

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ЦИНК-МАРГАНЦЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ

© 2022 г. Э.Б. Колмачихина, К.Д. Наумов, Д.И. Блудова, С.А. Сапьянов,
В.Г. Лобанов, З.М. Голибзода

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 25.10.21 г., доработана 21.12.21 г., подписана в печать 25.12.21 г.

Аннотация: Изучена возможность переработки цинк-марганцевых батарей в щелочной среде. Показано, что трехступенчатая отмывка позволяет удалить хлориды калия из активной массы измельченных батарей. Установлены закономерности влияния параметров щелочного выщелачивания смеси солевых и щелочных батарей (температура, концентрация щелочи и количество циклов) на извлечение цинка в раствор. Определена причина низкого извлечения цинка из данного материала – наличие трудно растворимых в щелочах соединений цинка и марганца: гетеролита и гидрогетеролита, которые могут образовываться в процессе эксплуатации батарей. Выявлено, что с повышением концентрации NaOH от 100 до 205 г/дм³ растет извлечение цинка в 2,6 раза, но дальнейшее увеличение содержания NaOH и температуры в диапазоне 30–85 °С не влияет на переход цинка в раствор. Определены оптимальные режимы выщелачивания смеси солевых и щелочных батарей при продолжительности 30 мин и плотности пульпы 200 г/дм³: температура 30 °С, концентрация NaOH – 390 г/дм³. Проведение опытов по накоплению ионов цинка с повторным направлением на выщелачивание фильтрата показало, что при повышении исходной концентрации NaOH до 390 г/дм³ удается перевести максимально возможное количество цинка в раствор при том же расходе NaOH за счет циклической обработки растворов. Концентрация цинка в растворах после выщелачивания достигала 59 г/дм³, а NaOH – 300 г/дм³. Полученные растворы могут направляться на электроэкстракцию цинка и затем снова возвращаться на выщелачивание.

Ключевые слова: источники тока, батареи, химические источники тока, переработка батарей, выщелачивание цинка, гетеролит, марганец.

Колмачихина Э.Б. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Наумов К.Д. – канд. техн. наук, инженер кафедры, МЦМ УрФУ. E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

Блудова Д.И. – ассистент, кафедра МЦМ, УрФУ. E-mail: dana.bludova@urfu.ru.

Сапьянов С.А. – аспирант, кафедра литейного производства УрФУ. E-mail: ssa@ruscobalt.ru.

Лобанов В.Г. – канд. техн. наук, доцент кафедры, МЦМ УрФУ. E-mail: v.g.lobanov@urfu.ru.

Голибзода З.М. – студент, кафедра МЦМ, УрФУ. E-mail: golibzoda@mail.ru.

Для цитирования: Колмачихина Э.Б., Наумов К.Д., Блудова Д.И., Сапьянов С.А., Лобанов В.Г., Голибзода З.М. Гидрометаллургическая переработка отработанных цинк-марганцевых элементов питания. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 3. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-4-12.

Hydrometallurgical processing of spent zinc-manganese batteries

E.B. Kolmachikhina, K.D. Naumov, D.I. Bludova, S.A. Sap'yanov,
V.G. Lobanov, Z.M. Golibzoda

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 25.10.2021, revised 21.12.2021, accepted for publication 25.12.2021

Abstract: This paper explores the possibility of zinc-manganese battery recycling in alkaline solutions. It was shown that three-stage washing could remove potassium chlorides from active mass of milled batteries. Influence pattern regularities were established for some parameters (temperature, alkali concentration and number of cycles) of alkaline leaching of a zinc-carbon and alkaline battery mixture in respect of zinc extraction into the solution. The reason of low zinc extraction from this material was found to be the presence of zinc and manganese compounds as heterolite and hydroheterolite that are difficult to dissolve in alkalis. It was found that zinc extraction increases by 2.6 times with an increase in the NaOH concentration from 100 to 205 g/dm³, but further increase in the NaOH concentration, as well as an increase in

temperature in the range of 30–85 °C, does not affect zinc extraction into the solution. Optimal process parameters of zinc-carbon and alkaline battery leaching at 30 min leaching time and 200 g/dm³ pulp density were determined as follows: temperature is 30 °C, NaOH concentration is 390 g/dm³. Experiments on zinc ion accumulation with repeated filtrate leaching showed that increasing the initial NaOH concentration to 390 g/dm³ makes it possible to transfer the maximum possible amount of zinc into the solution at the same NaOH consumption due to the cyclic treatment of solutions. Zinc and NaOH concentrations in solutions after leaching reached 59 g/dm³ and 300 g/dm³, respectively. Solutions obtained could be sent to zinc electrowinning and then returned to leaching again.

Keywords: current sources, batteries, chemical current sources, battery recycling, zinc leaching, heterolite, manganese.

Kolmachikhina E.B. — Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of non-ferrous metallurgy of Ural Federal University n.a.the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Naumov K.D. — Cand. Sci. (Eng.), engineer of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU. E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

Bludova D.I. — assistant of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU. E-mail: dana.bludova@urfu.ru.

Sap'yanov S.A. — postgraduate student of the Department of casthouse production of UrFU. E-mail: ssa@ruscobalt.ru.

Lobanov V.G. — Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU. E-mail: v.g.lobanov@urfu.ru.

Golibzoda Z.M. — student of the Department of non-ferrous metallurgy of UrFU. E-mail: golibzoda@mail.ru.

For citation: Kolmachikhina E.B., Naumov K.D., Bludova D.I., Sap'yanov S.A., Lobanov V.G., Golibzoda Z.M. Hydrometallurgical processing of spent zinc-manganese batteries. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 3. P. 4–12 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-3-4-12.

Введение

С удешевлением промышленного изготовления автономных источников питания повысилась их распространенность. Количество источников тока выросло в геометрической прогрессии, поэтому очень важна проблема утилизации этого вида отходов. В мире ежегодно производится более 10 млрд шт. одних только щелочных батарей. Суммарно в Москве за год набирается 2–3 тыс. т выброшенных батарей, т.е. более 15 млн шт. В США ежегодно попадает на свалки около 180 тыс. т источников тока. В целом отработанные батареи составляют ~0,25 % от объема всего собираемого в мегаполисах мусора [1]. Вопрос комплексной переработки всех отработанных источников тока становится все более острым.

При ненадлежащем хранении отработанных источников тока на полигонах для твердых бытовых отходов химическому загрязнению подвергаются почвы, водопроводная вода, растительные культуры и сельскохозяйственные продукты, произведенные на этой территории.

Опасна не только пассивная коррозия батарей, но и выделение в атмосферу диоксинов при самовозгорании свалок. Опасность диоксинов в десятки тысяч раз выше, чем цианида: они являются причиной онкологических заболеваний и заболеваний репродуктивной системы. Токсичное воздействие тяжелых металлов на организм проявляется постепенно, полученные с водой и пищей микродозы отравляющего вещества накаплива-

ются в организме на протяжении многих лет, оказывая разрушающее влияние.

Химические источники тока (ХИТ) не только представляют экологическую угрозу, но и вызывают большой интерес в качестве перспективного сырья цветных и черных металлов (цинк, марганец, железо, литий, кобальт и др.). Ежегодно в России образуется 20 тыс. т ХИТ, а доля собранных батарей составляет только 1,7 % — для сравнения, в Европе уровень сбора данного вида отхода достигает 44 % [2]. Среди основных проблем, связанных с низкой степенью утилизации ХИТ в России, можно выделить организационную, заключающуюся в неразвитой системе сбора отработанных батарей, а также технологическую, которая обусловлена разнообразием и многокомпонентным составом ХИТ. В целом в стране образуется 70 млн т бытовых отходов в год, при этом только 2–3 % из них перерабатывается. К 2024 г., согласно ключевому решению по национальному проекту «Экология» Правительства РФ [3], доля перерабатываемых отходов должна увеличиться до 60 %.

Солевые и щелочные батареи являются одними из самых распространенных видов ХИТ. В составе данных батарей присутствует диоксид марганца, выступающий катодом, а также цинковый анод в виде порошка или листа [4, 5]. В качестве электролита в солевых батареях используют хлорид аммония и хлорид цинка, а в щелочных — гидроксид калия. Также в составе данных ХИТ имеются гра-

фит и латунь (токоприемник). Оболочка батарей представляет собой стальной стакан.

Отслужившие солевые и щелочные батареи могут быть переработаны на предприятиях первичной металлургии, использующих, например, вельцевание, плавку Imperial Smelting и др. [6, 7]. Переработка данного вида сырья требует создания отдельной линии подготовки, включающей вскрытие батарей, удаление стальных оболочек (при необходимости), выделение порошка активной массы, которая содержит цинк и марганец.

Пирометаллургические технологии, разработанные специально для переработки цинк-марганцевых батарей, предусматривают проведение пиролиза ртути (которую до середины 2000-х годов добавляли в батареи), плавку в индукционных печах (Batreс-процесс) [8, 9], в печах с вращающимся подом (CITRON-процесс) или в электродуговых печах (INMETCO-процесс) и т.д. [10]. Конечными продуктами данных технологий являются железные и марганцевые сплавы, марганцевые шлаки, цинковые пыли [8–10]. Получаемые сплавы нуждаются в дальнейшем рафинировании, так как некоторые технологии (например, Batreс-процесс) не предполагают удаление латунных элементов из батарей. Также при высокотемпературных процессах теряется большая часть марганца со шлаками и пылями.

Гидрометаллургические технологии переработки солевых и щелочных батарей предлагают разнообразные выщелачивающие агенты (растворы неорганических и органических кислот, щелочей [11–27]), которые позволяют как совместно, так и селективно выделять цинк и марганец из батарей. Полученные растворы могут быть направлены на очистку от примесей [16, 22], осаждение цинка в виде карбонатов [17, 23, 24] или на электроэкстракцию цинка и марганца [5, 11, 27]. Среди основных проблем, возникающих при гидрометаллургической переработке батарей, можно выделить неполный переход марганца в раствор ввиду его высокой степени окисления, что вынуждает использовать восстановители (сернистый ангидрид, щавелевую кислоту, глюкозу, пероксид водорода и др.) [6, 10, 13, 24].

Применение щелочных растворителей представляет большой интерес, так как они позволяют селективно выделять цинк из исходного материала и получать растворы, пригодные для последующего выделения металлического цинка или его оксида, оставляя весь марганец в нераст-

воренном остатке [12, 18, 24]. Однако исследования часто проводят на одном из видов батарей (солевые или щелочные), хотя на практике их чаще всего не разделяют [4, 19, 21, 23, 25]. Кроме того, в ряде работ извлечение цинка при выщелачивании в щелочных средах варьируется в широком диапазоне от 39 до 100 % при сопоставимых условиях процесса [12, 18, 24]. Также при изучении растворения активной массы в различных растворителях используется малая плотность пульпы (100 г/дм³ и меньше), что не позволяет оценить извлечение металлов в реальном технологическом процессе.

Для нашего исследования была подготовлена большая партия батарей (массой 100 кг), которая отражает реальную картину их потребления с преобладанием в составе солевых ХИТ. Было изучено поведение соединений цинка и марганца при щелочном выщелачивании при высокой плотности пульпы, а также рассмотрены вопросы предварительного удаления хлора.

Методика эксперимента

Материалы и методы

Цинк-марганцевые батареи измельчали в шредере с ручной подачей материала. Полученную массу сушили при $t = 125^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, затем отделяли фракцию +2,5 мм методом распада. Фракция +2,5 мм преимущественно состояла из стальных оболочек и включала фрагменты бумажных сепараторов и токоотводов (стержни). Крупная фракция после распада содержала незначительное количество цинка и марганца.

Фракцию –2,5 мм использовали для проведения дальнейших экспериментов. Ее тщательно перемешивали перед исследованиями для усреднения химического состава. После перемешивания из измельченной массы отбирали представительную пробу методом квартования для последующих фазового и химического анализов. Химический анализ проводили методом полного вскрытия пробы в смеси соляной и азотной кислот с последующим анализом раствора на атомно-абсорбционном спектрофотометре «novAA300» (Analytic Jena, Германия). Фазовый анализ фракции –2,5 мм осуществляли на автоматическом рентгеновском дифрактометре «Rigaku D/MAX-2200VL/PC» (Япония) в CuK_α -излучении. Опыты по выщелачиванию проводили с применением фракции –2,5 мм (далее — материал).

Для приготовления щелочного раствора навеску сухого NaOH (ХЧ) растворяли в дистиллированной воде.

Водная отмывка материала от хлора

Опыты по отмывке материала проводили при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительности $\tau = 30$ мин, плотности пульпы 200 г/дм^3 . Дистиллированную воду ($0,2\text{ дм}^3$) заливали в термостатируемый реактор емкостью $0,25\text{ дм}^3$, включали перемешивающее устройство, засыпали навеску материала (40 г) и поддерживали температуру пульпы в реакторе с точностью $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пульпу после отмывки фильтровали через бумажный фильтр; кек промывали дистиллированной водой. Фильтрат и промывную воду объединяли, доводили объем раствора до $0,25\text{ дм}^3$ и анализировали на содержание ионов хлора с помощью ионселективного электрода на иономере И-160 М (Антех, Респ. Беларусь).

Щелочное выщелачивание материала

Опыты по выщелачиванию материала проводили в термостатируемом реакторе при $t = 20\div 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30$ мин, концентрации NaOH $C_{\text{NaOH}} = 50\div 390\text{ г/дм}^3$ и плотности пульпы 200 г/дм^3 .

Раствор NaOH ($0,1\text{ дм}^3$) заливали в реактор, герметизировали и нагревали до заданной температуры при постоянном перемешивании, после чего засыпали в реактор навеску материала (20 г), автоматически поддерживали температуру с точностью $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пульпу после выщелачивания фильтровали через полипропиленовую фильтроткань (КС-34); кек промывали дистиллированной водой, сушили и взвешивали. Фильтрат и промывную воду анализировали на содержание ионов цинка методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (novAA300, Analytik Jena, Германия), а также титрованием трилоном Б. Общее извлечение цинка в раствор оценивали по его содержанию в фильтрах и промывных водах.

Результаты и их обсуждение

Характеристика материала

Фазовый анализ материала (рис. 1) свидетельствовал о присутствии следующих соединений: оксид цинка ZnO, хлорид калия KCl, гетеролит $\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$, гидрогетеролит $\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, графит C, оксид марганца Mn_3O_4 . Согласно химическому анализу, проведенному по основным компо-

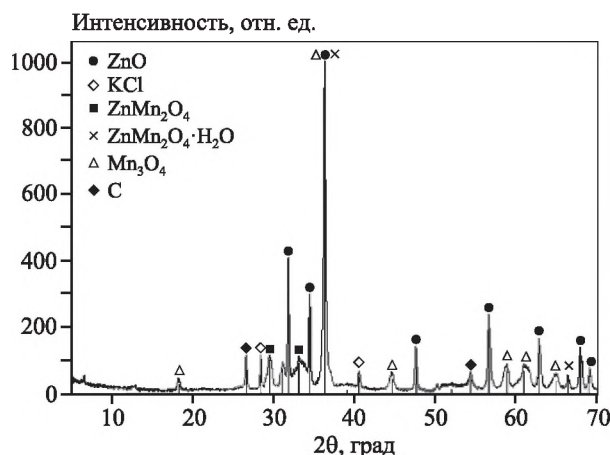


Рис. 1. Дифрактограмма материала (фракция $< 2,5\text{ мм}$)

Fig. 1. XRD pattern of the material (particle size $< 2.5\text{ mm}$)

нентам материала, содержание цинка составляло 22,9 %, марганца — 25,5 %, графита — 15 %.

Промывка материала

перед выщелачиванием

Проведенные предварительные эксперименты показали, что после прямого щелочного выщелачивания материала в растворах присутствуют только ионы цинка, калия и хлора (помимо NaOH).

Отсутствие ионов других тяжелых металлов является преимуществом применения щелочных сред для последующего выделения цинка. Однако переход ионов калия и хлора в раствор выщелачивания нежелателен, так как накопление хлоридов в технологическом растворе может привести к разрушению анодов при электроэкстракции цинка, а также к снижению эффективности разделения пульпы ввиду увеличения плотности растворов.

По причине высокой водорастворимости KCl целесообразно его удаление из материала с помощью промывки в дистиллированной воде. Опыты по водной отмывке материала от хлора и последующему выщелачиванию отмытого материала показали, что при 3-ступенчатой промывке при плотности пульпы 200 г/дм^3 удается удалить большую часть хлора (см. таблицу). Концентрация ионов хлора в растворах после выщелачивания без промывки материала составляла $2,3\text{ г/дм}^3$, а после промывки — 37 мг/дм^3 . Полученные результаты подтверждаются данными рентгенофазового анализа: в промытом материале отсутствовали следы хлоридов (рис. 2).

Результаты анализа растворов после отмывки материала

Analysis results for solutions after material washing

Степень отмывки	Концентрация ионов хлора в растворе после промывки, мг/дм ³	Степень удаления хлорида калия, %
1	1598,0	90,4
2	129,4	7,3
3	40,1	2,3

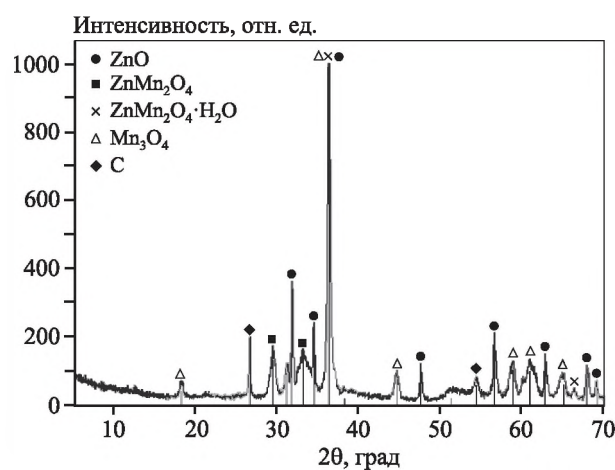


Рис. 2. Дифрактограмма отмытого материала (фракция – 2,5 мм)

Fig. 2. XRD patterns of the washed material (particle size <2.5 mm)

Дальнейшие эксперименты по выщелачиванию материала проводили на отмытом от ионов хлора и калия материале.

Влияние концентрации NaOH на показатели выщелачивания цинка

Определяющее влияние на эффективность растворения соединений цинка оказывала концентрация NaOH. Как видно из рис. 3, повышение C_{NaOH} от 100 до 205 г/дм³ увеличивало извлечение цинка в 2,6 раза. Дальнейший рост C_{NaOH} уже не приводил к столь значительному увеличению извлечения цинка: повышение C_{NaOH} с 205 до 390 г/дм³ позволило повысить α_{Zn} лишь на 3,7 %. Полученные данные свидетельствуют об ограниченной растворимости ZnO в щелочных растворах при низких величинах C_{NaOH} (100 г/дм³). Аналогичную зависимость наблюдали в работах, посвященных переработке солевых [18] и щелочных [12, 23] батарей.

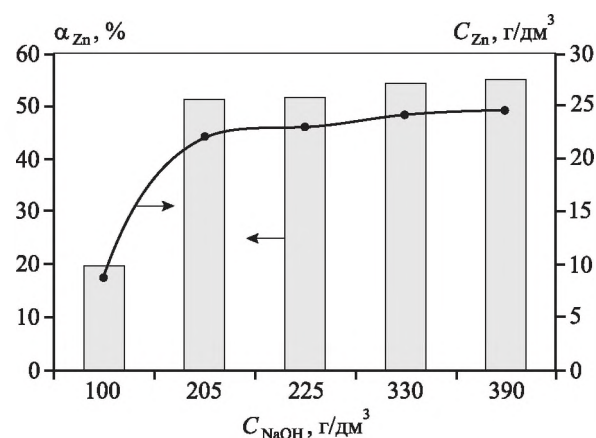


Рис. 3. Влияние концентрации NaOH на извлечение (α_{Zn}) и концентрацию цинка в пульпе (C_{Zn}) при щелочном выщелачивании материала ($\tau = 30$ мин, $t = 65^\circ\text{C}$)

Fig. 3. Effect of NaOH concentration on zinc extraction (α_{Zn}) and concentration in slurry (C_{Zn}) at the alkaline leaching of the material ($\tau = 30$ min, $t = 65^\circ\text{C}$)

Отдельными экспериментами на реактиве ZnO (Ч) нами было установлено, что при $t = 65^\circ\text{C}$ максимальная концентрация цинка в растворе при исходной $C_{\text{NaOH}} = 215$ г/дм³ составляла 29,8 г/дм³ (равновесная $C_{\text{NaOH}} = 185$ г/дм³), а при исходной $C_{\text{NaOH}} = 330$ г/дм³ — соответственно 58,6 г/дм³ (равновесная $C_{\text{NaOH}} = 270$ г/дм³). Данные по растворимости ZnO в щелочных растворах находятся в соответствии с результатами, полученными в работе [28], где показано, что равновесная концентрация цинка составляла 28,09 и 54,2 г/дм³ при равновесных $C_{\text{NaOH}} = 184,9$ и 271,5 г/дм³ (ZnO — 3,0 %, Na₂O — 12,5 % и ZnO — 5,2 %, Na₂O — 16,5 %). Таким образом, показано, что в условиях экспериментов при начальных $C_{\text{NaOH}} = 205\div390$ г/дм³ концентрация предельной растворимости цинка не достигается.

На основании рентгенофазового анализа исходного материала можно судить, что низкое извлечение цинка связано с образованием трудно растворимых в щелочах соединений цинка и марганца: гетеролита и гидрогетеролита. Данные соединения растворимы только в средах на основе сильных кислот. Вероятнее всего, образование данных соединений происходит в процессе эксплуатации химических источников тока. В составе кека после выщелачивания обнаружены гетеролит, гидрогетеролит, графит и оксид марганца (рис. 4).

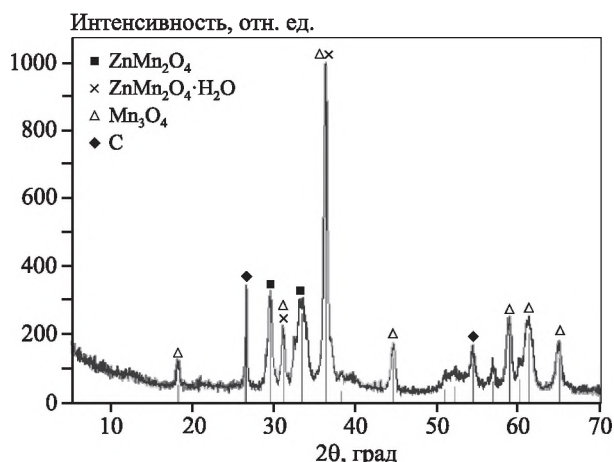
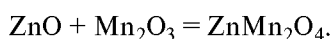
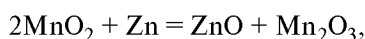
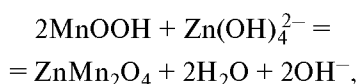


Рис. 4. Дифрактограмма кека после выщелачивания (фракция –2,5 мм)

Fig. 4. XRD pattern of leaching cake (particle size <2.5 mm)

Процесс формирования фазы гетеролита в процессе эксплуатации батарей можно описать следующими реакциями [29, 30]:



Влияние температуры на показатели выщелачивания цинка

Повышение температуры выщелачивания не оказало значительного влияния на извлечение цинка из материала (рис. 5); ее изменение от 30 до

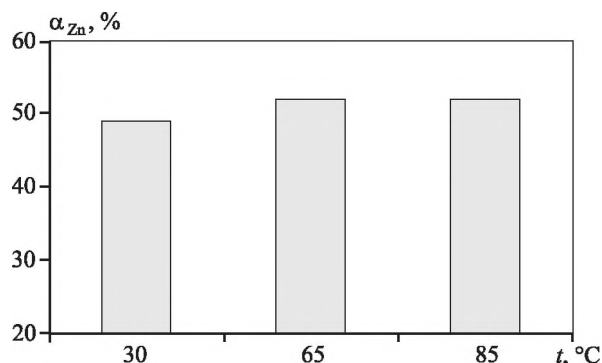


Рис. 5. Влияние температуры на извлечение цинка при щелочном выщелачивании материала (τ = 30 мин, C_{NaOH} = 225 г/дм³)

Fig. 5. Effect of temperature on zinc extraction at the alkaline leaching of the material (τ = 30 min, C_{NaOH} = 225 g/dm³)

85 °C позволило извлечь цинка лишь на 3 % больше. В первую очередь, это связано с тем, что цинк, в основной своей массе, находится в материале в виде оксида, который достаточно быстро растворяется в избытке щелочи, что подтверждается данными работы [23]. Повышение температуры лишь способствует снижению вязкости раствора и уменьшению диффузионных затруднений подвода и/или отвода реагентов.

Влияние исходной концентрации цинка в растворе на показатели выщелачивания

Следующая после выщелачивания материала стадия электроэкстракции цинка, как правило, осуществляется с неполным удалением цинка из раствора ввиду снижения выхода по току при уменьшении концентрации металла в растворе. Например, в работе [31] было показано увеличение расхода электроэнергии с 3,03 до 5,94 кВт·ч/кг, снижение выхода цинка по току с 94,63 до 45,56 % при уменьшении концентрации цинка с 35,82 до 11,49 г/дм³. Поэтому в растворах после электроэкстракции концентрация цинка может составлять 15–30 г/дм³. Данные растворы рационально возвращать на стадию выщелачивания.

Для прогнозирования извлечения цинка на этапе выщелачивания при использовании реальных технологических растворов, которые находятся в цикле выщелачивание—электролиз, были проведены эксперименты по накоплению ионов цинка. В первом цикле навески материала выщелачивали в растворах NaOH (330 и 390 г/дм³), полученные фильтраты направляли на повторное выщелачивание (2-й цикл) свежей порции материала, фильтраты второго цикла возвращали на выщелачивание новой порции материала (3-й цикл).

Как видно из рис. 6, извлечение цинка в первом цикле выщелачивания достигало 53,7 и 55,2 % при исходной концентрации NaOH 330 и 390 г/дм³ соответственно. В последующих циклах извлечение цинка снижалось, по сравнению с первым, что связано с уменьшением C_{NaOH} (300, 256 г/дм³ и 365, 334 г/дм³ во 2-м и 3-м циклах при исходной C_{NaOH} = 330 и 390 г/дм³ соответственно) и достижением концентраций предельной растворимости цинка. Несмотря на различия в концентрации NaOH в растворах, поступающих на второй цикл выщелачивания, извлечение цинка в обоих случаях было сопоставимым и составляло 49 %. Увеличение C_{NaOH} в исходном растворе с 330 до 390 г/дм³ способствовало повышению извлечения цинка

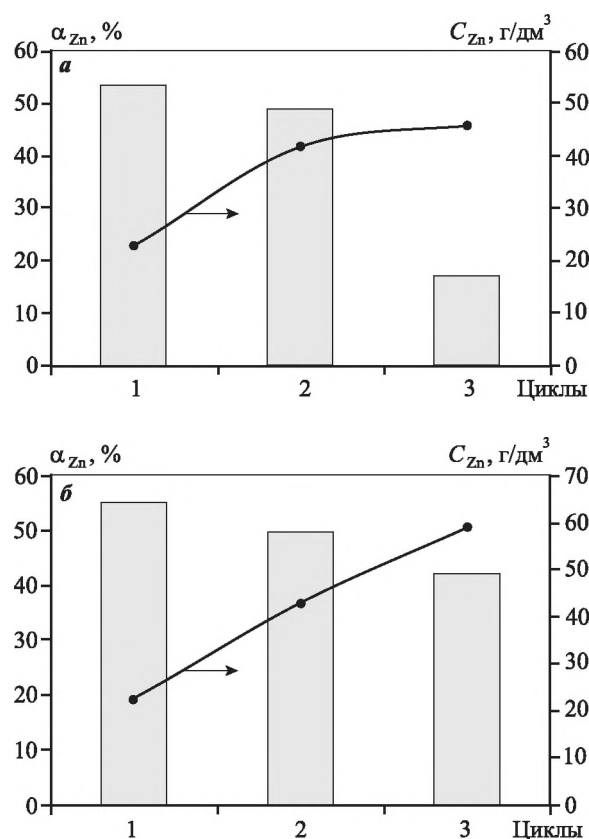


Рис. 6. Результаты 3 циклов выщелачивания материала ($t = 65^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин)

Исходная концентрация NaOH в 1-м цикле – 330 г/дм³ (а) и 390 г/дм³ (б)

Fig. 6. Results of 3 material leaching cycles ($t = 65^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ min)

Initial NaOH concentration in Cycle 1 – 330 g/dm³ (a) and 390 g/dm³ (b)

ка на 25 % в третьем цикле выщелачивания (см. рис. 6). В результате 3 циклов выщелачивания были получены растворы, содержащие 46 и 59 г/дм³ цинка, 250 и 300 г/дм³ NaOH при исходных значениях концентрации NaOH, равных 330 и 390 г/дм³ соответственно.

Переработка измельченных батарей может осуществляться двухстадийным противоточным выщелачиванием для повышения эффективности использования NaOH. В полученном при таком режиме растворе после выщелачивания C_{NaOH} будет находиться в оптимальном диапазоне для электроэкстракции цинка 250–300 г/дм³ [31, 32].

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о неполном извлечении цинка из измельченных

цинк-марганцевых химических источников тока, что связано с образованием гетеролита. Показано, что концентрация NaOH играет определяющую роль при выщелачивании, так как цинк имеет ограниченную растворимость в щелочных растворах.

Установлены оптимальные режимы выщелачивания исследуемого материала при $\tau = 30$ мин и плотности пульпы 200 г/дм³:

- температура 30°C ,
- концентрация NaOH – 390 г/дм³.

Была оценена возможность возврата раствора, содержащего 20–25 г/дм³ цинка, на выщелачивание материала для организации замкнутого цикла по щелочным растворам. Полученные данные свидетельствуют о возможности применения данного приема с некоторым снижением извлечения цинка, что может быть решено организацией двухстадийного противоточного выщелачивания. Растворы, полученные после 3 циклов выщелачивания, содержали 59 г/дм³ цинка и 300 г/дм³ NaOH. Данные растворы могут быть направлены на электроэкстракцию цинка, после которой отработанный электролит может возвращаться на этап выщелачивания.

Исследование выполнено в рамках госзадания РФ по гранту № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017).

Acknowledgments. This research was funded by the government task of the Russian Federation, Grant № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-0017).

Литература/References

1. Чем опасны батарейки. URL: <http://cgon.rospotrebnadzor.ru/content/62/1040/> (дата обращения: 15.10.2021).
What are the dangers of batteries? URL: <http://cgon.rospotrebnadzor.ru/content/62/1040> (accessed: 15.10.2021) (In Russ.).
2. Sadeghi Maryam S., Jesus J., Soares Helena M.V.M. A critical updated review of the hydrometallurgical routes for recycling zinc and manganese from spent zinc-based batteries. *Waste Manag.* 2020. Vol. 113. P. 342–350. DOI: 10.1016/j.wasman.2020.05.049.
3. Работа правительства. URL: <http://government.ru/rugovclassifier/848/main/> (дата обращения: 15.10.2021).
Government work. URL: <http://government.ru/rugovclassifier/848/main/> (accessed: 15.10.2021) (In Russ.).

4. *De Souza Martha C.C., Correa de Oliveira D., Tenorio J.A.* Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. *J. Power Sources*. 2001. Vol. 103. No. 1. P. 120—126. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00850-3.
5. *De Souza Martha C.C., Tenorio J.A.* Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. *J. Power Sources*. 2004. Vol. 136. No. 1. P. 191—196. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.05.019.
6. *Ranjit K.B., Aneek K.K., Sree L.K.* Recovery of manganese and zinc from spent Zn—C cell powder: Experimental design of leaching by sulfuric acid solution containing glucose. *Waste Manag.* 2016. Vol. 51. No. 5. P. 174—181. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.11.002.
7. *Grudinsky P.I., Zinoveev D.V., Dyubanov V.G., Kozlov P.A.* State of the art and prospect for recycling of waelz slag from electric arc furnace dust processing. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2019. Vol. 10. No. 5. P. 1220—1226. DOI: 10.1134/S2075113319050071.
8. *Belardi G., Medici F., Piga L.* Influence of gaseous atmosphere during a thermal process for recovery of manganese and zinc from spent batteries. *J. Power Sources*. 2014. Vol. 248. P. 1290—1298. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.064.
9. *Burri R., Weber A.* The wimmis project. Proceedings of battery recycling. *J. Power Sources*. 1995. Vol. 57. No. 1/2. P. 31—35. DOI: 10.1016/0378-7753(95)02235-X.
10. *Sobianowska-Turek A., Szczepaniak W., Maciejewski P., Gawlik-Kobylińska M.* Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn—MnO₂ and Zn—C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use of oxalic acid. *J. Power Sources*. 2016. Vol. 325. P. 220—228. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.042.
11. *Rácz R., Ilea P.* Electrolytic recovery of Mn₃O₄ and Zn from sulphuric acid leach liquors of spent zinc—carbon—MnO₂ battery powder. *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 139. P. 116—123. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.08.006.
12. *Sadeghi Maryam S., Vanpeteghem Guillaume, Neto Isabel F.F., Soares Helena M.V.M.* Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches. *Waste Manag.* 2017. Vol. 60. P. 696—705. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.12.002.
13. *Senanayake G., Avraamides J., Clegg R.* Sulfur dioxide leaching of spent zinc—carbon-battery scrap. *J. Power Sources*. 2006. Vol. 159. No. 2. P. 1488—1493. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.081.
14. *Cruz-Díaz M.R., Arauz-Torres Y., Caballero F., Lapidus G.T., González I.* Recovery of MnO₂ from a spent alkaline battery leach solution via ozone treatment. *J. Power Sources*. 2015. Vol. 274. P. 839—845. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.121.
15. *Petranikova M., Ebin B., Mikhailova S., Steenari B-M., Ekberg C.* Investigation of the effects of thermal treatment on the leachability of Zn and Mn from discarded alkaline and Zn—C batteries. *J. Cleaner Product.* Vol. 170. P. 1195—1205. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.238.
16. *Andak B., Özduğan E., Tükdü S., Bulutcu A.N.* Recovery of zinc and manganese from spent zinc-carbon and alkaline battery mixtures via selective leaching and crystallization processes. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. Vol. 7. No. 5. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103372.
17. *Demirkıran N., Şenel M.* Dissolution kinetics of metallic zinc obtained from spent zinc-carbon batteries in nitric acid solutions. *Environ. Prog. Sustain. Energy*. 2021. Vol. 40. No. 3. P. 10. DOI: 10.1002/ep.13553.
18. *Shin S.M., Senanayake G., Sohn J.S., Kang J.G., Yang D.H., Kim T.H.* Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide. *Hydrometallurgy*. Vol. 96. No. 4. P. 349—353. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.12.010.
19. *Senanayake G., Shin S-M., Senaputra A., Winn A., Pugaev D., Avraamides J., Sohn J.-S., Kim D.-J.* Comparative leaching of spent zinc-manganese-carbon batteries using sulfur dioxide in ammoniacal and sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 105. No. 1. P. 36—41. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.07.004.
20. *Nogueira C.A., Margarido F.* Selective process of zinc extraction from spent Zn—MnO₂ batteries by ammonium chloride leaching. *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 157. P. 13—21. DOI: 10.1016/j.hydromet.2015.07.004.
21. *Buzatu T., Popescu G., Birloaga I., Simona S.A.* Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes. *Waste Manag.* 2013. Vol. 33. No. 3. P. 699—705. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.10.005.
22. *Baba A.A., Adekola A.F., Bale R.B.* Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc—carbon batteries. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 171. No. 1. P. 838—844. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.068.
23. *Demirkıran N., Özdemir G.D.T.* A kinetic model for dissolution of zinc oxide powder obtained from waste alkaline batteries in sodium hydroxide solutions. *Metall. Mater. Trans. B*. 2019. Vol. 50. No. 1. P. 491—501. DOI: 10.1007/s11663-018-1469-3.
24. *Shin S.M., Kang J.G., Yang D.H., Sohn J.S.* Development of metal recovery process from alkaline manganese batteries in sulfuric acid solutions. *Mater. Trans. Japan Inst. Met.* 2007. Vol. 48. No. 2. P. 244—248. DOI: 10.2320/mater-trans.48.244.

25. Gęga J., Walkowiak W. Leaching of zinc and manganese from used up zinc-carbon batteries using aqueous sulfuric acid solutions. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2011. Vol. 46. P. 155–162.
26. Shin S.M., Kang J.G., Yang D.H., Sohn J.S., Kim T.H. Selective leaching of zinc from spent zinc-carbon battery with ammoniacal ammonium carbonate. *Mater. Trans. Jap. Inst. Met.* 2008. Vol. 49. No. 9. P. 2124–2128. DOI: 10.2320/matertrans.MRA2008164.
27. Shalchian H., Rafsanjani-Abbasi A., Vahdati-Khaki J., Babakhani A. Selective acidic leaching of spent zinc-carbon batteries followed by zinc electrowinning. *Metall. Mater. Trans. B.* 2015. Vol. 46. No. 1. P. 38–47. DOI: 10.1007/s11663-014-0216-7.
28. Chen A., Xu D., Chen X., Zhang W., Liu X. Measurements of zinc oxide solubility in sodium hydroxide solution from 25 to 100 °C. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2012. Vol. 22. No. 6. P. 1513–1516. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61349-6.
29. Gallaway J.W., Menard M., Hertzberg B., Zhong Z., Croft M., Sviridov L.A., Turney D.E., Banerjee S., Steingart D.A., Erdonmez C.K. Hetaerolite profiles in alkaline batteries measured by high energy EDXRD. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 162. No. 1. P. 162–168. DOI: 10.1149/2.0811501JES.
30. Farzana R., Rajarao R., Hassan K., Behera P.R., Sahajwal-la V. Thermal nanosizing: Novel route to synthesize manganese oxide and zinc oxide nanoparticles simultaneously from spent Zn–C battery. *J. Cleaner Product.* 2018. Vol. 196. P. 478–488. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.055.
31. Мамяченков С.В., Якорнов С.А., Анисимова О.С., Козлов П.А., Ивакин Д.А. Исследование влияния технологических параметров на эффективность электролиза цинка из щелочных растворов. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2018. No 6. С. 12–19. DOI: 10.17073/0021-3438-2018-6-12-19.
Mamyachenkov S.V., Yakornov S.A., Anisimova O.S., Kozlov P.A., Ivakin D.A. Research into the influence of process parameters on the efficiency of zinc electrolysis from alkaline solutions. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. No. 1. P. 1–7. DOI: 10.3103/S1067821219010097.
32. Youcai Z., Chenglong Z. Electrowinning of zinc and lead from alkaline solutions. In: *Pollution control and resource reuse for alkaline hydrometallurgy of amphoteric metal hazardous wastes: Handbook of environmental engineering.* Cham: Springer, 2017. P. 171–262.