

**РЕЦИКЛИНГ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СВИНЦЕВО-ОЛОВ'ЯНИХ АКУМУЛЯТОРНИХ БАТАРЕЙ.
ПОВІДОМЛЕННЯ 1. ЕКОЛОГІЧНІ І ХІМІЧНІ АСПЕКТИ****В. П. Дмитриков**Полтавська державна аграрна академія
вул. Сковороди, 1/3, м. Полтава, 36003, Україна. E-mail: vpdmitrikov@gmail.com**А. В. Степова**Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка
просп. Першотравневий, 24, м. Полтава, 36011, Україна.**О. В. Проценко, О. А. Ревак**Дніпровський державний технічний університет
вул. Дніпробудівська, 2, Дніпропетровська область, м. Кам'янське, 51918, Україна**В. С. Бахарев**Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського
вул. Першотравнева, 20, м. Кременчук, 39600, Україна.

Вивчено можливість переробки відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторних батарей із розробкою екологічно безпечної ресурсозберігаючої технології рециклінгу, що дозволяє повернути компоненти відпрацьованих акумуляторних батарей у сферу виробництва з метою захисту навколишнього природного середовища. Розглянуто вплив відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторних батарей на компоненти навколишнього середовища, екологічні аспекти їх збирання та утилізації. Надано екологічну характеристику існуючим методам переробки відпрацьованих акумуляторних батарей. Наведено результати досліджень з реагентного рециклінгу відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторних батарей і поверненням у сферу виробництва їх компонентів. Запропоновано гідрохімічний метод рециклінгу свинцево-олов'яних акумуляторних батарей, який: дозволяє відмовитися від детального розбирання і сортування відпрацьованих акумуляторів, не залежить від внутрішнього стану акумуляторів, дозволяє одночасно переробляти різні типи акумуляторів без істотної зміни технологічного процесу, не вимагає цінних реагентів і створення високих температур, спрощує технологічний процес і його апаратурне оформлення, дозволяє поліпшити еколого-економічні показники переробного підприємства. Розроблено безвідходний ресурсозберігаючий спосіб рециклінгу відпрацьованих акумуляторних батарей, при якому залишковий вміст свинцю, олова, їх похідних в навколишньому природному середовищі в межах впливу переробного підприємства не перевищуватиме екологічних норм.

Ключові слова: акумуляторна батарея, реагентний рециклінг, утилізація, екологічні аспекти, навколишнє середовище.

**РЕЦИКЛИНГ ОТРАБОТАННЫХ СВИНЦОВО-ОЛОВЯННЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ.
СООБЩЕНИЕ 1. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ****В. П. Дмитриков**Полтавская государственная аграрная академия
ул. Сковороды, 1/3, г. Полтава, 36003, Украина. E-mail: vpdmitrikov@gmail.com**А. В. Степовая**Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка
просп. Первомайский, 24, г. Полтава, 36011, Украина.**А. В. Проценко, О. А. Ревак**Днепропетровский государственный технический университет
ул. Днепропетровская, 2, Днепропетровская область, г. Каменское, 51918, Украина**В. С. Бахарев**Кременчугский национальный университет имени Михаила Остроградского
ул. Первомайская, 20, г. Кременчуг, 39600, Украина.

Рассмотрена возможность переработки отработанных свинцево-оловянных аккумуляторных батарей с разработкой экологически безопасной ресурсосберегающей технологии рециклинга, что позволяет вернуть компоненты отработанных аккумуляторных батарей в сферу производства с целью защиты окружающей среды. Рассмотрено влияние отработанных свинцево-оловянных аккумуляторных батарей на компоненты окружающей среды, экологические аспекты их сбора и утилизации. Предоставлено экологическую характеристику существующих методов переработки отработанных аккумуляторных батарей. Приведены результаты исследований по реагентного рециклинга отработанных свинцево-оловянных аккумуляторных батарей и возвращением в сферу производства их компонентов. Предложено гидрохимический метод рециклинга свинцево-оловянных аккумуляторных батарей, который: позволяет отказаться от детального разборки и сортировки отработанных аккумуляторов, не зависит от внутреннего состояния аккумуляторов, позволяет одновременно перерабатывать различные типы аккумуляторов без существенного изменения

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

технологического процесса, не требует ценных реагентов и создания высоких температур, упрощает технологический процесс и его аппаратное оформление, позволяет улучшить эколого-экономические показатели перерабатывающего предприятия. Разработан безотходный ресурсосберегающий способ рециклинга отработанных аккумуляторных батарей, при котором остаточное содержание свинца, олова, их производных в окружающей среде в пределах влияния перерабатывающего предприятия не превышает экологических норм.

Ключевые слова: аккумуляторная батарея, реагентный рециклинг, утилизация, экологические аспекты, окружающая среда.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Екологічна обстановка в Україні має тенденцію до накопичення в навколишньому природному середовищі (НПС) токсичних важких металів, до яких відносять свинець, олово, їх сплави та їх похідні.

Одним з основних джерел забруднення НПС сполуками свинцю є автомобільний транспорт, який займає лідируюче положення щодо забруднення навколишнього природного середовища НПС в цілому. Симбатно з ростом автомобільного парку зростає і кількість використаних свинцевих акумуляторних батарей, які не підлягають відновленню. Вони займають провідне положення серед інших хімічних джерел струму, а загальна кількість їх у світі обчислюється мільйонами штук [1].

Характеристики роботи свинцево-олов'яних акумуляторних батарей (СОАБ) мають ряд переваг в порівнянні зі свинцевими, що дає перспективу на розширення їх сфер застосування. Внаслідок токсичності компонентів утилізація акумуляторних батарей повинна перебувати під жорстким екологічним контролем із дотриманням відповідальності за забруднення НПС. За тривалий період експлуатації, зокрема свинцевих акумуляторних батарей, значно покращилися їх характеристики, підвищився термін служби, багаторазово розширилася також сфера застосування СОАБ.

Незважаючи на той факт, що вітчизняні споживачі відчувають дефіцит свинцю, на неорганізованих звалищах, майданчиках підприємств автотракторної техніки, інших транспортних організацій знаходиться багато тисяч тонн відпрацьованих свинцевих акумуляторних батарей. Відпрацьовані, переважно свинцево-кислотні акумулятори, потрапляють в тверді побутові відходи, їх хаотично викидають на звалища, які захарачують території, а свинець активно розсіюється в НПС [2].

Проблеми, пов'язані зі збором та утилізацією відпрацьованих СОАБ, аналогічні таким для свинцевих акумуляторних батарей і ці проблеми в екологічному аспекті поділяють на 2 групи. Перша група проблем полягає в забрудненні ґрунтів і водних ресурсів неконтрольованими відходами у вигляді відпрацьованих СОАБ, друга група проблем пов'язана з викидами в НПС, зокрема в атмосферу, при їх металургійній переробці. При цьому металургійні підприємства і виробництва, котрі переробляють свинець, формують санітарно-захисну зону, а також створюють робочому персоналу безпечні умови роботи відповідно до вимог нормативних документів [3].

Металургійні процеси переробки відпрацьованих акумуляторів виявляють певну аналогію з переробкою шлаків гальванічних виробництв, наприклад, при похованні шламових відходів. Наявність в них таких високотоксичних металів, як кадмій, свинець, нікель, цинк, вимагають впровадження ефективних технологій очищення і вилучення металів, оскільки вимоги ЄС полягають у тому, щоб концентрація їх в стічних водах і ґрунтах була нижче, ніж допустима концентрація в питній воді [4,5].

Металургійні методи найбільш уразливі з екологічної точки зору з причин, вказаних вище, і за багатьма показниками поступаються електрохімічним методам. Останні характеризуються мінімальними викидами в атмосферу (0,01 кг/т проти металургійного методу з викидом пилу 2 кг/т). Однак електрохімічні методи переробки акумуляторів мають порівняно невисоку швидкість процесу переробки і вимагають застосування додаткових операцій і коштів для прискорення переробного процесу [6,7].

Станом на сьогоднішній день, виконання сучасних вимог потребує в певних випадках впровадження нанотехнологій і відповідного обладнання, значних капіталовкладень.

В економічно розвинених країнах переробляють понад 90% акумуляторного брухту, а також електроліт, проте результати рециклінгу не завжди покривають витрати і тому передбачені державні дотації. На урядовому рівні в країнах ЄС прийняті постанови, які спрямовані на вирішення екологічної проблеми утилізації акумуляторних батарей із залученням в повторну переробку 60-70% вторинного свинцю: ефективно працюють організовані системи збору та транспортування відпрацьованих акумуляторів на профільні переробні підприємства [8].

У країнах ЄС, КНР, США і Японії розроблені нормативні та законодавчі документи з рециклінгу відпрацьованих акумуляторів, їх рециклінг вважають важливою екологічною проблемою, яка підлягає невідкладному вирішенню. Разом з тим, запланований на введення екологічний стандарт «Євро-6» відстрочений ВР України до 01.01.2020.

Зібрані для переробки акумуляторні батареї розміщують в герметичних контейнерах, що виключає забруднення НПС при їх транспортуванні, тобто дотримуються умови вимог Базельської конвенції з транспортування токсичних відходів. Включення відпрацьованих акумуляторів в технологічний процес підприємства з їх переробки призводить до істотного еколого-економічного ефекту.

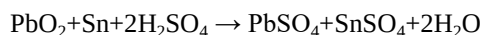
Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

Мета і завдання досліджень – вивчення можливості переробки відпрацьованих СОАБ, розробка екологічно безпечної ресурсозберігаючої технології рециклінгу, що дозволяє повернути компоненти відпрацьованих акумуляторних батарей у сферу виробництва, поліпшити екологічний стан НПС.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Для вирішення поставленого завдання запропонований гідрохімічний метод рециклінгу СОАБ, який: дозволяє відмовитися від детального розбирання і сортування відпрацьованих акумуляторів; не залежить від внутрішнього стану акумуляторів; дозволяє одночасно переробляти різні типи акумуляторів без істотної зміни технологічного процесу; не вимагає цінних реагентів і створення високих температур; спрощує технологічний процес і його апаратне оформлення; дозволяє поліпшити еколого-економічні показники переробного підприємства.

Крім цього, робота з розчинами відповідно до екологічних нормативних документів на відміну від металургійних і електрохімічних методів дозволяє підвищити екологічну безпеку переробного підприємства та поліпшити екологію НПС.

Розроблений метод заснований на різних здатності свинцю, олова та їх похідних до комплексоутворення, дії кислот і лугів, розчинності солей металів у водних середовищах різної кислотності. Електрохімічна схема СОАБ, як кислотних джерел струму $-Sn | H_2SO_4 | PbO_2 +$, а процес утворення струму при роботі СОАБ описує реакція:

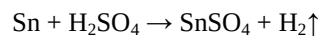


Продуктами відпрацьованих СОАБ є пластмасовий корпус і суміш у вигляді активної маси, що містить олово, діоксид свинцю, сульфати свинцю і олова, сульфатну кислоту.

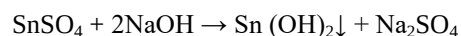
Дослідження проводили в лабораторних умовах, на кожному етапі роботи виконували аналізи на вміст компонентів за методиками [9]. Залишковий вміст компонентів СОАБ на всіх етапах роботи

відповідав екологічним нормативним документам і рекомендаціям ВООЗ [4].

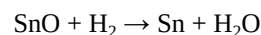
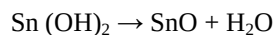
Відпрацьовані СОАБ після механічного подрібнення піддавали пневмосепарації для відділення подрібненого пластику від активної маси, котру розчиняли в 60% -й сульфатній кислоті:



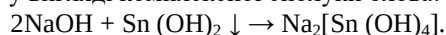
Використання сульфатної кислоти з концентрацією більше 60% недоцільно, тому що знижується розчинність сульфатів олова. Газоподібні водень і кисень після мембранного розподілу збирали в газозбірники. Осад сульфату свинцю відокремлювали від розчину сульфату олова фільтруванням. Розчин сульфату олова обробляли стехіометричною кількістю гідроксиду натрію:



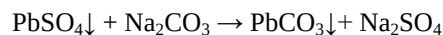
Осадок гідроксиду олова фільтрували, отриманий розчин сульфату натрію випаровували і одержували кристалічний продукт – десятиводний сульфат натрію. Олово з осаду його гідроксиду утворюється у вигляді вільного металу за реакцією відновлення:



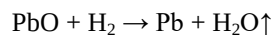
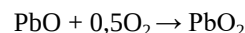
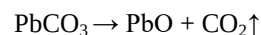
або у вигляді комплексної сполуки олова:



З осаду сульфату свинцю дістають товарні продукти – вільний свинець або оксид свинцю(IV) за реакцією:



конц.розчин



На підставі отриманих результатів складено етапи і хімізм процесу переробки СОАБ (табл. 1).

Таблиця 1 – Процеси поетапної переробки СОАБ

Етапи процесу	Результати
1	2
1. Подрібнення СОАБ	(I) Суміш подрібненого пластику і активної маси (Sn, PbO ₂ , SnSO ₄ , PbSO ₄ , H ₂ SO ₄)
2. Відділення пластику від активної маси СОАБ (I) пневмосепарацією	(II) Подрібнена пластмаса (III) Активна маса
3. Розчинення (III) в 60% -й сульфатній кислоті	(IV) Газоподібні водень / кисень (V) Розчин сульфату олова SnSO ₄ і осад сульфату свинцю PbSO ₄
4. Мембранне розділення (IV) і зберігання компонентів	Водень і кисень у газозбірниках
5. Розподіл сполук свинцю і олова в (V) вакуум фільтруванням	(VI) Розчин сульфату олова (VII) Осад сульфату свинцю
6. Обробка (VI) гідроксидом натрію	(VIII) Розчин, що містить сульфат натрію і осад гідроксиду олова
7. Вакуумне фільтрування (VIII)	(IX) Розчин сульфату натрію

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

	(X) Осад гідроксиду олова
8. Упарювання і сушіння (IX)	Кристалічний сульфат натрію
9. Сушіння і прожарювання (X)	(XI) Оксид олова (II), конденсат води
10. Отримання металевго олова з (XI) гідруванням	Металево олово, конденсат води
11. Конверсія сульфату свинцю (VII) в карбонат свинцю (XII)	Розчин сульфату натрію, осад карбонату свинцю
12. Вакуумне фільтрування (XII)	(XIII) Розчин сульфату натрію (XIV) Осад карбонату свинцю
13. Змішування (XIII) з (IX), випаровування, сушіння	Кристалічний сульфат натрію
14. Сушіння і прожарювання (XIV)	(XV) оксид свинцю (II) (XVI) вуглекислий газ
15. Гідрування (XV)	Металевий свинець, водний конденсат
16. Одержання оксиду свинцю (IV) окисненням (XV) киснем	Оксид свинцю (IV)

Як варіант для відділення пластика від активної маси і металу після подрібнення акумуляторного брухту застосовують гідросепарацію і мокре просівання з подальшим коригуванням концентрації сульфатної кислоти. Об'єднані конденсати води використовують за технологічним призначенням.

ВИСНОВКИ. Розглянуто вплив відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторів на навколишнє природне середовище, екологічні аспекти їх збору та утилізації. Надано екологічну характеристику існуючим методам переробки відпрацьованих акумуляторів. Наведено результати досліджень реагентного рециклінгу відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторів з поверненням у сферу виробництва компонентів і їх похідних.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лисин В.С., Юсфин Ю.С. Ресурсо-екологические проблемы XXI века и металлургия. М.: Высшая школа, 1998. 447 с.
2. Хегай Л.Д. Свинцовые аккумуляторы: состояние, проблемы, решения. Владивосток: Дальнаука, 2005. 256 с.
3. Кривошеин Д.А. Основы экологической безопасности производств. СПб.: Лань. 2015. 336 с.

4. Тарасова В.В., Маленовський В.С., Рибак М.Ф. Екологічна стандартизація і нормування антропогенного навантаження на природне середовище. К.: Центр учбової літератури, 2007. 274 с.

5. Xinfeng, Zhu. Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion. *Hydrometallurgy*. Vol. 117-118, 2012. P. 24–31.

6. Бессер А.Д. Экологическая безопасность переработки вторичного свинца – важнейшее требование при разработке технологии. *Цветные металлы*. 2001, №8. С. 34–36.

7. Тарасов А. В. Экологически безопасная технология переработки вторичного свинца. *Цветная металлургия*. 2011, № 7–8. С. 70–75.

8. Морачевский А. Г. Экологические проблемы сбора и переработки вторичного свинцосодержащего сырья. *Журн. прикл. химии*. 2000, Т. 73, № 7. С.1125–1130.

9. Проценко А.В., Гуляев В.М. Реагентная технология извлечения металлокомпонентов из отработанных первичных источников тока. *Экология ЦЧО РФ*, 2011, № 1. С.39–45.

RECYCLING OF USED LEAD-TIN BATTERIES. REPORT 1. ECOLOGICAL AND CHEMICAL ASPECTS

V. Dmitrikov

Poltava state agrarian academy
vul. Scovorody, 1/3, Poltava, 36003, Ukraine. E-mail: vpdmitrikov@gmail.com

A. Stepova

Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University
prosp. Pershotravnevyj, 24, Poltava, 36011

O. Protsenko, O. Revak

Dniprovsk State Technical University
vul. Dniprobudivska, 2, Dnipropetrovsk region, Kamenskoye, 51918

V. Bakharev

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University
vul. Pershotravneva, 20, Kremenchuk, 39600.

Purpose. The study of the possibility of recycling waste lead-tin batteries, the development of environmentally safe resource-saving recycling technology, which allows return components of spent batteries in the production area, improve the environment. **Methodology.** The results of studies with a description of chemical processes and the

Розробка екологічно безпечних технологій, процесів і устаткування

application of laboratory techniques for reagent recycling of spent lead-tin batteries are presented. The specificity of these studies is based on the different ability of lead, tin and their derivatives to complex formation, acids, alkalis and the solubility of metal salts in aqueous media of varying acidity. Reagents and reactions are provided for the implementation of the process of recycling spent lead-tin batteries. **Results.** The influence of spent lead and lead-tin batteries on the environment, the main ecological aspects of their collection and processing, and modern methods of utilization are considered. Comparative characteristics of metallurgical and electrochemical methods of processing spent batteries containing lead, their influence on the environment are given. A waste-free, resource-saving way of recycling spent lead-tin batteries using chemical reagents was developed. The products of spent lead-tin batteries are a plastic case and a mixture in the form of an active mass containing tin, lead dioxide, lead and tin sulfates, and sulfate acid. **Originality.** The proposed method can serve as a basis for creating a waste-free, environmentally safe instrument-technological scheme for the integrated utilization of spent lead-tin batteries. As a result of practical implementation of this method, commodity products are obtained, including lead and tin in the form of metals, other components of spent lead-tin batteries are returned to the production sphere. **Practical value.** The residual content of lead, tin, and their derivatives in the environment near the processing plant will not exceed the environmental standards. *References 9, tables 1, no figures.*

Key words: rechargeable battery, reagent recycling, recycling, environmental aspects, environment.

REFERENCES

1. Lisin V, Yusfin Yu. Resource and environmental problems of the XXI century and metallurgy. M.: "Vysshaya shkola", 1998. 447 p.
2. Hegay L. Lead batteries: condition, problems, solutions. Vladivostok: "Dalnauka", 2005. 256 p.
3. Krivoshein D. Fundamentals of environmental safety of production. St. Petersburg: "Lan", 2015. 336 p.
4. Tarasova V., Malenovskyi V, Rybak M. Ecological standardization and normalization of anthropogenic loading on the natural environment. Kyiv: "Centr uchbovii literatury", 2007. 274 p.
5. Xinfeng, Zhu. Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion. *Hydrometallurgy*. Vol. 117-118, 2012. P. 24–31.
6. Besser A. The environmental safety of recycling of secondary lead is imperative in the development of technology. *Cvetnyi metally*. 2001, №8. P. 34–36.
7. Tarasov A. Environmentally friendly recycling technology lead. *Cvetnayaia metallurgia*. 2011, № 7–8. P. 70–75.
8. Morachevskiy A. Environmental problems of the collection and processing of secondary lead-containing raw materials. *Jurnal prikladnoy himii*. 2000, T. 73, № 7. C.1125–1130.
9. Protsenko A., Gulyaev V. Reagent technology for extracting metal components from spent primary current. *Ecologia*, 2011, № 1. C.39–45.