sources

© 2022. S. L. Fuchs ORCID: 0000-0002-9238-2944

S. V. Devyaterikova ORCID: 0000-0003-1863-1209

Vyatka State University,  
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,  
e-mail: usr01730@vyatsu.ru

Nowadays, due to a great quantity of spent chemical sources of electric energy (batteries) (up to 0.25% of total waste in big cities), the issue of their recycling is very topical. Batteries are not to be utilized with solid household waste, as after destruction of battery cases in conditions of high humidity in solid waste refuse dumps, alkali and heavy metals get into the environment. Toxic substances get into soil and then into ground water and into water bodies. Besides, if solid waste dumps get burned, batteries emit dioxins into the atmosphere. Nevertheless, a spent chemical source of electric energy is a concentration of metals which could and should be recycled. The residue after metal winning (spent slurry) is also to be properly recycled. The paper offers the conditions of recycling primary zinc-manganese chemical sources of electric energy. We crushed spent chemical sources of electric energy, then we divided their components into metal (a steel case, a zinc current lead) and non-metal ones (active mass). From the active mass we extricated hydroxides and salts of ferrum, zinc, and manganese, and the residual matter was dried in a drying oven till it had a fixed weight. In active mass powder, the residue after extracting metals, we stated the particles' morphology and element composition using a scanning electron microscope with an internal energy-dispersive analysis sensor. After heat treatment at 250–300 °C and fractionating, active mass powder was used in composites on the basis of high-pressure polyethylene. With the ratio of high-pressure polyethylene and active mass equal to 2.75 : 1, we got a high hardness composite. The average value of the microhardness of the composite is almost 2 times higher than that of the reference materials, and is  $70.99 \pm 0.04$  kg/mm<sup>2</sup>.

**Keywords:** chemical sources of electric energy, utilization of chemical current sources, active mass.

Отработанные химические источники тока (ХИТ) являются богатым сырьём для извлечения металлов группы железа, щелочных металлов, а также марганца, цинка, ртути и др. [1–8]. По сути, это промышленный концентрат, требующий дополнительной переработки с выделением отдельных металлов [9–16] и получения остатка в виде бедного шлама. Для разделения полиметаллической смеси могут применяться способы, используемые в настоящее время в металлургии, – это механические (дробление) [7], физические (фильтрация, рассев на фракции, электромагнитная сепарация, сушка, кристаллизация) [7], высокотемпературные (пирометаллургические) [1], химические (реагентные) [1, 7] и физико-химические (флотация, экстракция, адсорбция, электролиз) [6–7]. Химические источники тока дробят и при помощи электромагнитного метода отделяют стальные остатки корпуса. Из оставшейся смеси гидрометаллургическим методом выделяют сульфаты цинка и марганца [1] и кристаллизуют их. Для выделения ртути отходы обрабатывают вакуумно-температурным способом, при котором ртуть испаряется, конденсируется и после охлаждения вновь используется в производственном цикле [2]. Компонент, содержащий кадмий, железо и никель, разделяют в специальной металлургической печи, где восстанавливается кадмий, образуется железоникелевый сплав, востребованный в производстве стали. Утилизацию щелочно-марганцевых ХИТ осуществляют методами, включающими плавку, а также химические и физико-химические процессы, приводящие к восстановлению металлов [4, 8].

Целью исследования являлось определение условий переработки первичных цинк-марганцевых химических источников тока для извлечения металлов и применения отходов активной массы для получения композита.

### **Объекты и методы исследований**

Технологии утилизации алкалиновых цинк-марганцевых ХИТ и применения отходов активной массы для получения композитов изучали на батарейках марки EneGizer AA.

Отработанные ХИТ дробили, разделяли компоненты на металлические составляющие (стальной корпус, цинковый токоподвод) и неметаллические (активная масса, состоящая из смеси солей металлов, оксидов, гидроксидов, а также воды и органических веществ – загустителей электролита). Компоненты стального

корпуса, покрытые полимерной плёнкой, отделяли магнитным способом, остаток сепарацией разделяли на металлический цинк и активную массу. Корпус отправляли на пирометаллургическую, а цинк – на гидрометаллургическую переработку. Из активной массы также выделяли гидроксиды и соли железа, цинка и марганца, а остаток высушивали в сушильной печи марки SNOL 58/350 LSP 11 до постоянной массы.

Все раздробленные и частично разделённые составляющие ХИТ подвергали термической обработке в муфельной печи марки ПМ-14М при температуре 300–400 °С в течение 2 ч. Фракционную сепарацию охлаждённой активной массы ХИТ осуществляли на шести виброситах размерами от 0,1 до 1,2 мм виборассева четырёхпозиционного ВР-1.

Для выделения растворимых компонентов (гидроксида и цинката калия) активную массу ХИТ обрабатывали водой, осадок отфильтровывали. На нерастворимую часть остатка активной массы (осадок) действовали раствором 1М HCl до pH 2–3 для извлечения в виде хлоридов тяжёлых металлов.

Часть активной массы и её твёрдый остаток подвергали измельчению с последующим определением морфологии частиц, их размера и элементного состава сканирующим электронным микроскопом марки JEOLJSM-6510 LV со встроенным датчиком энергодисперсионного анализа.

Определение механических характеристик композитов проводили ударным методом по отпечатку, полученному при падении груза 0,1 кг с высоты 43,4 см. Твёрдость композита определяли микротвёрдомером марки ПМТ-3 по ГОСТ 2999-75.

Все эксперименты проводили по 3 раза. Погрешность измерений зависела от метода исследований и составляла 2–10%.

### **Результаты и обсуждение**

Результаты изменения состояния корпусов и цинкового электрода ХИТ до и после термообработки приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, масса корпуса уменьшилась вследствие сжигания этикетки и частичного окисления металла корпуса с образованием оксида железа(III) (в таблице это ячейка «потери»). Масса цинкового электрода осталась без изменений.

Активную массу обрабатывали последовательно горячей водой, соляной кислотой и аммиаком для определения её качественного состава. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 1 / Table 1

Компоненты корпуса химических источников тока  
Components of cases of chemical sources of electric energy

Компонент Component	До термообработки Before heat treatment		После термообработки After heat treatment	
	масса, г mass, g	%	масса, г mass, g	%
Корпус / Case	13,37	84,62	12,58	79,62
Цинковый электрод / Zinc electrode	2,43	15,38	2,43	15,38
Потери массы корпуса при термообработке Mass loss of the case due to heat treatment	потери массы нет no weight loss		0,79	5,00
Итого / Total	15,8	100,00	15,8	100,00

Таблица 2 / Table 2

Компоненты активной массы химических источников тока  
Active mass components of chemical sources of electric energy

Компонент Component	До термообработки Before heat treatment		После термообработки After heat treatment	
	масса, г mass, g	%	масса, г mass, g	%
Активная масса, в том числе: Active mass, including:	53,87	100,00	50,16	100,00
КОН	22,50	41,76	22,36	41,50
Zn	12,54	23,27	9,15	16,98
Fe	0,30	0,56	3,80	7,57
Mn	13,32	24,72	12,47	23,14
органическая составляющая organic constituent	3,53	6,55	0,00	0,00
сульфат-ионы / sulfate ions	0,10	0,19	0,10	0,19
остаток активной массы active mass residue	1,58	2,95	0,23	10,62

Как видно из таблицы 2, в активной массе, наряду с гидроксидом калия, присутствуют порошки железа, цинка, оксида марганца, а также их сульфатсодержащие соли и органические вещества. При термообработке корпуса

в атмосфере печи происходит его коррозия, сопровождающаяся потерей железа, переходящего в активную массу в виде оксидов. Это приводит к увеличению содержания железа в активной массе.

Для выбора оптимальных условий применения активной массы были определены структура образующихся частиц и их элементный состав. Анализ морфологии и элементного состава частиц фракций приведены на рисунке и в таблице 3.

Крупные частицы активной массы ХИТ до термообработки имеют размеры от 62,48 до 674,40 мкм. После промывки раствором соляной кислоты и термообработки крупность уменьшается и составляет от 51,89 до 450,00 мкм (рис.). Остальные частицы имеют размеры на 1–2 порядка ниже. Кроме того, на поверхности частиц вне зависимости от их размеров появляются углубления, глубокие поры и сколы.

Анализ элементного состава активной массы (табл. 3) до термообработки показал, что

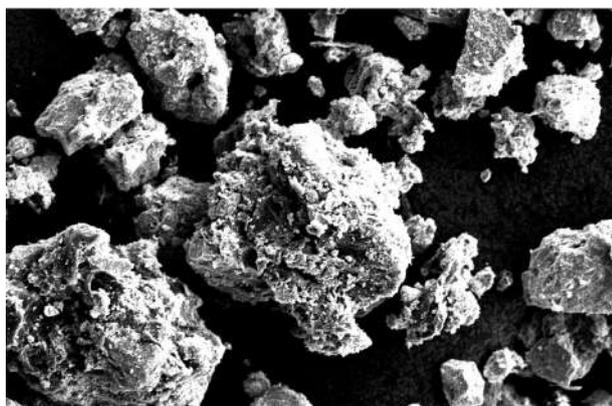


Рис. Морфология частиц активной массы цинк-марганцевого химического источника тока после термообработки (×500)

Fig. Active mass particles morphology of zinc-manganese chemical source of electric energy after heat treatment (×500)

Таблица 3 / Table 3

Элементный состав активной массы химического источника тока  
Active mass element composition of chemical sources of electric energy

Эксперимент Experiment	Химический элемент, % вес / Chemical element, % weight						
	C	O	S	K	Mn	Zn	Fe
До термообработки Before heat treatment	13,75	30,83	0,18	4,83	26,07	24,57	1,00
После термообработки After heat treatment	10,93	34,41	0,20	1,29	33,49	19,16	7,42

её частицы состоят из следующих элементов, содержание которых убывает в ряду: O → Mn → Zn → C → K → S → Fe.

После обработки раствором соляной кислоты, промывки водой, сушки и термообработки содержание цинка, углерода, кислорода и калия уменьшилось. Это обусловлено растворением в соляной кислоте части компонентов, а также удалением углерода в виде углекислого газа путём его окисления при термообработке. Твёрдый остаток преимущественно содержит диоксид марганца, пониженное количество углерода, цинка и незначительное количество калия.

Таким образом, остаток активной массы инертен и может быть применён при производстве композитов. Однако для получения композитов следует использовать частицы определённого размера. Для этого было проведено его разделение на фракции (табл. 4).

Из таблицы 4 видно, что в активной массе содержится наибольшее количество частиц с размерами > 1200 мкм. В связи с этим порошок активной массы может быть применён в производстве композитов, выполненных с использованием отходов полиэтилена высокого давления и термообработанной активной массы ХИТ.

В таблице 5 представлен состав композитов (полиэтилен высокого давления – ак-

тивная масса) и значения микротвёрдости поверхности.

При получении смесей с различными соотношениями порошка активной массы, взятой после термообработки, и отходов полиэтилена высокого давления образуются монолитные композиты без видимых механических дефектов. Композиты исследованных составов отличаются количеством дисперсной фазы с различным измельчением частиц полимера, заполняющего пространства между ними (композит № 2). Средняя величина микротвёрдости композита № 2 практически в 2 раза выше, чем композита № 1 и полиэтилена высокого давления. Следовательно, для получения прочного композита с высокой твёрдостью необходимо использовать соотношение полиэтилена высокого давления и активной массы, равное 2,75 : 1.

### Заключение

Установлено, что отработанные первичные ХИТ, являющиеся опасными отходами, можно утилизировать в несколько этапов: предварительное разрушение корпуса и внутренней части осуществлять механическим дроблением, последующее разделение образующейся смеси проводить магнитным способом с последующей высокотемпературной обработкой. Отде-

Таблица 4 / Table 4

Фракционный состав активной массы химического источника тока до и после термообработки  
Functional composition of active mass of a chemical source of electric energy before and after heat treatment

№ фракции Fraction No.	Размер частиц фракции, мкм Size of fraction particles, mkm	Масса фракции, г Fraction mass, g		Доля фракции, % Fraction share, %	
		до термообработки before heat treatment	после термообработки after heat treatment	до термообработки before heat treatment	после термообработки after heat treatment
		1	> 1200	238,58	201,31
2	450–1200	2,76	3,27	1,13	1,34
3	315–449	0,09	1,22	0,04	0,05
4	125–314	0,14	1,71	0,06	0,07
5	100–124	0,01	1,22	0,04	0,05
6	< 100	1,95	34,94	0,84	15,89
Итого / Total		243,72	243,72	100,00	100,00

Таблица 5 / Table 5

Состав композитов / Composition composition

Наименование Name	Масса, г Mass, g	Содержание, % Composition, %	Микротвёрдость, кг/мм <sup>2</sup> Microhardness, kg/mm <sup>2</sup>
Полиэтилен высокого давления High-pressure polyethylene	100,00	100,00	38,80±2,00
Композит № 1 / Composite No. 1			
Полиэтилен высокого давления High-pressure polyethylene	38,10	79,20	43,30±0,01
Активная масса / Active mass	10,00	20,80	
Композит № 2 / Composite No. 2			
Полиэтилен высокого давления High-pressure polyethylene	36,60	70,93	70,99±0,04
Активная масса / Active mass	15,00	9,07	

лѐнные фракции стали и цинка рекомендуется отправлять в металлургические производства. Частицы неорганической составляющей активной массы, имеющие развитую поверхность, после химической очистки от тяжѐлых металлов (железа, цинка и марганца), сушки и помола следует использовать в составе композиционных материалов в виде дисперсной фазы, повышающей механическую прочность.

### References

1. Gaprindashvili V.N., Dzheparidze L.N., Lomsianidze N.D., Mdivani V.M. The way of utilizing worked-out primary electric energy sources // Patent RU 1652367A1. Application: 4617605, 08.12.1988. Date of publication: 30.05.91. Bul. 20 (in Russian).
2. Klimov O.M., Golubin A.K., Melnichenko A.S. The way of solid waste purification from mercury // Patent RU 2148662C1. Application: 99107726/02, 07.04.1999. Date of publication: 10.05.2000 (in Russian).
3. Tarasova N.P., Gorbunova V.V., Ivanova S.A., Zaitsev V.A. Ecological issues of worked-out energy sources // *Bezopasnost v tekhnosfere*. 2011. No. 4. P. 34–39 (in Russian).
4. Ptitsyn A.N., Galkova L.I., Ledviy V.V., Skopov S.V. The way of utilizing worked-out chemical sources of electric energy // Patent RU 2164955C1. Application: 99115669/02, 14.07.1999. Date of publication: 10.04.2001 (in Russian).
5. Gorichev I.G., Artamonova I.V., Layner Yu.A., Zabenkina E.O., Godunov E.B. The way of recycling worked-out chemical sources of electric energy of manganese-zinc system for complex utilizing // Patent RU 2431690C1. Application: 2010125551/02, 23.06.2010. Date of publication: 20.10.2011. Bul. 29 (in Russian).
6. Mayorov S.A., Sedov Yu.A., Parakhin Yu.A., Zagorodnikh N.A. The way of utilizing worked-out chemical sources of electric energy // Patent RU 2486262C2. Application: 2011137377/02, 09.09.2011. Date of publication: 27.06.2013. Bul. 18 (in Russian).
7. Kotenko I.M., Zavyalov S.V. The system of utilizing chemical sources of electric energy such as worked-out batteri-

es // Patent RU 2703663C1. Application: 2018140922, 19.11.2018. Date of publication: 21.10.2019. Bul. 30 (in Russian).

8. Zimonets P.A. The way of utilizing worked-out chemical sources of electric energy of manganese-zinc system // Patent RU 2734205C1. Application: 2020114846, 27.04.20210. Date of publication: 13.10.2020. Bul. 29 (in Russian).

9. Vaisman Ya.I., Kalinina E.V., Rudakova L.V. Use of material capacity of industrial waste dangerous for the environment // *Theoretical and Applied Ecology*. 2013. No. 1. P. 27–34 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2013-1-027-034

10. Petrov V.G., Suksin N.E. Disposal of solid waste from electroplating production for applying zinc coatings // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 106–110 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-106-110

11. Artamonova I.V., Godunov E.B., Gorichev I.G., Zabenkina E.O. Searching effective ways of manganese maceration from worked-out chemical electric energy sources // *Proceedings of the international conference AAI “Automobile and tractor producing in Russia: development priorities and specialists training” devoted to 145-th anniversary of MGТУ “MAMI”*. Moskva: MGТУ “MAMI”, 2013. P. 26–30 (in Russian).

12. Gorbunova V.V., Zaitsev V.A. Collecting and processing worked-out chemical electric energy sources // *Chemical Technology*. 2005. No. 9. P. 33–41 (in Russian).

13. Zaitsev V.A., Gorbunova V.V. Chemical electric energy sources: technological and ecological aspects // *Energy: Economy, Engineering, Ecology*. 2007. No. 8. P. 22–29 (in Russian).

14. Gorbunova V.V., Zaitsev V.A. Collecting and sorting worked-out chemical electric energy sources // *Energy: Economy, Engineering, Ecology*. 2007. No. 10. P. 25–30 (in Russian).

15. Zaitsev V.A., Gorbunova V.V. Processing manganese-zinc sources of electric energy // *Energy: Economy, Engineering, Ecology*. 2007. No. 11. P. 42–47 (in Russian).

16. Tarasova N.P., Gorbunova V.V., Ivanova S.A., Zaitsev V.A. The problem of utilizing worked-out chemical electric energy sources // *Russian Chemical Journal*. 2010. V. 55. No. 1. P. 89–92 (in Russian).