

УДК 504.064.2

В. М. Міхеєнко, к.х.н., доцент
orcid.org/0000-0001-7685-2507
Д. Д. Паніна, студент
orcid.org/0000-0003-0095-2012

Донбаська національна академія будівництва і
архітектури, м. Краматорськ, Україна
nik@donnaba.edu.ua

ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ ТА ЇХ ПЕРЕРОБКА

Статтю присвячено проблемі переробки хімічних джерел струму.

Ключові слова: переробка, джерела струму, екологія, літій-іонні акумулятори.

В. М. Михеенко, к.х.н., доцент
orcid.org/0000-0001-7685-2507
Д. Д. Панина, студент
orcid.org/0000-0003-0095-2012

Донбасская национальная академия строительства и
архитектуры, г. Краматорск, Украина
nik@donnaba.edu.ua

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Статья посвящена проблеме переработки химических источников тока.

Ключевые слова: переработка, источники тока, экология, литий-ионные аккумуляторы.

V. Mikheenko, Candidate of Chemical Sciences,
Assoc. Professor
orcid.org/0000-0001-7685-2507
D. Panina, student
orcid.org/0000-0003-0095-2012

Donbas National Academy of Civil Engineering and
Architecture, Kramatorsk, Ukraine
nik@donnaba.edu.ua

CHEMICAL SOURCES OF THE CURRENT AND THEIR RECYCLING

The article is devoted to the problem of processing chemical sources of current.

Key words: recycling, current sources, ecology, lithium-ion batteries.

Актуальність дослідження. В даній роботі розглянуто одну з актуальних екологічних проблем в Україні, а саме: рециклінг хімічних джерел живлення. Проблема переробки хімічних елементів живлення є важливою для багатьох країн світу і з кожним роком вона стає все більш гострою. Щороку в Україну офіційно ввозять дві з половиною тисячі тонн нових батарейок для користування в побуті, нелегально ввозять приблизно стільки ж. І тільки один відсоток використаних елементів потрапляє на утилізацію. Решта виявляється на звалищах, тонни отрути забруднюють ґрунт і воду.

Мета дослідження. Вивчити літературу за класифікацією і складом побутових батарейок. Проаналізувати існуючі технології переробки хімічних джерел струму, відібрати з них ті які є не тільки економічно вигідними, але і максимально безвідходними та не шкідливими для навколишнього середовища.

Основна частина. Хімічні джерела струму – це пристрої, які перетворюють хімічну енергію в електричну. Первинні хімічні джерела струму («батарейки») – одноразові після їх

використання вони втрачають працездатність. Вторинні хімічні джерела струму (акумулятори) можуть бути використані багаторазово. Розглянемо більш детально первинні хімічні джерела струму. Батарейка складається з наступних компонентів: корпусу, електроліту, роздільник, катоду, аноду.

Аналіз літературних джерел показав які основні хімічні речовини містяться у батарейках (табл. 1).

При переробці батарейок важливим етапом є стадія сортування. Існує п'ять видів батарейок. Один від одного вони відрізняються матеріалом з якого виготовлений електроліт. Батарейки можуть бути сольові, літєві, срібні, ртутні та лужні. За формою та розміром батарейки можуть бути "пальчикові" або "два А" (AA), мізинчикові або "три А" (AAA), "чотири А" (AAAA), С - батарейка (C), "бочка" (D), "крона" (PP3) (табл. 2, 3).

Таблиця 1

Основні хімічні речовини батарейок

Хімічний елемент	Марганцево-цинкова батарейка	Літєво-марганцева батарейка	Срібно-оксидна батарейка	Повітряно-цинкова батарейка	Нікель-металгідридний акумулятор	Літій-іонний акумулятор
Fe	+	+	+	+	+	
Zn	+		+	+	+	
C	+	+	+	+		+
KOH	+		+	+		
MnO ₂	+	+	+			
Ni		+	+		+	
Li		+				
Cr		+				
Hg			+	+		
Ag ₂ O			+			
H ₂ O				+	+	
Co					+	
Mn					+	
Cu						+

Хімічний елемент	Марганцево-цинкова батарея	Літійво-марганцева батарея	Срібно-оксидна батарея	Повітряно-цинкова батарея	Нікель-металгідридний акумулятор	Літій-іонний акумулятор
Al						+
LiPF ₆						+
LiCoO ₂						+
Діетіл-карбонат						+
Етіленкарбонат						+
Етіловий метіловий карбонат						+
Полівініліденфторід						+

Таблиця 2

Класифікація батарейок

Розмір	AA	AAA	D	C	Pp3	CR 2032
Напруга, В	1,5	1,5	1,5	1,5	9	3
Назва	пальчикові	мікро	моно,бочка	baby	крона	монетка
Діаметр, мм	14,5	10,5	34,2	26,2		20
Висота, мм	50,5	44,5	61,5	50		3,2

Таблиця 3

Маркування батарейок

Батарея	Позначення
L ,LR, Alkaline	лужна
R	сольова
CR	літійова
SR	срібна

У Китаї батарейки практично не утилізують, але збирають та закопують. Створюються техногенні рудники – великого розміру ями, де в поліетиленовому кожуху чекають свого часу мільйони маленьких акумуляторів від телефонів, ноутбуків та інших електроприладів.

В США утилізацією батарейок та невеликої електроніки займаються приватні компанії, які фінансуються виробниками та імпортерами одноразових та акумуляторних батарей. Керує цим процесом створена самими ж виробниками компанія.

Євросоюз не зміг переконати виробників та імпортерів до самоорганізації для рішення питання утилізації батарейок, тому була створена урядова компанія. Принцип її такий – з кожної середнього розміру пальчикової батарейки (а це у середньому 20 грам) стягується три євроцента утилізаційного збору. Один євроцент йде на оплату менеджмента процесу утилізації, другий євроцент – на логістичні розходи та третій - на утилізацію батарейки на заводі підрядника. Наприклад, наш ближній сусід, Польща, після вступу до Європейського союзу, збирає батарейки та відправляє їх в Німеччину, за що отримує свій один євроцент за логістику. Тобто, дві третини процесу утилізації батарейок бере на себе Німеччина, тому й залишає у себе дві третини бюджету, виділеного на батарейку з утилізаційного збору.

Розглянемо технології переробки джерел струму. Гідрометалургійний метод використовується у Росії, м. Челябінськ (схема 1).

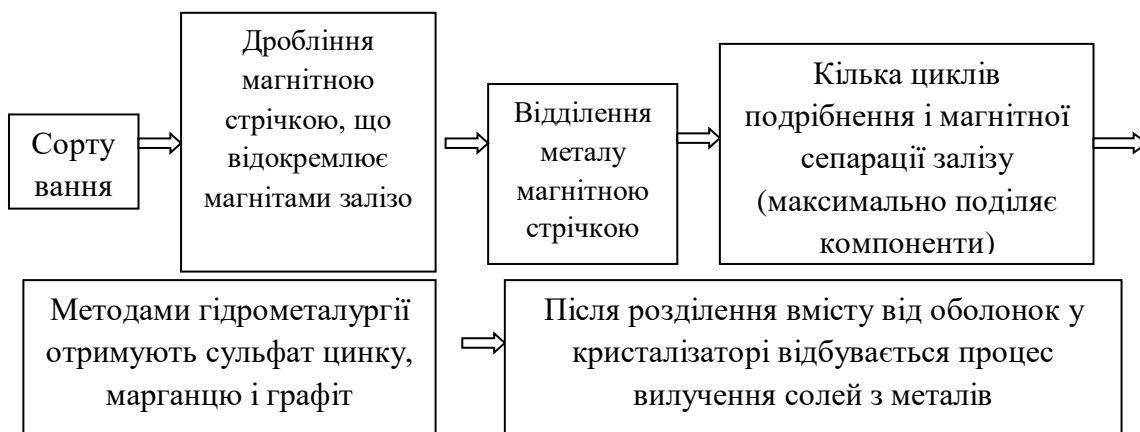


Схема 1 - Гідрометалургійний метод

За цим методом з однієї тонни батарейок можна отримати 288 кг марганцю (Mn), 240 кг цинку (Zn), близько 47 кг графіту (C) [3]. Перевагами цієї технології можна назвати: швидкість переробки, швидке застосування переробленого матеріалу, дешевизна. До недоліків слід віднести технологічні труднощі очищення промислових стічних вод, які утворюються при переробці.

Наступна технологія була запропонована в Україні компанією «True Еко» (не використовується на даний час). Витрати енергії на 1 тонну батарейок становить 2000 кВт-годину. Пірометалургійний метод складається з наступних стадій: 1). елементи Лекланше (пальчикові батарейки) засипаються в грубку; 2). поліетиленові оболонки і бітумні ізолятори розкладаються до вуглеводів, а летучі вуглеводні вигорають в кисні на свічці; 3). хлорид амонію (електроліт) сублімується і конденсується в холодильнику-конденсаторі з водою,

розчиняючись в ньому; 4). цинк (кадмій) випаровується і кристалізується в холодильнику; 5). оксиди марганцю відновлюються до металевого марганцю з подальшим утворенням марганцевого концентрату; 6). лом графіту відділяється від марганцевого концентрату після вивантаження з печі.

На виході отримують графіт, цинк, феромарганцевий концентрат та амонійне добриво [4].

Перевагами пірометалургійного методу можна назвати: високу ефективність, рентабельність (точка окупності підприємства настає при завантаженні від 50 тонн/місяць, технологія не вимагає регулярних дотацій і приносить прибуток), екологічність (для переробки батарейок не потрібні додаткові хімічні речовини, після роботи печі взагалі не утворюються відходи, всі продукти - ліквідний ресурс на ринку), 100% продуктів отриманих після переробки батарейок можуть використовуватися як вторинний ресурс.

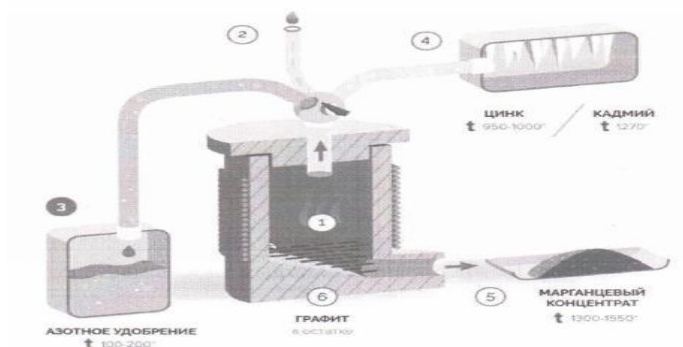


Схема 2 - Пірометалургійний метод

1- свічка, 2- холодильник-конденсатор, 3- нітратне добриво, 4- кристалізація, 5- відновлення до металевого марганцю, 6- утворення феромарганцю.

На даний час в Україні на заводі "Аргентум" (м. Львів) використовується «суха» переробка [5] (схема 3).

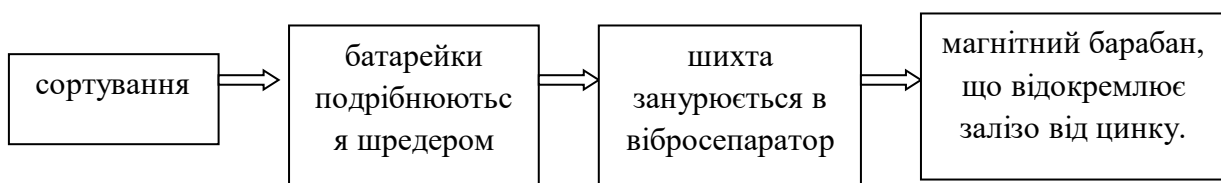


Схема 3 – Етапи «сухої» переробки відпрацьованих батарейок

На виході отримують порошок, який використовують металурги для збільшення плинності металів при плавці. Недоліками цієї технології можна назвати наступні: цинк виходить низького ступеню чистоти, отримані матеріали після переробки використовувалися промисловістю на Сході України, доки там не почався військовий конфлікт.

В роботі [6], була запропонована технологія сутність якої полягає в порушенні герметичності і дії хімічними реагентами, що відрізняється тим, що порушення герметичності проводять шляхом обробки органічними розчинниками для видалення захисної плівки з корпусу, промиванням водою і механічним деформуванням корпусів, потім джерела електричного струму поміщають в реактор, де проходить хімічну взаємодію з

реагентами, в як реагент використовують розчин азотної кислоти з додаванням комплексних сполук іонів амонію і аніонів хлору, утворений в результаті хімічної реакції, насичений мінералізований розчин фільтрують, а тверду фазу після промивання спрямовують на переробку. Ця технологія створює екологічно безпечний та ефективний спосіб утилізації хімічних джерел струму з можливістю повторного використання перероблених матеріалів.

В Росії була розроблена технологія [7] яка підходить для утилізації літєвих відходів, зокрема відпрацьованих літєвих хімічних джерел струму. Даний спосіб призначений для застосування в спеціалізованих виробництвах з утилізації літєвих джерел струму (ЛДС). Суть методу полягає в застосуванні фракції C₄-C₆ жирних спиртів, що не змішуються з водою в якості робочого середовища для хімічно активного літію літєвих з'єднань на стадіях розкриття, розгерметизації, подрібнення і використання їх в якості вихідного матеріалу для отримання алкоголятів літію (AlkOLi). Влив соноліза на реакційну масу і підтримання температурного режиму (до 80 °C) забезпечується використанням ультразвукової ванни типу УЗВ-3/100-ТН. Введення в реакційну суміш каталізатора міжфазного переносу (тетрабутиламонію хлориду) сприяє інтенсифікації процесу алкоголізу літєвих відходів в умовах гетерофазної системи. Поєднання застосування соноліза і каталізатора міжфазного переносу дозволяє проводити утилізацію літєвих відходів зі ступенем подрібнення літій містять відходів до 20 мм. Практичне застосування даного способу дозволить підвищити ефективність заходів щодо утилізації ЛДС і забезпечити безпеку проведення робіт.

Використання фракцій C₄-C₆ жирних спиртів дає цій технології переваги над методами в яких використовуються мінеральні кислоти. Це робить її економічно та екологічно більш вигідною.

Якщо батарейки не утилізуються в Україні, їх можна відправити на переробку в інші країни та це коштує не дешево. Так, переробка на підприємстві «Resuryl», м. Становіце (Польща) коштує 300 € за тонну міксу батарейок, на підприємстві «Eco Naaroon», біля м. Варшава (Польща) відповідно 350 €/тонну міксу батарейок, «GreenWEEE» (Румунія) 450 €/тонну, на німецькому підприємстві «Assures» 500 €/тонну. Але тут не враховані транспортні розходи на збір та транспортування на підприємство. Україна поки не відправляє на переробку цей вид відходів в інші країни. Переробка дала б нам можливість вилучати цінні компоненти, які б ми могли використовувати у чорній та кольоровій металургії, виробництві добрив і інших галузях виробництва.

Висновки. В даній роботі було проведено аналіз деяких з існуючих технологій переробки хімічних джерел струму, які використовують у світі й в Україні. Можна зробити висновки про те, що всі вони підходять для України. Пірометалургійний метод переробки є найбільш екологічним та рентабельним з усіх проаналізованих. Проте він потребує фінансових затрат, злагодженого механізму здачі і транспортування хімічних джерел струму для їх рециклінгу. Для України важливо мати свої підприємства для переробки цих відходів, які б були безпечними для навколишнього середовища та рентабельними.

Література

1. Как выбрать батарейку. Типы батареек, их размеры, маркировка и сферы применения // Электронный ресурс – Режим доступа:

<https://goodmaster.com.ua/bytovaia-tehnika/kak-vybrat-batareyku.html>.

2. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н.В.Коровина, А.М. Скундина. – М.: Из-во МЭИ, 2003 – 739 с.

3. Переработка батареек – Мегаполисресурс // Электронный ресурс – Режим доступа: <https://www.slideshare.net/centrecon/ss-30039384> - Название с экрана (дата обращения 14.04.18).

4. Крицкий М.Ю., Хмарчук Ю.Н., Мурашевская О.С. Батарейки сдавайтесь. Екологічні проблеми регіону. Днепродзержинский металлургический колледж, 2015, с. 10 - 16.

5. Утилизация батареек на львовском заводе "Аргентум" // Электронный ресурс – Режим доступа <http://eco-util.com/utilizacija-batareek-na-lvovskom-zavode-dp-argentum> - Название с экрана (дата обращения 17.04.18).

6. Способ утилизации бытовых химических источников электрического тока: пат. на корисну модель № 90955 Україна. № U2014 01201; заявл. 07.02.2014 ; опубл. 10.06.2014 , Бюл. № 11.

7. Способ утилизации литиевых источников тока с истекшими сроками эксплуатации пат. на полезную модель № R U 253191 1 С 1 Россия. № 2013154384/07; заявл. 06.12.2013 ; опубл. 27.10.2014, Бюл. № 30.