



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **157771** (13) **U**
(51) МПК (2024.01)
C22B 7/00
C22B 19/00
C22B 47/00
B09B 3/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2024 02277	(72) Винахідник(и): Ранський Анатолій Петрович (UA), Іщенко Віталій Анатолійович (UA), Гордієнко Ольга Анатоліївна (UA), Петрук Василь Григорович (UA), Тітов Тарас Сергійович (UA), Міщук Оксана Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 29.04.2024	(73) Володілець (володільці): ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Хмельницьке шосе, 95, м. Вінниця, 21021 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 21.11.2024	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 20.11.2024, Бюл.№ 47	

(54) СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СОЛЬОВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ МАНГАН-ЦИНКОВОЇ СИСТЕМИ

(57) Реферат:

Спосіб утилізації відпрацьованих сольових хімічних джерел струму манган-цинкової системи включає порушення герметичності шляхом механічного деформування корпусів хімічних джерел струму, обробку хімічними реагентами, промивання водою та фільтрування. Розділення всіх складових хімічних джерел струму металевого контакту графітового стержня, залишків цинкового стакану, графітового стержня, відпрацьованого агломерату MnO_2 , $Mn(O)OH$, графіт, електроліту NH_4Cl , $ZnCl_2$, пластмаси та паперу - здійснюють після демонтажу металевого корпусу хімічних джерел струму. Всі складові хімічних джерел струму промивають водою в динамічному режимі за температури 60-75 °C протягом 10-30 хвилин, фільтрують та отримують водний розчин, що містить іони амонію та цинку для отримання подвійної солі цинк амоній ортофосфату. Подвійну сіль NH_4ZnPO_4 отримують взаємодією водних розчинів стехіометричної кількості іонів NH_4^+ : Zn^{2+} : PO_4^{3-} =1:1:1 за кімнатної температури протягом 60 хв, отриманий білий осад фільтрують та висушують за природних умов до постійної маси.

UA 157771 U

Корисна модель належить до галузі електротехніки, зокрема хімічних джерел струму (ХДС), та може бути використана для комплексної їх переробки з метою повторного використання виділених або регенерованих складових.

Відомий спосіб переробки відпрацьованих ХДС, розроблений фірмою "Фудзіденкі Кагаку" [Купряков Ю.П. Производство тяжёлых цветных металлов из лома и отходов. - Харьков: Издательство "Основа". - 1992. - 269 с.]. Суть способу полягає в тому, що відпрацьовані ХДС подрібнюють та прожарюють в печі за температури 400-1000 °С протягом 3-20 год. в присутності кисню повітря. При цьому горючі матеріали (папір, пластмаса, вугільні стержні, графіт, сажа, крохмаль та кам'яновугільна смола) згорають. Прокалену масу послідовно подрібнюють у кульових млинах, а потім пропускають через магнітний сепаратор і відділяють залізний лом з вмістом останнього 75 % мас. Подрібнений матеріал, що залишився, просіюють через сито 10-20 мм і отримують корольки цинку з вмістом 93 % мас. Тонкий порошок, що складається із: Mn 32,6 %, Zn 28,1 %, Fe 1,1 %, Cu 0,014 %, Ni 0,007 %, Cd 0,011 % обробляють в реакторі розчином 20 % хлоридної кислоти. Водний розчин, що утворився та містить: Mn 84,1 г/л, Zn 72,5 г/л, Fe 0,1-0,8 г/л, Cu 0,035 г/л, Ni 0,016 г/л, Cd 0,029 г/л нейтралізують водним розчином амоніаку до pH=5 та відділяють гідроксиди заліза, що при цьому утворились, фільтруванням. Освітлений розчин нейтралізують водним розчином амоніаку до pH=9, додають 130 г/л діоксиду мангану крупністю 4-10 мкм (1 частина MnO₂ на 1,5 відпрацьованої батарейки), перемішують суміш протягом 24 годин та осаджують манган за реакцією: MnO₂ + MnCl₂ + H₂O → Mn₂O₃ + HCl.

Виділяють осад, що при цьому утворився, який містить: Mn 62 %, Zn 1,7 % та слідові кількості - Fe, Ni, Cu, Cd, а розчин містить: Zn 48,3 г/л, NH₄⁺ 92,5 г/л, Cl⁻ 134 г/л, Fe 0,0002 г/л, Cu 0,025 г/л, Ni 0,012 г/л, Mn 0,0016 г/л, Cd 0,022 г/л. Отриманий розчин зі значним вмістом цинку подають на його вилучення гідрометалургійним методом.

Недоліком даного способу є:

- використання агресивної і відносно дорогої хлоридної кислоти, що вимагає використання в технологічному процесі дорогого та високолегованого хімічного обладнання;

- багатостадійність хімічного вилучення компонентів відпрацьованих ХДС, довготривалість процесу розчинення хімічних складових при перемішуванні, що призводить до високих енергетичних затрат;

- екологічна та технологічна недосконалість процесу, що пов'язана із використанням великої кількості концентрованих розчинів хлоридної кислоти та амоніаку.

Відомий спосіб добування металів із відпрацьованих ХДС з наступним їх використанням як окремої товарної продукції, що включає: подрібнення, випалювання, магнітну сепарацію, водне вилуговування, сірчаноокисле вилуговування та електроліз [заявка Японії № 61-261443. Спосіб добування металів із відпрацьованих сухих батарей. МКИ С 22 В7/00, В 09 В 05/00. Опубліковано 19.11.86 р.].

Недоліками даного способу є:

- забруднення розчину, що використовується для вилуговування, сполуками заліза, як із окалини, так і з продуктів корозії в процесі випалювання батарей, що призводить до здороження процесу переробки;

- високі втрати сполук мангану і цинку при вилуговуванні заліза та електролізі, що суттєво знижує ефективність процесу;

- вилуговування цинку (включно і металургійний спосіб) та мангану вимагає використання високих температур, що робить процес значно енергозатратним;

- утворення нерозчинного осаду при вилуговуванні пов'язане із значними втратами цинку і мангану, що також знижує ефективність запропонованого способу добування металів.

Найбільш близьким аналогом є спосіб утилізації побутових хімічних джерел електричного струму, що полягає у порушенні герметичності та дії хімічними реагентами шляхом обробки органічним розчинником дихлоретаном для видалення захисної плівки з корпусу, промиванням водою та механічним деформуванням корпусів, обробкою в реакторі концентрованою азотною кислотою 0,5-25 % з додаванням комплексних сполук іонів амонію та аніонів хлору, утворений в результаті хімічної реакції високо насичений мінералізований розчин фільтрують, а тверду фазу після промивання направляють на переробку (патент України № 90955, МПК В09В 3/00, опубліковано 10.06.14, бюлетень № 11).

Недоліком даного способу є:

- відсутність технічного рішення з переробки отриманої твердої фази, що робить його практично неконкурентно спроможним в галузі переробки відпрацьованих ХДС;

- відсутність технічного рішення з переробки високо насиченого мінералізованого розчину, що створює значні проблеми екологічного характеру;

- використання високотоксичного дихлоретану як органічного розчинника та концентрованої азотної кислоти.

В основу корисної моделі поставлена задача створити спосіб утилізації відпрацьованих солевих хімічних джерел струму манган-цинкової системи, в якому за рахунок введення нових операцій, їх параметрів та режимів досягається більш повна переробка та регенерація складових ХДС для їх повторного використання.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі утилізації відпрацьованих солевих хімічних джерел струму манган-цинкової системи, що включає порушення герметичності шляхом механічного деформування корпусів хімічних джерел струму, обробку хімічними реагентами, промивання водою та фільтрування, згідно з корисною моделлю, розділення всіх складових хімічних джерел струму металевому контакту графітового стержня, залишків цинкового стакана, графітового стержня, відпрацьованого агломерату - MnO_2 , $Mn(O)OH$, графіт, електроліту - NH_4Cl , $ZnCl_2$, пластмаси та паперу - здійснюють після демонтажу металевому корпусу хімічних джерел струму, після чого всі складові хімічних джерел струму промивають водою в динамічному режимі за температури 60-75 °C протягом 10-30 хвилин, фільтрують та отримують водний розчин, що містить іони амонію та цинку для отримання подвійної солі цинк амоній ортофосфату, причому подвійну сіль NH_4ZnPO_4 отримують взаємодією водних розчинів стехіометричної кількості іонів NH_4^+ : Zn^{2+} : PO_4^{3-} =1:1:1 за кімнатної температури протягом 60 хв, отриманий білий осад фільтрують та висушують за природних умов до постійної маси.

Таким чином, за реакцією $NH_4Cl + ZnCl_2 + Na_3PO_4 \rightarrow NH_4ZnPO_4 \downarrow + 3NaCl$ із відпрацьованого електроліту вилучають іони NH_4^+ , Zn^{2+} шляхом їх зв'язування у нерозчинну подвійну сіль NH_4ZnPO_4 , яку можна використовувати як ефективне мікродобриво для злакових культур.

Спосіб утилізації відпрацьованих солевих хімічних джерел струму манган-цинкової системи реалізується так: здійснюють демонтаж металевому корпусу батарей за допомогою сталюого відрізного диска машини GWS 1400 (фірма Bosch, Німеччина), затискаючи при цьому корпус батареї в механічних тисках та здійснюючи на її поверхні Т-подібний надріз. Наступним послідовним розділенням відокремлюють всі складові ХДС: металевий корпус, залишки цинкового стакана, графітовий стержень, металевий контакт графітового стержня, відпрацьований агломерат MnO_2 , $Mn(O)OH$, графіт, сиру масу електроліту NH_4Cl , $ZnCl_2$, пластмасу та папір. Наступне відмивання водою електроліту від усіх окремо виділених складових демонтованих ХДС (за винятком металевому складової) здійснювали у гідродинамічному режимі з використанням високошвидкісної магнітної мішалки VELP AREC (VELP Scientifica, Італія) за швидкості $n=1000$ об/хв та температури 60-75 °C протягом 10-30 хв. Водні екстракти електроліту об'єднували та поміщали у мірну колбу, доводили загальний об'єм дистильованою водою до мітки. У отриманому розчині визначали концентрації:

- іонів цинку титруванням тритомом Б (динатрієвою сіллю етилендіамін-N,N,N',N'-тетраоцтової кислоти) з індикатором ксиленовим оранжевим при $pH=5,5$ за методикою [ГОСТ 14048.1-93 Концентрати цинкові. Метод визначення цинку];

- іони амонію фотометричним методом з реактивом Несслера за методикою [МВВ № 081/12-0106-03 Поверхневі, підземні та зворотні води. Методика виконання вимірювань масової концентрації амоній-іонів фотоколориметричним методом з реактивом Несслера].

Наводимо конкретний приклад способу, що заявляється.

Металеві корпуси відпрацьованих ХДС надрізали, після їх демонтажу послідовно відокремлювали всі складові ХДС - металевий контакт графітового стержня, залишки цинкового стакана, графітовий стержень, відпрацьований агломерат MnO_2 , $Mn(O)OH$, графіт, електроліт NH_4Cl , $ZnCl_2$, пластмаса та папір. Відмивали водою електроліт з усіх окремо виділених складових з використанням високошвидкісної магнітної мішалки зі швидкістю 1000 об/хв та температури 65 °C протягом 25 хв. Водні екстракти електроліту об'єднували та поміщали у мірну колбу об'ємом 500 мл, доводили загальний об'єм дистильованою водою до мітки. До 200 мл водного екстракту електроліту, що містив 0,001 моля NH_4Cl та 0,009 моля $ZnCl_2$, послідовно додавали 0,43 г (0,008 моль) NH_4Cl та 1,27 г (0,009 моль) натрій ортофосфату. Отриманий білий осад, що утворився, витримували при перемішуванні 60 хв. Після коагуляції і відстоювання його фільтрували на фільтрі Шотта та висушували. Вихід подвійної солі NH_4ZnPO_4 склав 1,70 г (96,0 % мас). $T_{пл(з розкл.)} > 200$ °C.

Таким чином, проведені дослідження утилізації відпрацьованих ХДС свідчать про можливість спрощеного способу їх утилізації та виділення складових компонентів з метою повторного корисного використання у сільському господарстві (NH_4ZnPO_4) та інших промислових галузях.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб утилізації відпрацьованих сольових хімічних джерел струму манган-цинкової системи, що включає порушення герметичності шляхом механічного деформування корпусів хімічних джерел струму, обробку хімічними реагентами, промивання водою та фільтрування, який **відрізняється** тим, що розділення всіх складових хімічних джерел струму металевого контакту графітового стержня, залишків цинкового стакана, графітового стержня, відпрацьованого агломерату - MnO_2 , $Mn(O)OH$, графіт, електроліту - NH_4Cl , $ZnCl_2$, пластмаси та паперу - здійснюють після демонтажу металевого корпусу хімічних джерел струму, після чого всі складові хімічних джерел струму промивають водою в динамічному режимі за температури 60-75 °C протягом 10-30 хвилин, фільтрують та отримують водний розчин, що містить іони амонію та цинку для отримання подвійної солі цинк амоній ортофосфату, причому подвійну сіль NH_4ZnPO_4 отримують взаємодією водних розчинів стехіометричної кількості іонів $NH_4^+ : Zn^{2+} : PO_4^{3-} = 1 : 1 : 1$ за кімнатної температури протягом 60 хв, отриманий білий осад фільтрують та висушують за природних умов до постійної маси.