

А. П. Ранський<sup>1</sup>  
О. А. Гордієнко<sup>1</sup>  
В. А. Іщенко<sup>1</sup>  
М. М. Томчук<sup>1</sup>

## ЛУЖНІ І СОЛЬОВІ ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ. ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТА ЇХ РЕЦИКЛІНГ

<sup>1</sup> Вінницький національний технічний університет

Проведено системний аналіз виробництва, використання та переробки відпрацьованих лужних і сольових джерел струму, який включає ключові економічні, екологічні, технічні/технологічні і соціальні питання цієї важливої проблеми. Показано, що сучасні технології переробки відпрацьованих хімічних джерел струму включають механічне розділення, піро- та гідрометалургійні технології, а також біотехнологічний метод. Механічне розділення, яке зазвичай включає попереднє подрібнення з метою відокремлення металевих компонентів від неметалевих, слугує першою стадією їх рециклінгу. Комбіноване їх застосування дозволяє виділяти/регенерувати значну частину основних металів, використаних для роботи хімічних джерел струму. Проте при цьому утворюються вторинні газові викиди, велика кількість промивних вод і твердих залишків, які також потребують перероблення або знешкодження. Обговорюються переваги та недоліки існуючих технологій, а також можливі шляхи їх удосконалення. Показано, що уніфікація переробки відпрацьованих лужних та сольових хімічних джерел струму може забезпечити ефективну їх утилізацію з використанням автоматизованих, роботизованих ліній, що суттєво підвищить ефективність та безпеку такої технології. В низці наукових робіт досліджено термодеструкцію виділеної пластико-паперової фракції з використанням низькотемпературного піролізу. Показано, що в результаті термічного розкладання означеної суміші утворюється піролізна рідина (68,2 % мас.), пірокарбон (23,1 % мас.) та газова суміш (8,1 % мас.). Системно проаналізовано ефективність використання гідрометалургійної технології під час перероблення відпрацьованих манган-цинкових хімічних джерел струму для відновлення манганового катоду, або для утворення хімічних сполук задовільної якості. Огляд значною мірою вказує на можливі перспективні напрямки дослідження сумісної переробки сольових та лужних хімічних джерел струму.

**Ключові слова:** лужні і сольові манган-цинкові джерела струму; технології переробки; гідрометалургія; мангановий електрод; піроліз; технології захисту довкілля.

### Вступ

Об'єми виробництва сольових і лужних батарей та їх використання в різних промислових галузях і побуті (промислова та побутова електроніка, електромобілі, мережеві системи накопичення енергії тощо) продовжують експоненціально зростати. Проте таке широке їх використання створює складні екологічні проблеми глобального масштабу та потребує розробки ефективних технологій переробки відпрацьованих хімічних джерел струму (ХДС) [1], [2]. При цьому, такі технології переробки повинні дозволяти відновити основні метали (кобальт, нікель, цинк, манган) [3], поліпшити стан довкілля [4] та знизити неконтрольоване використання природних ресурсів. Такий комплексний підхід до діючої на сьогодні інфраструктури збирання, переробки та повторного використання корисних компонентів відпрацьованих ХДС є ключовою складовою ефективного використання циркулярної економіки у цій важливій галузі [5], [6]. Таким чином, впровадження принципів циркулярної економіки забезпечує повторне використання цінних матеріалів у новому циклі виробничої схеми отримання ХДС, зменшує кількість відходів та покращує екологічний стан.

В Україну щорічно ввозять понад 270 млн шт. ХДС [7], значна частка з яких є сольовими та лужними. В перерахунку на масу імпорту первинних елементів живлення становить понад 3,7 тис. т [8]. Відходи таких ХДС є токсичними, тому що до їх складу можуть входити до 10 високотоксич-

них хімічних елементів — Zn, Li, Hg, Pb, Cd, As. Якщо врахувати, що в Україні щорічно викидається майже 100 млн батарейок, то екологічне навантаження на довкілля лише за цією складовою складає 2,5 тис. тонн. В Законі України «Про хімічні джерела струму» [9] зазначено, що «заготівля відпрацьованих хімічних джерел струму здійснюється спеціальними виробництвами з утилізації та спеціальними підприємствами з утилізації безпосередньо або через мережу приймальних пунктів». Для малих ХДС/батарей цей Закон не працює, адже на державному рівні не налагоджена мережа приймальних пунктів і, відповідно, не організована система збирання гальванічних елементів від населення країни. Частково цю функцію зараз виконує громадська організація «ЕкоДніпро» (м. Дніпро), яка за екологічної ініціативи «Батарейки, здавайтеся» створила регіональні філії та понад 1500 приймальних пунктів у всіх областях України. Станом на 2018 р. нею зібрано близько 200 тонн батарейок та укладено договори про партнерство з трьома підприємствами з їх утилізації в Євросоюзі — Redux (Німеччина), Rescupyl (Польща) та Green WEEE (Румунія) [10]. Інші громадські ініціативи включають деякі великі торгівельні мережі та навчальні заклади.

Публікації вітчизняних вчених стосуються, переважно, питань збирання, сортування, токсичності, екологічних ризиків та можливих технічних рішень з переробки малих ХДС [11], [12] або, за відсутності експериментальної частини, носять більше оглядовий характер [13]. При цьому переважна кількість робіт розглядає переробку малих ХДС через їх механічне подрібнення (I стадія) [14], [15] з подальшим використанням електролізу [16], [17] або гідрометалургійного методу [14], [16]—[19]. Кожен з наведених вище методів переробки має свої переваги та недоліки і потребує свого технічного удосконалення. Проте останні дослідження в світі у цій галузі включають також і сучасні біотехнології, використання ультразвуку та інших фізико-хімічних факторів, що покращують технології рециклінгу відпрацьованих ХДС. Аналіз основних сучасних технологій рециклінгу відпрацьованих лужних і сольових ХДС вимагає детального та критичного аналізу, що і стало однією з задач цієї роботи.

### Постановка задачі

Лужні та сольові манган-цинкові хімічні джерела струму, які широко використовуються у різноманітних пристроях, подібні за робочим хімізмом процесу, але мають і свої відмінності. Це насамперед зумовлено експлуатаційними характеристиками (щільність енергії, потужність, термін експлуатації) та доцільністю їх практичного використання у різноманітних приладах. Таким чином, ці два типи ХДС, що є найпоширенішими завдяки доступності вихідної сировини, простій технології виготовлення, низькій кінцевій вартості, зручності використання та задовільним електричним параметрам, не виключають, а лише взаємно доповнюють своє раціональне використання у різноманітних галузях діяльності людини. В роботах [20]—[22] нами досліджено рециклінг сольових батарей AA R6 (Panasonic, Varta) з використанням їх механічного розділення на першій стадії переробки. В продовження цих робіт передбачено дослідження рециклінгу лужних ХДС типу AA LR6, (Panasonic, Duracell) за подібною методологією — роздільним вилученням всіх складових та визначенням можливих галузей їх використання, а також проведення уніфікації процесу переробки цього широкого класу хімічних джерел струму.

*Мета роботи* полягає у системному аналізі та уніфікації перероблення відпрацьованих лужних та сольових ХДС, їхнього негативного впливу на довкілля, визначенню технологічних та екологічно прийнятних шляхів рециклінгу.

### Методологія досліджень

Отримані в роботі [21] результати з механічного розділення сольових ХДС (AA R6 Panasonic, Varta) передбачається узагальнити стосовно можливого рециклінгу лужних ХДС (AA LR6 Panasonic, Duracell) з урахуванням їх фізико-хімічних особливостей. При цьому важливим є уніфікація їх за типорозмірами, масою та іншими характеристиками, поданими в табл. 1.

Розв'язання задач наукових досліджень перероблення лужних та сольових ХДС передбачає їх уніфікацію за типорозмірами (AA, AAA, C, D, табл. 1) та іншими фізико-хімічними характеристиками, що дозволяє у майбутньому замінити механічне розбирання на автоматичне (з використанням промислових роботів) або напівавтоматичне розбирання. Так, в роботі [23] досліджене використання роботизованих систем для механічного розбирання ХДС. Показано, що найкращим варіантом при цьому на сьогодні є співпраця робота (високошвидкісне точне розрізання корпусу) та людини-техніка (швидке сортування компонентів батареї). Така співпраця показала, що при

цьому зменшуються небезпечні ризики (коротке замикання, вибухи) та суттєво скорочується час і покращується ефективність процесу [23], [24].

Таблиця 1

Характеристики деяких лужних та сольових ХДС

Типорозміри	Лужні				Сольові			
	тип батарейки за IEC JIC*	розмір, мм	маса, г	напруга, В	тип батарейки за IEC JIC*	розмір, мм	маса, г	напруга, В
AA	LR6 Panasonic EP	14,5×50,5	22	1,5	R6 Panasonic	14,5×50,5	18	1,5
	LR6 Duracell Turbo	14,5×50,5	24	1,5	R6 Varta	14,5×50,5	16	1,5
AAA	LR03	10,5×44,5	12	1,5	R03	10,5×44,5	12	1,5
C	LR14	26,2×50,0	37	1,5	R14	26,2×50,5	37	1,5
D	LR20	34,2×61,5	66	1,5	R20	34,2×61,5	66	1,5

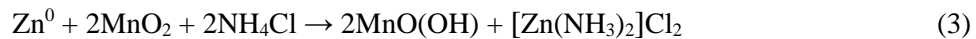
Примітка: \*за номенклатурою IEC — International Electrotechnical Commission; JIC — Joint Industrial Council.

В табл. 1 подані найпоширеніші типорозміри AA, AAA, C, D лужних (LR6, LR03, LR14, R20) та сольових (R6, R03, R14, R20) гальванічних елементів, їхні розміри, масу та початкову напругу у вольтах. Подібність вказаних фізико-хімічних показників свідчить про можливість ефективного використання роботизованих систем на першій стадії їх механічного розділення.

Під час роботи сольового манган-цинкового гальванічного елемента (Leclanche Element) проходять такі напівреакції на аноді (1) та катоді (2)



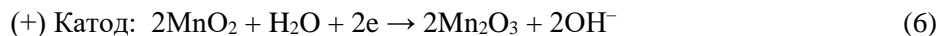
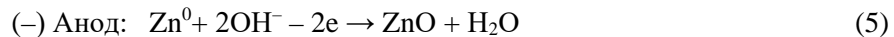
Загальна реакція гальванічного елемента може бути подана так:



Сіль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  виконує роль електроліту та утворює комплексну сіль  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  за реакцією



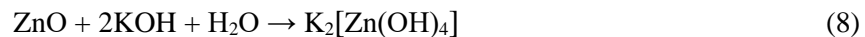
Роботу лужного гальванічного елемента (Alkaline Element) можна подати такими анодними та катодними реакціями:



В загальному вигляді хімічні перетворення лужного гальванічного елемента з використанням  $\text{KOH}$  як електроліту можна подати так:



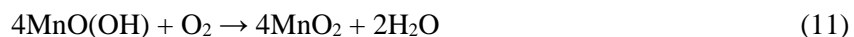
В процесі роботи лужних ХДС можливе також утворення незначної кількості комплексної солі цинку



Тобто, сольові (схема 3) та лужні (схема 7) ХДС працюють/розряджаються за однією електрохімічною схемою



що створює можливості для розробки подібного вилуговування хімічних складових відпрацьованих батарей. До того ж, одним із ключових питань переробки і уніфікації відпрацьованих лужних та сольових ХДС є можливе відновлення та повторне використання катодних систем [24]. Так, в роботі [21] подані дані регенерації відпрацьованого катода/агломерату ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})$ , графіт) сольових ХДС, шляхом його витримання в кварцовому тиглі за температури  $300 \dots 325$  °C протягом 60 хвилин



Проте термічна поведінка відпрацьованого сольового агломерату ( $MnO_2$ ,  $MnO(OH)$ , графіт) і лужних ХДС може бути іншою та потребує додаткових ретельних досліджень.

### Основні технології переробки лужних і солевих ХДС

Наявні технології переробки відпрацьованих хімічних джерел струму можна представити як механічне подрібнення батарей (I етап) з подальшим використанням піро-, гідрометалургійних та біотехнологічних процесів перероблення (II етап) [24], [25]. Серед найпоширеніших методів сучасної

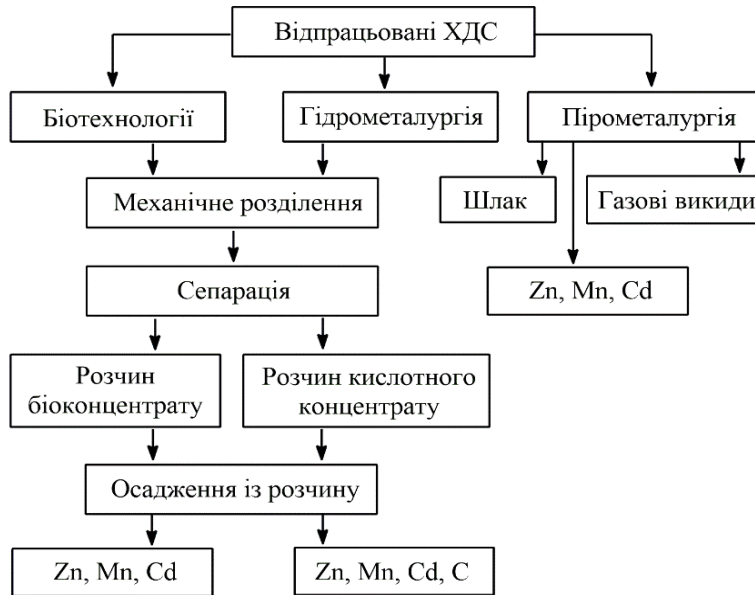


Рис. 1. Основні технології переробки відпрацьованих хімічних джерел струму

стадій може включати додатково 2–3 технологічні операції, через що цей метод є енергетично та матеріально затратним. Однак, для перероблення відходів електричного та електронного обладнання (WEEE) цей метод дуже важливий, дозволяє отримати легкі шредерні фракції (SLE) та виділити цілу низку металів, їхніх оксидів, зокрема і благородних [27]. Такі SLE-фракції, які через свою неоднорідність (Cu, Mg, Na, Ni, Co, Ti, Pb, Ba, Sr, Zr, Sn, Au, Ag) та фізико-хімічні властивості не мали досліджених методів переробки, досліджено за використання періодичного та безперервного методу піролізу в інтервалі температур 600...850 °C. В кінці процесу виділено 50 % твердої маси, що складалася з ключових металів, включаючи Cu, Zn, Pb, Au, Ag, тоді як концентрація токсичних Cl і Br знизилась, відповідно, до 45 та 73 % мас. Автори роботи [27] рекомендували промислове використання SLE-фракції у металургійній промисловості.

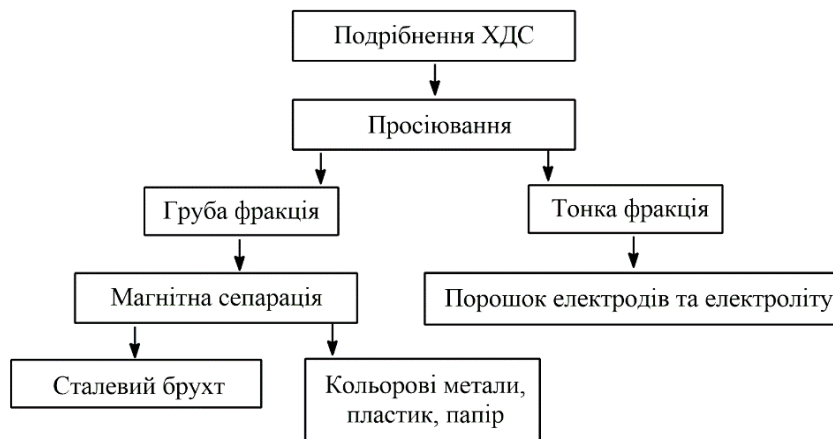


Рис. 2. Основні стадії переробки відпрацьованих хімічних джерел струму механічним розділенням

*Пірометалургійна переробка* відходів ХДС включає їх термічну обробку (розплавлення металів або переведення їх у газоподібний стан; спалювання та розкладання органічних сполук; термічну

десорбцію електролітів), зазвичай за температури 500...800 °С [25], [28]. Витримування складових відпрацьованих ХДС за температури 500...800 °С видаляє вологість ( $H_2O$ ) та може окиснювати сполуки металів до відповідних оксидів, або розкласти  $MnO_2$  з утворенням  $Mn_2O_3$  і кисню. Пряма плавка вище 1000 °С відокремлює Zn і Mn від шламу, але при цьому включає суттєві втрати цинку [29]. Важливо, що термічна десорбція, наприклад, електролітів може вибірково відновлювати та випаровувати високотоксичну ртуть уже за температури 300...500 °С, тобто незначного їх нагрівання [25]. В роботі [26] подано результати комбінованого методу переробки відпрацьованих ХДС: механічного розділення батарей та піролізного методу (500...800 °С), які забезпечують 87 % повторного використання вилучених металів.

*Гідрометалургійні процеси* — це хімічна взаємодія металів відпрацьованих ХДС (кислотне та лужне вилуговування) у водних розчинах з подальшим їх розділенням (осадження, екстракція) та очищенням (кристалізація, електроліз) [23]. Особливістю цієї технології є селективна хімічна взаємодія металів під час їх виділення з різних типів відпрацьованих ХДС. Такі хімічні перетворення/процеси можуть бути складними, багатостадійними та створювати при цьому значні проблеми утворення великої кількості стічних вод [30], [35]. При цьому вилуговування, як основний процес гідрометалургійної переробки, включає [30]:

- кислотне вилуговування, найчастіше використовують  $H_2SO_4$ . Частково розчиняє оксиди Zn і Mn, що дозволяє вилучити понад 86 % Zn і 13...40 % Mn;
- лужне вилуговування, найчастіше використовують NaOH. Вилучення Zn становить 38...83 %, а Mn < 1 %, що вказує на високу селективність процесу;
- комплексоутворювальне вилуговування, використовують аміакатні ліганди для утворення розчинних комплексів Zn, що забезпечує селективне його вилучення до 83 % в м'яких умовах;
- відновне кислотне вилуговування з використанням глюкози. Досягається вилучення 100 % Zn і 98 % Mn.

Так, в роботі [34] досліджено виділення Zn, Mn із відпрацьованих батарей гідрометалургійним методом (рис. 3). Перша стадія переробки включає механічне розділення (подрібнення, просіювання) з отриманням тонкої фракції (Fe, Zn, Mn) та скрапу (чорні метали, пластик, папір). Вилуговування тонкої фракції проводили 0,5M розчином  $H_2SO_4$ , а розділення Zn і Mn екстракцією кислотного фільтрату з використанням ДЕНРА/Д2ЕГФК, ді(2-етилгексил)фосфату, як активного та селективного екстрагента металів. Виділення Zn проводили відгонкою ДЕНРА з подальшим його електролізом із відповідних електрохімічних розчинів. Цей метод дозволяє вилучити 100 % Zn та 80 % Mn. Переробка грубої фракції (скрапу) та інших сполук Fe в цій роботі детально не розглядалися.



Рис. 3. Загальна схема гідрометалургійного рециклінгу відпрацьованих Zn –  $MnO_2$  хімічних джерел струму

В роботі [35] досліджено гідрометалургійне виділення K, Zn, Mn з відпрацьованих лужних батарей після їх подрібнення та вилуговування чорної маси (суміш анода, катода і електроліту) з

розміром частинок  $< 1$  мм. Стадії процесу вилугування показана на рис. 4, а вміст металів в отриманих твердих фракціях (ТФ-I–ТФ-III) та розчинах — в табл. 2. Вилугування проводили у три стадії. При цьому вилугуванням із нейтрального розчину ( $\text{H}_2\text{O}$ , I стадія) виділено  $76,8 \pm 3,4$  % мас калію; вилугуванням із кислотного розчину ( $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ , II стадія) виділено  $90,9 \pm 0,1$  % мас. цинку і  $0,4$  % мас. мангану, а вилугуванням із кислотного-відновлювального розчину ( $2\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,8\text{M H}_2\text{O}_2$ , III стадія) виділено  $8,7 \pm 0,1$  % мас. цинку і до  $49,4 \pm 0,2$  % мас. мангану.

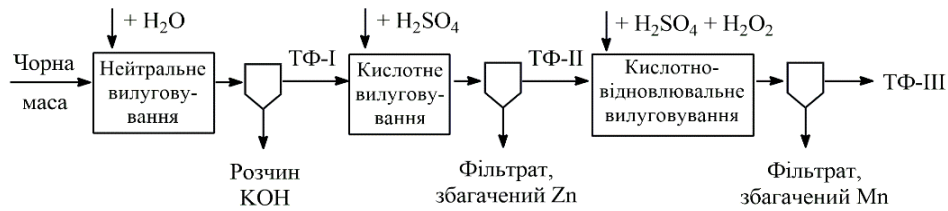


Рис. 4. Загальна схема виділення К, Zn, Mn із відпрацьованих лужних хімічних джерел струму гідрометалургійним методом

Таблиця 2

Вміст металів у твердих та рідких фазах на різних стадіях процесу [35]

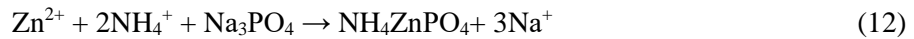
Компоненти	Маса металів, г						
	чорна маса	нейтральне вилугування		кислотне вилугування		кисотно-відновлювальне вилугування	
		ТФ-I	розчин КОН	ТФ-II	фільтрат, збагачений Zn	ТФ-III	фільтрат, збагачений Mn
Калій К	45,5	9,1	36,4	1,4	7,7	0,6	0,8
Цинк Zn	240,9	240,9	—	21,7	219,2	4,8	16,9
Манган Mn	327,2	327,2	—	209,4	117,8	13,1	196,3

В роботі [21] досліджено гідрометалургійне вилучення Zn,  $\text{MnO}_2$  та електроліту  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  вилугуванням всіх складових окрім металів (металевий корпус, контакти, цинковий анод) розчином  $\text{HCl} \sim 0,3\text{M}$ . ХДС ААР6 (Panasonic, Varta) підлягали послідовному механічному розділенню на I стадії їх переробки, що дозволило отримати не суміш всіх складових відпрацьованих батарей (суміш грубої і тонкої фракції шредерного подрібнення), а окремі фракції всіх складових. Таке розділення на I стадії визначило подальший їх рециклінг, загальна схема якого показана на рис. 5.



Рис. 5. Загальна схема комплексної переробки відпрацьованих  $\text{MnO}_2$  – Zn хімічних джерел струму: 1 стадія — механічне розділення; 2 стадія — відмивання електролізу  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2 + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ ; 3 стадія — отримання подвійної солі  $\text{NH}_4\text{ZnPO}_4$ ; 4 стадія — регенерація  $\text{Mn}(\text{O})\text{OH}$ ; 5 стадія — піроліз без доступу кисню повітря

Так, вилуговування на II-й стадії дозволило отримати водний розчин з максимальним вмістом  $Zn^{2+}$  і  $NH_4^+$ -іонів, які з додаванням еквівалентної кількості натрій ортофосфату утворювали нерозчинну у воді сіль



Регенерацію марганцевого аноду  $MnO(OH)$  проводили витриманням його у кварцовому тиглі за температури  $300...325\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 60 хвилин за реакцією (11), а відокремлену пластикоплаперову фракцію переробляли низькотемпературним піролізом ( $300...410\text{ }^\circ\text{C}$ ) з отриманням піролізної рідини 67 %, пірокарбону 23 % та газової суміші 8 % за масою [20]. Металевий брухт автори [21] рекомендували використовувати в металургійній (стальний корпус, контакти) та електротехнічній (цинковий анод) галузях промисловості.

*Біотехнологічні методи* переробки ХДС ґрунтуються на використанні мікроорганізмів/бактерій *Aspergillus pergillus ferrooxidous* [36], або грибів *Aspergillus viger* [37] для вибіркового біовилуговування металів. На сьогодні можна лише стверджувати, що вони є найчистішими екологічно та найменш матеріально затратними з тих, що використовуються. Але не зважаючи на це, вони є найменш вивченими та потребують додаткових системних досліджень.

### Висновки

1. Наведений аналіз виробництва, використання і переробки лужних та сольових ХДС вказує на цілу низку ключових питань, вирішення яких може поліпшити економічні, технічні/технологічні, соціальні та екологічні фактори цієї глобальної проблеми.

Економічні фактори визначаються високими авансовими капітальними витратами на будівництво заводів ( $\sim \$100...150$  млн на промислову одиницю) з подальшою ефективною та комерційно вигідною переробкою відпрацьованих ХДС. Високі економічні витрати також пов'язані з використанням нових технологій та нового нестандартного обладнання, енергетичних та матеріальних (хімічні реактиви, селективні екстрагенти) витрат, а також утриманням кваліфікованого інженерно-технічного персоналу.

Технічні/технологічні фактори пов'язані, насамперед, з підвищенням економічної ефективності та екологічності наявних методів механічного подрібнення, металургійного, гідрометалургійного і біотехнологічного методів переробки ХДС, а також розробкою принципово нових методів їх переробки.

Соціальні фактори з переходом від неефективного, ресурсно- та енергетично затратного ланцюга лінійної економіки: «видобули – виробили/ХДС – використали ХДС – викинули» до інтегрованих замкнутих циклів циркулярної економіки: «виробили/ХДС – використали ХДС – переробили/ХДС – виробили/ХДС або використали в інших галузях». Це також передбачає створення ефективної інфраструктури збору відпрацьованих ХДС та його стимулювання на державному рівні.

Екологічні фактори визначаються забрудненням повітря за використання пірометалургійних та інших термічних методів, а також викидів токсичного пилу у разі механічного подрібнення ХДС; утворенням великої кількості кислих та лужних стічних вод, насичених металами, за використання гідрометалургійного методу; утворенням твердих відходів: шлаків, фільтраційних осадів та інших твердих залишків. Таким чином, всі наявні технології переробки ХДС повинні передбачати утилізацію або знешкодження газоподібних, рідин та твердих залишків, що при цьому утворюються.

2. Переробка відпрацьованих ХДС наразі здійснюється з використанням їх механічного подрібнення, піро- та гідрометалургійних технологій. Значно менше використовується піролізна переробка, тоді як біотехнології переробки ХДС знаходяться на стадії лабораторних досліджень.

3. Проведено системний аналіз переробки лужних та сольових ХДС. Узагальнення однакових або подібних фізико-хімічних характеристик дозволяє:

- запропонувати використання автоматизованих, роботизованих ліній переробки ХДС (розрізання, повне або часткове сортування), що суттєво підвищує ефективність та безпеку цього процесу;
- ефективно переробляти відпрацьовані електроліти з використанням кислотного або лужного вилуговування;
- регенерувати окремо виділені катодні системи;
- методом низькотемпературного піролізу ефективно утилізувати пластикоплаперові залишки відпрацьованих хімічних джерел струму.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Z. Šimić, D. Topić, G. Knežević, and D. Pelin, "Battery energy storage technologies overview," *International Journal of Electrical and Computer Engineering Systems*, vol. 12, no. 1, pp. 53-65, 2021. <https://doi.org/10.32985/ijeces.12.1.6>.
- [2] M. Morris, and S. Tosunoglu, "Comparison of rechargeable battery technologies," *ASME Early Career Technical Journal*, vol. 11, pp. 148-155, 2012.
- [3] X. Ma, L. Azhari, and Y. Wang, "Li-ion battery recycling challenges," *Chem*, vol. 7, no. 11, pp. 2843-2847, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.09.013>.
- [4] W. Mrozik, M. A. Rajaeifar, O. Heidrich, and P. Christensen, "Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries," *Energy & Environmental Science*, no. 14, pp. 6099-6121, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1EE00691F>.
- [5] O. Velázquez-Martínez, J. Valio, A. Santasalo-Aarnio, M. Reuter, and R. Serna-Guerrero, "A critical review of lithium-ion battery recycling processes from a circular economy perspective," *Batteries*, vol. 5, no. 4, 2019. <https://doi.org/10.3390/batteries5040068>.
- [6] J. Neumann, et al., "Recycling of lithium-ion batteries – Current state of the art, circular economy, and next generation recycling," *Advanced Energy Materials*, vol. 12, no. 17, pp. 2102917, 2022. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102917>.
- [7] О. М. Шуміло, Г. П. Виговська, О. М. Цигульова, Л. І. Повякель та С. В. Сноз, *Вирішення проблеми електронних відходів: європейські підходи до української проблеми*. Київ, Україна: ФОП «Клименко», 2013.
- [8] Державна митна служба України. *Статистичний експорт та імпорт товарів. Сукупний обсяг імпорту та експорту у розрізі товарних позицій за кодами УКТЗЕД*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://customs.gov.ua/statistika-ta-reiestri>.
- [9] Закон України «Про хімічні джерела струму» (Відомості Верховної Ради України (ВВР), 2006, № 33, ст. 279). [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/3503-15#Text>.
- [10] В. М. Кропивний, О. В. Медведева, А. В. Кропивна, та О. В. Кузик, *Утилізація та рекуперація відходів*, навч. посіб. Кропивницький, Україна: ЦНТУ, Електронне видання, 2020.
- [11] І. П. Мерцало, Р. Л. Буклів, та Г. В. Кондзьола, «Вилучення іонів цинку та мангану з відпрацьованих джерел електричного струму» на *Актуальні задачі сучасних технологій, III Міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та студентів*, Тернопіль, 2014, с. 333.
- [12] В. Т. Яворський, Г. І. Зогуля, та Р. Л. Буклів, «Утилізація цінних компонентів із відпрацьованих малих джерел електричного струму», *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*, № 787, с. 117-121, 2014.
- [13] А. Л. Симонов, та В. А. Діамант, «Технологія рециклізації активних матеріалів цинк-марганцевих джерел струму», *Український хімічний журнал*, т. 87, № 4, с. 128-136, 2021. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.04.2021.128-136>.
- [14] R. G. Silva, C. N. Silva, and J. C. Afonso, "Recovery of manganese and zinc from spent Zn – C and alkaline batteries in acidic medium," *Oxit. Nova*, vol. 33, no. 9, pp. 1957-1961, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000900024>.
- [15] E. S. Sverdel, A. I. Mihailichenko, and G. A. Jagodin, "Kompleksnaja pererabotka othodov suhikh gal'vanicheskikh jelementov," *Uspehi v himii i himicheskoi tehnologii*, vol. 21, no. 9, pp. 13-16, 2007.
- [16] F. Ferella, et al., "Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching systems," *Acta Metallurgica Slovaca*, no. 12, pp. 95-104, 2006.
- [17] F. Ferella, I. Michelis, and F. Vegliò, "Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 183, no. 2, pp. 805-811, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.043>.
- [18] F. Ferella, I. Michelis, F. Beolchini, V. Innocenzi, and F. Vegliò, "Extraction of Zinc and Manganese from Alkaline and Zinc-Carbon Spent Batteries by Citric-Sulphuric Acid Solution," *International Journal of Chemical Engineering*, no. 8, pp. 1-13, 2008. <https://doi.org/10.1155/2010/659434>.
- [19] W. Chen, C. Liao, and K. Lin, "Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route," *Energy Procedia*, vol. 107, pp. 167-174, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.162>.
- [20] A. Ranskiy, et al., "Pyrolysis Processing of Polymer Waste Components of Electronic Products," *Chemistry and Chemical Technology*, vol. 18, no. 1, pp. 103-108, 2024. <https://doi.org/10.23939/chcht18.01.108>.
- [21] A. Ranskiy, O. Gordienko, and V. Ishchenko, "Waste Zinc-Carbon Battery Recycling: Focus on Total Material Recovery," *Recycling*, vol. 9, no. 5, pp. 83-93, 2024. <https://doi.org/10.3390/recycling9050083>.
- [22] А. Ранський, В. Іщенко, О. Гордієнко, В. Петрук, Т. Тітов Т., і О. Мішук, «Спосіб утилізації відпрацьованих солов'ячих хімічних джерел струму метан-цинкової системи», *Патент України № 157771*, 20.11.2024.
- [23] I. Kay, S. Farhad, A. Mahajan, R. Esmaeeli, and S. R. Hashemi, "Robotic disassembly of electric vehicles' battery modules for recycling," *Energies*, vol. 15, no. 13, pp. 4856, 2022. <https://doi.org/10.3390/en15134856>.
- [24] L. Toro, et al., "A systematic review of battery recycling technologies: Advances, challenges, and future prospects," *Energies*, vol. 16, no. 18, pp. 6571, 2023. <https://doi.org/10.3390/en16186571>.
- [25] E. Sayilgan, et al., "A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 97, no. 3-4, pp. 158-166, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.008>.
- [26] P. Gasper, et al., "Economic feasibility of a mechanical separation process for recycling alkaline batteries," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 16, no. 4, pp. 297-304, 2013.
- [27] F. Diaz, D. Latacz, and B. Friedrich, "Enabling the recycling of metals from the shredder light fraction derived from waste of electrical and electronic equipment via continuous pyrolysis process," *Waste Management*, vol. 172, pp. 335-346, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.11.001>.
- [28] A. Hodžić, et al. "A metalloprotease secreted by an environmentally acquired gut bacterium hinders *Borrelia afzelii* colonization in *Ixodes Ricinus*," *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, vol. 14, pp. 1476266, 2024. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2024.1476266>.
- [29] X. Hu, A. Robles, T. Vikström, P. Väänänen, M. Zackrisson, and G. Ye, "A novel process on the recovery of zinc and manganese from spent alkaline and zinc-carbon batteries," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 411, pp. 124928, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124928>.
- [30] S. M. Sadeghi, J. Jesus, and H. M. V. M. Soares, "A critical updated review of the hydrometallurgical routes for recycling zinc and manganese from spent zinc-based batteries," *Waste Management*, vol. 113, pp. 342-350, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.049>.
- [31] D. da S. Leite, P. L. G. Carvalho, L. R. de Lemos, A. B. Mageste, and G. D. Rodrigues, "Hydrometallurgical recovery of Zn(II) and Mn(II) from alkaline batteries waste employing aqueous two-phase system," *Separation and Purification Technology*, vol. 210, pp. 327-334, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.038>.
- [32] L.-H. Tran, K. Tanong, A. D. Jabir, G. Mercier, and J.-F. Blais, "Hydrometallurgical process and economic evaluation for recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries," *Metals*, vol. 10, no. 9, pp. 1175, 2020. <https://doi.org/10.3390/met10091175>.



- [33] W.-Sh. Chen, Ch.-T. Liao, and K.-Y. Lin, "Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route," *Energy Procedia*, vol. 107, pp. 167-174, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.162> .
- [34] M. B. J. G. Freitas, V. C. Pegoretti, and M. K. Pietre, "Recycling manganese from spent Zn–MnO<sub>2</sub> primary batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 164, no. 2, pp. 947-952, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.050> .
- [35] N. M. García, B. D. Cano, J. L. Valverde, M. Heitz, and A. A. Ramirez, "Extraction and separation of potassium, zinc and manganese issued from spent alkaline batteries by a three-unit hydrometallurgical process," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 99, no. 7, pp. 1553-1563, 2024. <https://doi.org/10.1002/jctb.7649> .
- [36] F. Moosakazemi, S. Ghassa, M. Jafari, and s. C. Chelgani, "Bioleaching for recovery of metals from spent batteries – A review," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 44, no. 7, pp. 511-521, 2023. <https://doi.org/10.1080/08827508.2022.2095376> .
- [37] B. K. Biswal, and R. Balasubramanian, "Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using microbial for bioleaching: a review," *Frontiers in Microbiology*, vol. 14, pp. 1197081, 2023. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1197081> .

Рекомендована кафедрою екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 11.04.2025

**Ранський Анатолій Петрович** — д-р. хім. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: ranskiy@gmail.com ;

**Гордієнко Ольга Анатоліївна** — канд. тех. наук, доцент, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: olha.hordienko@gmail.com ;

**Іщенко Віталій Анатолійович** — канд. тех. наук, доцент, завідувач кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: ischenko.v.a@vntu.edu.ua ;

**Томчук Михайло Миколайович** — студент факультету будівництва, цивільної та екологічної інженерії. Вінницький національний технічний університет, Вінниця

**A. P. Ranskiy<sup>1</sup>**  
**O. A. Gordienko<sup>1</sup>**  
**V. A. Ishchenko<sup>1</sup>**  
**M. M. Tomchuk<sup>1</sup>**

## Alkaline and Zinc-Carbon Batteries. Comparative Analysis and their Recycling

<sup>1</sup>Vinnitsia National Technical University

*The production, use and recycling of spent alkaline and zinc-carbon batteries has been systematically analyzed, including key economic, environmental, technical/technological and social issues. It is shown that modern technologies for waste battery recycling include mechanical separation, pyro- and hydrometallurgical technologies, as well as a biotechnological method. Mechanical separation is the first stage of battery recycling, which usually includes preliminary grinding to separate metallic components from non-metallic. Their joint use allows for the isolation/regeneration of a significant share of the basic metals used in the battery operation. However, this process generates secondary gas emissions, a large amount of wastewater and solid residues, which also require processing or disposal. The advantages/disadvantages of existing technologies and possible ways of their improving are discussed. It is shown that the unification of spent alkaline and zinc-carbon batteries processing can ensure their effective recycling due to the use of automated, robotic lines, which will significantly increase the efficiency and safety of such technology. Thermal destruction of the plastic-paper fraction extracted from battery using low-temperature pyrolysis has been studied in many research. As a result of thermal decomposition of the plastic-paper mixture, pyrolysis liquid (68.2 wt.%), pyrocarbon (23.1 wt.%) and gas mixture (8.1 wt.%) are generated. The effectiveness of hydrometallurgical technology in the processing of spent zinc-carbon batteries is analyzed. It provides the manganese cathode regeneration or generation of chemical compounds of satisfactory quality. The review largely indicates possible promising areas of research into the joint processing of alkaline and zinc-carbon batteries.*

**Keywords:** alkaline and zinc-carbon batteries, recycling technology, hydrometallurgy, manganese electrode, pyrolysis, environmental protection technologies.

**Ranskiy Anatoliy P.** — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: ranskiy@gmail.com ;

**Gordienko Olga A.** — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: olha.hordienko@gmail.com ;

**Ishchenko Vitalii A.** — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor, Head of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: ischenko.v.a@vntu.edu.ua ;

**Tomchuk Mykhailo M.** — Student of the Department of Civil Engineering, Civil and Ecological Engineering