**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**Інститут (факультет ) Навчально-науковий інститут харчових технологій**

**Кафедра технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів**

| | |
|---|---|
| **«До захисту в ЕК»** | **«До захисту допущено»** |
| Директор інституту ННІХТ | Завідувач кафедри ТЖХТ |
| _____ Оксана КОЧУБЕЙ-ЛИТВИНЕНКО | _____ _Тамара НОСЕНКО_ |
| (підпис) ( Ім'я, ПРІЗВИЩЕ) | (підпис) ( Ім'я, ПРІЗВИЩЕ) |
| «___» лютого 2024р. | «___» лютого 2024 р. |

# КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
# НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА

зі спеціальності__161 Хімічні технології та інженерія_____
(код та назва спеціальності)

освітньо-професійної програми Хімічні технології харчових добавок та косметичних засобів

на тему: Розробка способу утилізації відпрацьованих сольових батарейок

Виконав: здобувач(ка)__2_ курсу, групи__ЗХТ-2-1М__

__СЕМЕНОВ Павло Юрійович_____ _____
(ПРІЗВИЩЕ, Ім'я, по батькові повністю) (підпис)

Керівник __ФЕСИЧ Ігор Володимирович_____ _____
(ПРІЗВИЩЕ , ім'я та по батькові повністю) (підпис)

Консультанти _____ _____
(підпис) (ім'я ПРІЗВИЩЕ)

_____ _____
(підпис) (ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Рецензент _____ _Діна НАУМОВА_____
(підпис) (ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Я як здобувач(ка) Національного університету харчових технологій розумію і підтримую політику університету з академічної доброчесності. Я не надавав(-ла) і не одержував(-ла) недозволеної допомоги під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Здобувач(ка)_____
(підпис)

Київ – 2024 р.

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Інститут _Навчально-науковий інститут харчових технологій____
Кафедра технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів
Освітній ступінь__**магістр**_____
**Спеціальність____161 Хімічні технології та інженерія_____**
**(код і назва)**
**Освітньо-професійна програма ___Хімічні технології харчових добавок та косметичних засобів**
**(назва)**

**ЗАТВЕРДЖУЮ**
**Завідувач кафедри ТЖХТ_____**

**_____Тамара НОСЕНКО_**
**“ 06 ” листопада_____2023 року**

# З А В Д А Н Н Я

## НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

**_____Семенова Павла Юрійовича_____**
(прізвище, ім’я, по батькові)

1. Тема роботи __**Розробка способу утилізації відпрацьованих сольових батарейок**_____
_____
_____
керівник роботи_Фесич Ігор Володимирович, к.х.н., доц._____,
( прізвище, ім’я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом закладу вищої освіти від 06.11. 2023 року № № 907-кс
2. Строк подання здобувачем роботи_____01.02.2024_____
3. Вихідні дані до роботи: _синтез шпінелі складу $ZnMn_2O_4$ продуктивністю до 234 кг за цикл._____
_____
4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) _Вступ, аналітичний огляд науково-технічної літератури, об’єкти та методи досліджень, експериментальна частина, технологічна частина, розрахунок економічної ефективності, охорона навколишнього середовища, охорона праці, висновки, список використаної літератури_____
5. Перелік графічного матеріалу
__Лист 1. Принципова-технологічна схема, формат аркушу А1_____
__Лист 2. Апаратурно-технологічна схема, формат аркушу А1_____

6. Консультанти розділів роботи

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|---|---|---|---|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| | | | |
| | | | |

7. Дата видачі завдання 06.11.2023

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № | Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи | Строк виконання етапів роботи | Примітка |
|---|---|---|---|
| 1 | ВСТУП | 06.11.2023 | |
| 2 | РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ | 06.11.2023-09.11.2023 | |
| 3 | РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ | 10.11.2023-17.11.2023 | |
| 4 | РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА | 18.11.2023-29.11.2023 | |
| 5 | РОЗДІЛ 4 ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА | 30.11.2023-07.12.2023 | |
| 6 | РОЗДІЛ 5 РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ | 08.12.2023-15.12.2023 | |
| 7 | РОЗДІЛ 6 ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА | 16.12.2023-21.12.2023 | |
| 8 | РОЗДІЛ 7. ОХОРОНА ПРАЦІ | 22.12.2023-29.12.2023 | |
| 9 | ВИСНОВКИ | 30.12.2023-05.01.2024 | |
| 10 | СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ | 06.11.2023-07.01.2024 | |
| 11 | ГРАФІЧНИЙ МАТЕРІАЛ. ПРИНЦИПОВА-ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА | 10.11.2023-18.11.2023 | |
| 12 | ГРАФІЧНИЙ МАТЕРІАЛ. АПАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА | 10.11.2023-09.01.2024 | |
| 13 | ГРАФІЧНИЙ МАТЕРІАЛ. ТЕХНІЧНИЙ ПРЕКТ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВІДДІЛЕНЬ З КОМПАНОВКОЮ ОБЛАДНАННЯ | 10.11.2023-10.01.2024 | |
| 14 | ПЕРЕДЗАХИСТ, ПЕРЕВІРКА НА АКАДЕМПЛАГІАТ, РЕЦЕНЗУВАННЯ КР | 21.01.2024-31.01.2024 | |

**Здобувач** _____ Павло СЕМЕНОВ
(підпис) (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

**Керівник роботи** _____ Ігор ФЕСИЧ
( підпис ) (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

# РЕФЕРАТ

**Семенов П.Ю. Розробка способу утилізації відпрацьованих сольових батарейок**

Пояснювальна записка: 92 С., 26 рис., 15 табл., 34 літературні джерела.
Графічний матеріал: 2 креслення формату А-1.


У першому розділі проаналізовано види малих джерел електричного струму та можливості їх переробки для вилучення цінних компонентів.

В другому розділі описано матеріали і методи дослідження. Для інструментального аналізу вмісту батарейки обрано рентгено-флуоресцентний аналіз, високотемпературну та низькотемпературну рентгенографію, коливальну спектроскопію, ІЧ спектроскопію комбінаційного розсіювання, ядерний гамма-резонанс, термічний аналіз.

В третьому розділі встановлено якісний вміст відпрацьованої сольової батарейки, проаналізовано доцільність їх збору і переробки. Запропоновано переробляти одержаний цинк аноду і двоокис марганцю катоду шляхом синтезу з них мінералу класу шпінелей хімічної формули $ZnMn_2O_4$.

В четвертому розділі обгрунтовано технологію виробництва шпінелі з Zn та $MnO_2$, складено принципову та апаратурно-технологічну схему з наведенням технологічних потоків та специфікацією обладнання. Розраховано потреби в сировині та вихід готового продукту, враховано втрати на кожній стадії виробництва.

В п’ятому розділі розраховано собівартість виробництва 1 кг шпінелі становить 303,12 грн. В шостому розділі описано заходи охорони навколишнього середовища, в сьомому розділі – заходи охорони праці на виробництві.



КЛЮЧОВІ СЛОВА: ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ, СОЛЬОВІ БАТАРЕЙКИ, УТИЛІЗАЦІЯ, КАТОДНИЙ МАТЕРІАЛ, ШПІНЕЛЬ

# ABSTRACT

Semenov P.Yu. Development of a method of disposal of spent salt batteries

Explanatory note: 92 pages, 26 figures, 15 tables, 34 literary sources.
Graphic material: 2 drawings of A-1 format.

The first chapter analyzes the types of small sources of electric current and the possibilities of their processing to extract valuable components.

The second chapter describes the research materials and methods. X-ray fluorescence analysis, high-temperature and low-temperature radiography, vibrational spectroscopy, IR Raman spectroscopy, nuclear gamma resonance, and thermal analysis were chosen for the instrumental analysis of the battery contents.

In the third section, the qualitative content of used salt batteries is established, the expediency of their collection and processing is analyzed. It is proposed to process the obtained zinc anode and manganese dioxide cathode by synthesizing from them a mineral of the spinel class with the chemical formula $ZnMn_2O_4$.

In the fourth chapter, the technology of spinel production from Zn and MnO2 is substantiated, the principle and equipment-technological scheme is drawn up with the introduction of technological flows and equipment specification. Raw material needs and finished product benefits are calculated, losses at each stage of production are taken into account.

In the fifth section, the production cost of 1 kg of spinel is calculated to be UAH 303.12. The sixth chapter describes environmental protection measures, the seventh chapter describes labor protection measures at work. The fifth chapter calculates the production cost of 1 kg of spinel is UAH 303.12. Environmental protection measures are described in the sixth chapter, and labor protection measures in the seventh chapter are described.



KEY WORDS: CHEMICAL SOURCES OF CURRENT, SALT BATTERIES, DISPOSAL, CATHODE MATERIAL, SPINEL

**ЗМІСТ**

ВСТУП……..…..7
РОЗДІЛ І АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ
1.1 Загальна характеристика хімічних джерел струму……..…….…...10
1.2 Способи переробки відпрацьованих елементів живлення……...…..16
1.3 Характеристика шпінелі…….…20
РОЗДІЛ ІІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
2.1 Вихідні матеріали……...30
2.2. Методи дослідження……...31
РОЗДІЛ ІІІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА
3.1 Визначення якісного і кількісного складу сольових батарейок……..36
3.2 Методика синтезу шпінелі $ZnMn_2O_4$…….……39
3.3. Дослідження термостимульованої деградації в плівках шпінені……..41
РОЗДІЛ ІV ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА
4.1 Опис принципової технологічної схеми утилізації сольових батарейок……..44
4.2 Розрахунок матеріального балансу…….……..47
4.3 Розрахунок та підбір основного технологічного обладнання……50
4.4 Розроблення апаратурно-технологічної схеми виробництва……..57
4.5 Контроль якості готової продукції…….60
РОЗДІЛ V РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ……...62
Розділ VI ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА
6.1 Загальна характеристика викидів в атмосферу…….73
6.2. Захист водних ресурсів від техногенного забруднення……..75
Розділ VII ОХОРОНА ПРАЦІ……..78
ВИСНОВКИ…….…….…….88
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ…….…….89

# ВСТУП

*Актуальність теми*. Батарейки призначені для простих приладів з мінімальним енергоспоживанням: pH-метрів, портативних ламп, термогігрометрів.

Сольові батарейки є найпоширенішими завдяки таким характеристикам: для виробника – дешевизна і доступність сировини, простота технології, для покупця – низька кінцева вартість, зручність використання, задовільні електричні параметри. Ці елементи живлення призначені для пристроїв із низьким енергоспоживанням. Використовують сольові батарейки типорозмірів R03(AAA), R6(AA), R14, R20(D), 6F22, 3R12 таких фірм виробників: Panasonic, Sanyo, Samsung, Sony, Varta, Philips, TDK, Kodak.

Ці батареї в середньому через рік виходять з ладу і могли б бути досить великим джерелом вторинних кольорових металів, наприклад, цинку. Крім того, неналежне зберігання відпрацьованих батарей може призвести до значної шкоди навколишньому середовищу, оскільки даний вид відходів, крім кольорових металів, містить луги та водорозчинні солі. Незважаючи на те, що батареї складають менше 0,25% від загального обсягу відходів, що виробляються людством, на їхню частку припадає майже 50% усіх токсичних металів.

Показники збору батарей постійно збільшуються і наразі становлять не менше 45% від загальної кількості. Майже у всіх країнах існує розвинена інфраструктура роздільного збору сміття [3] та пунктів прийому небезпечних відходів. Переробкою батарей у Європі займається понад 40 компаній. При цьому у виробничий цикл для повторного використання повертаються цінні метали та речовини [4].

Для діяльної переробки батарейок їх потрібно розсортувати по типах, відповідно до яких використовують відповідний спосіб переробки. Це знижує вартість переробки й підвищує ступінь утилізації. Сортування виконується вручну, тож є дорогим, оцінюється в розмірі 400-600 євро за тонну батарейок. Після переробки батарейки з її компонентів отримують сухі розподілені хімічні елементи й сортовані відходи з пакування (картон та пластик).

Рециклінг батарей дозволяє використовувати матеріали, що містяться в них, як вторинні ресурси і, таким чином знизити потребу в матеріалах, зменшити викиди в навколишнє середовище, пов'язані з виробництвом первинних матеріалів. Оксидний порошок сольових батарейок можна використовувати у виробництві мінеральної косметики як: наповнювачі, що забезпечують рівномірний розподіл пігментів і потрібні для того, щоб косметика приємно ковзала по шкірі; присадки, які покращують склад і гарантують, що нанесення буде простим; біндери – сполучні компоненти мінеральної косметики; пігменти – матові порошки різних відтінків [2, 3].

В даний час практично не існує рентабельної технології переробки батарейок із вилученням кольорових металів, зокрема, цинку, та утилізацією залишку. Тому дослідження у цьому напрямі є актуальним та своєчасним завданням. Найбільш перспективною, на наш погляд, є гідрометалургійна технологія, що дозволяє з низькими капітальними вкладеннями отримати товарну продукцію.

**Мета роботи** полягає в розробці технології утилізації сольових батарейок з подальшим розчиненням цинку та оксиду марганцю $MnO_2$, осадженням содою та прожарюванням при високій температурі з одержанням коричневого пігменту $ZnMn_2O_4$.

**Предмет дослідження**: шпінель $ZnMn_2O_4$, відпрацьовані сольові гальванічні елементи.

**Методи досліджень**: в роботі застосовано загальнонаукові методи дослідження – емпіричні (експеримент, спостереження, опис) та теоретичні (аналіз, синтез, узагальнення, пояснення, класифікація).

**Завдання:**

- вивчення літератури з класифікації та складу побутових батарей і можливості їх переробки з метою вилучення цінних компонентів;

- вибір об’єктів аналізу та методів їх досліджень;

- визначення складу відпрацьованих сольових батарейок та виявлення можливості переробки одержаних цінних компонентів

- вивчення технологій синтезу шпінелі $ZnMn_2O_4$ з оксидів цинку і марганцю, добутих з відпрацьованих батарейок; підбір обладнання для реалізації технології; розрахунок матеріального балансу процесу.

- використання економічних розрахунків з метою доведення рентабельності рециклінгу;

- визначення екологічного навантаження від впровадження розробленої технології;

- оцінка небезпек та способів захисту для обслуговуючого персоналу виробництва.

**Наукова новизна** – запропоновано екодружній спосіб утилізації і переробки відпрацьованих сольових гальванічних елементів, який полягає в розчиненні цинку та термічно обробленого катодного матеріалу у вигляді оксиду марганцю $Mn_3O_4$ в суміші концентрованої азотної кислоти та 3% гідроген пероксиду, осадженням содою та прожарюванням осаду при високій температурі з одержанням $ZnMn_2O_4$. Використання пероксиду дозволило дуже легко перевести в розчин оксид мангану, оскільки в азотній кислоті за даних умов розчиняється лише металічний цинк.

**Практична цінність –** розглянутий в роботі технологічний прийом забезпечує рециклінг відпрацьованих батарейок та дозволяє вилучати з них не лише цінні компоненти: цинк, графіт та манган оксид, але й зменшує забруднення ґрунтів та водойм токсичними металами. Крім того в результаті переробки відпрацьованих батарейок вдалося одержати складний оксид із шпінельною структурою $ZnMn_2O_4$, який можна використати як пігмент для одержання порошкових чи олійних фарб, лакофарбових матеріалів.

**Апробація.** Павло Семенов. Вивчення якісного та кількісного складу катодного матеріалу відпрацьованих сольових батарейок інструментальними методами. Матеріали 89-ї Міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» 3-7 квітня 2023. Київ: НУХТ.

# РОЗДІЛ І АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

## 1.1 Загальна характеристика хімічних джерел струму

Батарейка – це гальванічний елемент або акумулятор, призначений для автономного живлення різних пристроїв. Батарейка, насправді – джерело струму. Усередині герметичної оболонки розташовується схема, що складається з анода та катода, занурених у електроліт. При зануренні між анодом і катодом (полюсами) внаслідок хімічних реакцій між важкими металами (ртуть, магній, марганець, кадмій, нікель, свинець) і лугами виникає різниця потенціалів – напруга.

Перші кроки до появи батарейки були зроблені в 1791 році, коли Луїджі Гальвані у своєму «Трактаті про сили електрики при м'язовому русі» описав своє відкриття електрохімічного ланцюга, випадково побудованого ним щодо властивостей препарованих лапок жаб. Значно пізніше, на основі його спостережень, Гастон Планте створив елемент живлення, який був, по суті, першим акумулятором, у якому використовувалася свинцева пластина, занурена у слабкий розчин сірчаної кислоти.

Існує 2 основних типи батарейок: звичайні і акумуляторні. Звичайні батарейки призначені для годинників, калькуляторів, ліхтариків, пультів ДУ. Тобто, для простих приладів з мінімальним енергоспоживанням. Мають такі переваги як: відносно низька вартість; висока ємність (в порівнянні з акумуляторними); готовність до використання з «коробки» (не треба заряджати перед установкою).

Рисунок 1.1 – Сольові батарейки різних виробників

Але вони розраховані на одноразове використання і після повної розрядки доведеться купувати нові. У цьому полягає їх головний мінус.

Рисунок 1.2 – Дискові літієві батарейки

Такі батарейки маркуються буквою «С». Мають малу вагу, високу ємність і щільність, витримують перепади температур. Володіють великим терміном зберігання (близько 12 років), що є прекрасним показником. Їх часто називають «таблетками» або «монетками», оскільки зовні вони дуже на них схожі. Діаметр у дискових літієвих батарейок може бути різним. Найчастіше вони маркуються позначенням «CR». Підходять для найрізноманітніших приладів: годинників, іграшок, калькуляторів, пультів управління, материнських плат.

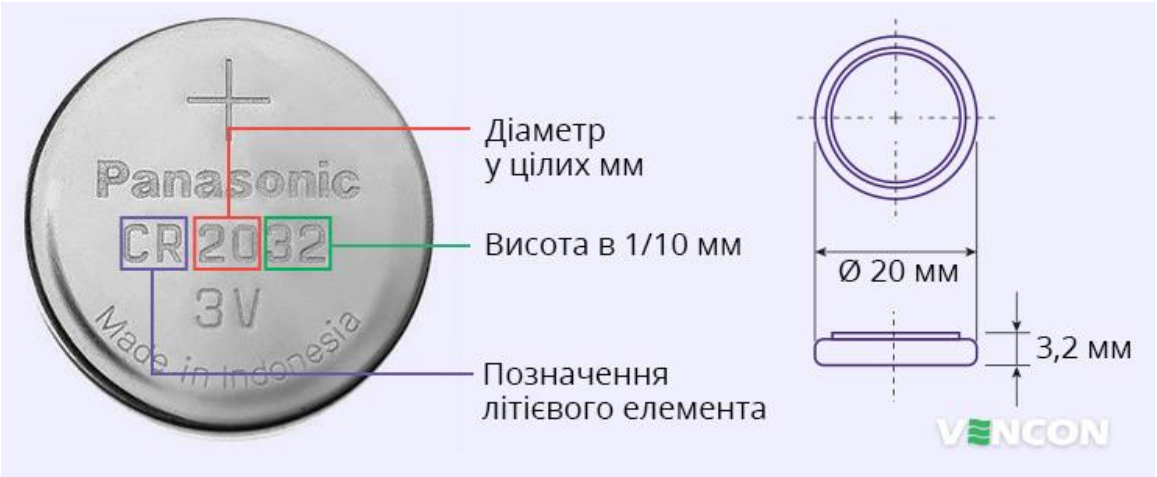



Рисунок 1.3 – Позначення розміру літієвих елементів

Також дискові батарейки бувають не тільки літієвими, але і срібними або ртутно-цинковими. Перші маркуються «SR» і використовуються для калькуляторів, годинників, складних електронних приладів. Мають високу вартість, в зв'язку з чим їх зазвичай замінюють літієвими. Другі ж призначені для пристроїв зв'язку і медичних приладів. Але вони вже застаріли і сьогодні практично

не використовуються.

Батарейки можуть бути **одноразовими та багаторазовими** (акумуляторні батареї).

Сучасні батареї легкі за вагою, добре працюють за високих і низьких температур і є автономним джерелом постійного електричного струму.

Акумуляторні батарейки (або просто – акумулятори) розраховані на багаторазове використання. Застосовуються для техніки з високим споживанням енергії: смартфонів, цифрових фотоапаратів тощо, головний їх плюс – це можливість регулярної дозарядки. За рахунок цього одного акумулятора вистачає на помітно більший термін, ніж звичайних батарейок (що знижує витрати на покупку елементів живлення). У побуті активно використовуються як одноразові, і акумуляторні батарейки.

Акумулятори найчастіше знаходять застосування у мобільних пристроях, ноутбуках, комп'ютерах, цифрових відеокамерах, фотоапаратах. Саме в акумуляторних батареях, що перезаряджаються, містяться небезпечні для навколишнього середовища з'єднання нікелю і кадмію, гідрид нікелю і літій.

Одноразові батарейки використовуються в численних дитячих іграшках, калькуляторах, пультах, ліхтариках вони не містять важких металів ртуті та кадмію, в них присутні цинк і марганець, які не надають таких катастрофічних впливів на організм та навколишнє середовище.

Велика частина акумуляторів має циліндричну форму. Хоча також є і прямокутні елементи живлення Крона. Найбільшого поширення набули такі типорозміри:

AA – для відео- і фотокамер, побутових пристроїв;

AAA – для пультів ДУ, цифрових камер, бездротових гаджетів;

C і D – для переносних магнітол, рацій, потужних ліхтариків;

CR123 – для цифрових камер;

5-значні комбінації (18650 тощо) – для радіокерованих іграшок, квадрокоптерів, страйкбольних приводів;

Крона – для рацій, вимірювальних приладів, енергоємних пристроїв.

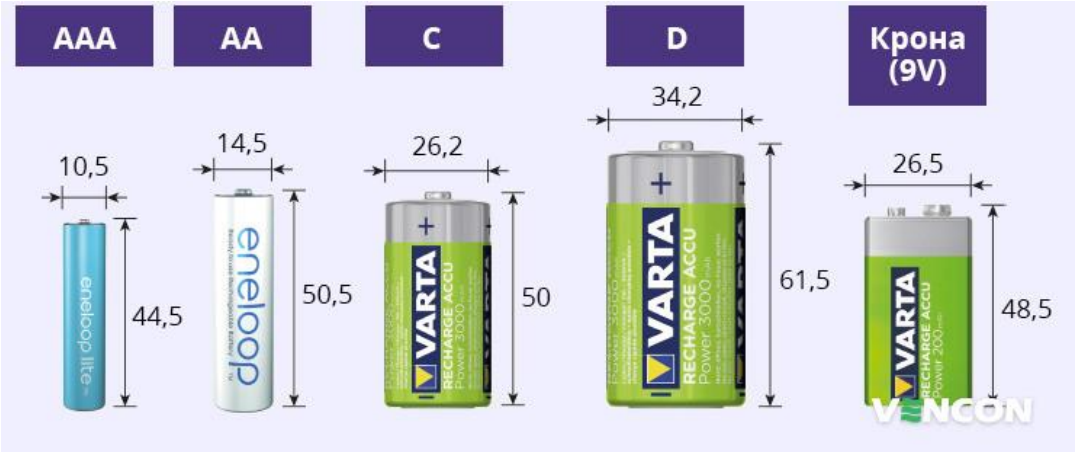



Рисунок 1.4 – Типорозміри акумуляторних батарейок

***Різновиди акумуляторних батарейок***

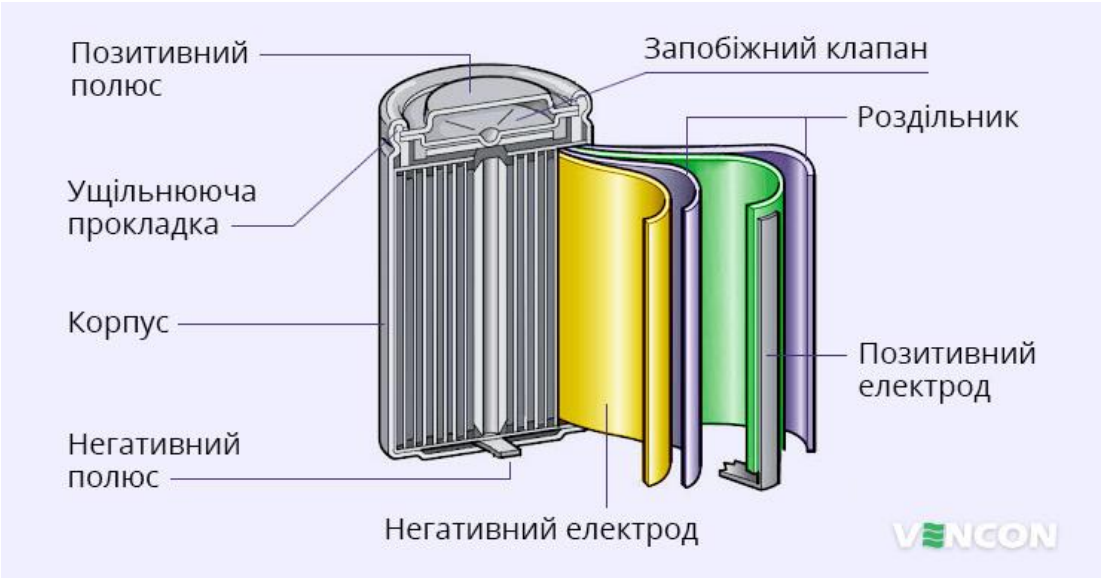



Рисунок 1.5 – Конструкція акумуляторної батарейки

Акумуляторні батарейки за цим параметром бувають:

*Нікель-кадмієві*. Випускаються в типорозмірі Крона. Дешеві, стійкі до будь-яких температур, швидко заряджаються, але є токсичними і втрачають ємність через постійні підзарядки. З цієї причини їх заряджають тільки тоді, коли вони повністю розрядяться.

*Нікель-метал-гідридні.* Мають ті ж плюси, що і попередній варіант, а також велику ємність і стабільну напругу. Є менш токсичними, «ефекту пам'яті» майже немає, але схильні до саморозряду і нагріваються при роботі. Також їх не можна зберігати в розрядженому стані. Нікель-метал-гідридні з низьким саморозрядом. Втрачають всього від 0,04% до 0,1% ємності на добу (в порівнянні з 10% у

попереднього аналога). Також мають збільшений ресурс.

*Літій-іонні.* Відрізняються мінімальним саморозрядом і високою напругою. Швидко заряджаються і не мають «ефекту пам'яті». При цьому чутливі до підвищених і знижених температур, можуть загорятися при перезаряді, погано переносять повну розрядку і відрізняються високою вартістю.

Найбільш поширеними є останні, і саме їх рекомендується купувати.

***Різновиди звичайних батарейок***

Звичайні батарейки за цим параметром бувають наступних видів:

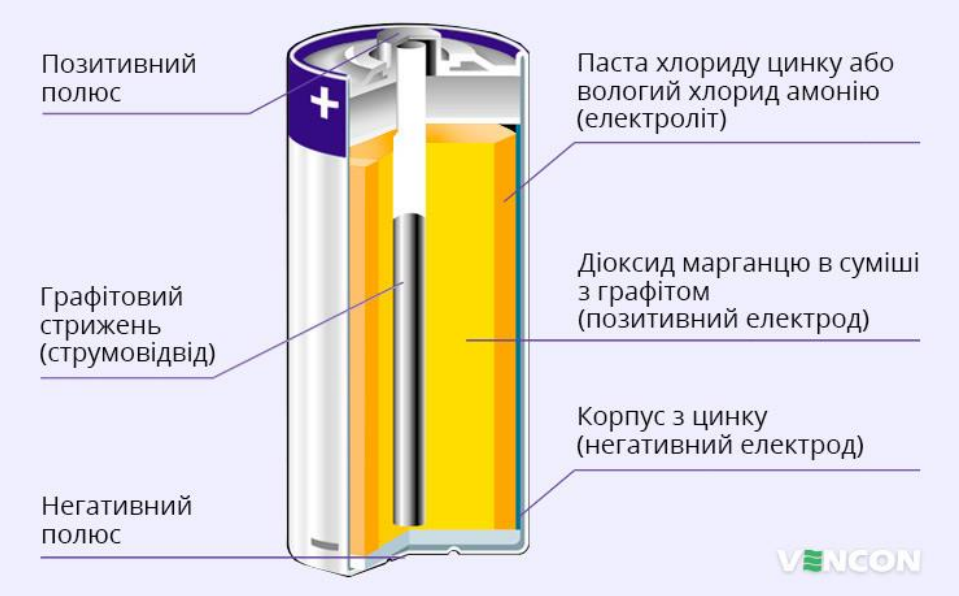



Рисунок 1.6 – Будова сольової батарейки

*Сольові (Carbon-Zinc).* Є найбільш дешевими і мають термін придатності до 3 років. Підходять для пристроїв з мінімальним енергоспоживанням, яким не потрібна стабільна напруга: годинників, пультів ДУ тощо. При цьому мають малу ємність і чутливі до низьких температур.

*Алкалінові (лужні).* Відрізняються підвищеною ємністю, стабільною напругою, низьким саморозрядом, але мають збільшену вагу і високу ціну. Служать до 5 років (з моменту виготовлення).

*Літієві.* Мають величезний ресурс, мінімальний саморозряд, здатні працювати при широкому температурному діапазоні. Випускаються в типорозмірі CR і Крона. Служать до 7 років (з моменту виготовлення).

*Срібно-оксидні.* Мають високу щільність заряду, стабільну напругу при

розряді, але коштують недешево. Випускаються в типорозмірі V.

Використані елементи живлення – це токсичні відходи.

Можна сказати, що одноразові батарейки менш шкідливі з точки зору їх потенційного забруднюючого впливу, однак, частота використання, і обсяг відходів, що утворюються, набагато вище. До того ж, викинуті не повністю розряджені, саме вони стають причиною пожеж на звалищах.

Батарейка, що навіть відслужила свій термін, не становить небезпеки, за умови, що її корпус не пошкоджений, і вона зберігається при кімнатній температурі та мінімальній вологості. Потрапляючи разом із побутовими відходами на звалище, і піддаючись впливу різноманітних атмосферних чинників, батарейка починає іржавіти і руйнуватися під впливом корозії. Її корпус втрачає герметичність, вміст отримує доступ у зовнішнє середовище, отруюючи її, та її мешканців.

В останні 5-10 років у великих містах знайти пункт прийому елементів живлення, що відслужили свій термін, не становить проблеми. Контейнери для збору батарейок встановлені у багатьох торгових центрах, магазинах електроніки та побутової техніки. Численні волонтерські організації організують пересувні пункти збору.

Зібрані батарейки відправляють на спеціальні підприємства з їхньої переробки. Переробка акумуляторних батарей та батарейок проводиться заради зменшення кількості токсичних речовин у твердих побутових відходах. Для промисловості відпрацьовані батарейки – це сировина з високим рівнем скупчення цінних речовин – кольорових металів та мінералів.

Переробка включає в себе кілька стадій, кожна з яких відбувається на різних виробництвах, тому межі в яких повинна вимірюватися ефективність переробки, не відомі.

Процес переробки батарейок складається з трьох основних кроків: підготовка суміші, випалювання та плавка. На етапі підготовки суміші батарей різних типів змішуються, і з них виготовляються брикети, потім брикети поміщають в піч з обертовим нагрівачем при температурі 1260 °C. У процесі нагрівання в камеру підводяться різні гази для прискорення спалювання зайвих компонентів сміття і

плавці металів. Отримувані газові відходи проходять систему рідинного очищення. Отримані в обертовому нагрівачі злитки поміщають в електродугову піч, де відбувається поділ рідкої фази металу і шлаків. Шлаки є безпечними для здоров'я, тому надалі вони використовуються в будівництві будівель і доріг. Отримані злитки поділяються на болванки і плавляться з додаванням заліза, до досягнення стандартного складу – Нікель від 8% до 16%, Хром від 9% до 16%, незначний вміст марганцю, вуглецю і молібдену [4].

### 1.2 Способи переробки відпрацьованих елементів живлення

У світі використовуються наступні технологій переробки відходів батарейок:

1. Гідрометалургійний процес: поділ розчину продуктів дроблення батарейок за допомогою електролізу.

2. Пірометалургійний процес: розплав батарейок поділяється шляхом конденсації, очищення та фізико-хімічної обробки.

3. Сублімація: батарейки, що містять ртуть переробляються на спеціальних установках при температурі близько 600 ° С.

***Перевагою сухого методу*** переробки є його відносна простота і найменше забруднення навколишнього середовища в порівнянні з іншими методами. Проте найпростішим методом утилізації є використання їх як додаткової сировини у виробництві феромарганцю. Так, наприклад, на американській фірмі Battery Solutions, батареї подрібнюють та нейтралізують електроліт. Далі цей матеріал проходить через обертову піч для просушування. Після завершення сушки туди додають стружку вуглецевої сталі і змішують у співвідношенні 20-40 частин на 1 частину матеріалу батарейок. Цей змішаний матеріал пресують у брикети і транспортують на сталеливарний завод, де марганець стає компонентом сплаву для виробництва сталі. При цьому цинк виконує необхідну функцію розкислювача і виводиться в шлак або його відганяють під вакуумом. У Швейцарії працюють дві фірми, що спеціалізуються на переробці відпрацьованих батарейок. Компанія «Батрек» подрібнює сировину і нагріває отриману масу в печах. При цьому випаровуються домішки ртуті, які вловлюють. При більш високій температурі

випаровується цинк. Залізо і марганець сплавляють і одержують сплав феромарганець, необхідний при виробництві сталі. Інша фірма, «Ресітек», просто видаляє з батарейок залізні деталі і продає суміш оксиду марганцю (IV), цинку та інших металів як лом. У Німеччині розроблена установка для гідрометалургійного перероблення всіх типів батарей, які розчиняють в сірчаній кислоті, а потім за допомогою іонообмінних смол виділяють з розчину різні метали. Отримана таким способом сировина чистіша, ніж при термічному методі, і тому мокрий метод не вимагає сортування, яке здійснюється в основному вручну і тому здорожує процес. Установка розрахована на переробку 7500 т сировини на рік. Більш глибоке перероблення марганцево-цинкових батарей вимагає значних фінансових інвестицій, проте дозволяє вилучати цінні кольорові метали – цинк марганець та їх сполуки, що розширює сфери застосування отриманих матеріалів. Будова і склад вугільно-цинкових і лужних елементів подібна тому може проводитись їх одночасна утилізація з отриманням металічного цинку або його сполук, а також оксиду марганцю (IV). Технологія переробки повинна передбачати вловлювання аміаку, який буде утворюватися при подрібнюванні суміші і протікання реакції між електролітами:

$$NH_4Cl + KOH = KCl + NH_3 + H_2O.$$

В лабораторних умовах випробувана перспективна ***гідрометалургійна технологія переробки***, яка заснована на попередньому відділені металічного заліза і цинку та наступному кислотному розчиненні залишків і вилучені солі цинку. Технологічний процес утилізації батарейок складався з наступних стадій:

- перша стадія – подрібнення батарейок до розмірів частинок менших за 1 мм;

- друга стадія – відпал при 350 - 400°С протягом 1-2 год. до постійної ваги;

- третя стадія – повторне подрібнення спечених кусків, що містять металічні цинк і залізо, оксид цинку, діоксид марганцю і графіт) та магнітне відділення заліза (вихід залізного лому – 21%)

- четверта стадія – відпалювання графіту та виплавка цинку з немагнітної фракції і відділення його від шлаку (вихід цинку – 13%);

- п‘ята стадія – розчинення залишків цинку та оксиду цинку із шлаку за допомогою 10%-ї сульфатної кислоти, фільтрування отриманого розчину сульфату цинку, його подальше упарювання і перекристалізація утвореної солі цинку (вихід цинку у виді $ZnSO_4$ – 8%).

- шоста стадія – промивання нерозчинного у $H_2SO_4$ діоксиду марганцю та його сушіння (вихід $MnO_2$ – 32%).

Можна ще навести один приклад переробки відпрацьованих батарейок, який використовує японська фірма. Спочатку батарейки подрібнюються і прожарюються в печі при температурі 400-1000 °С протягом 3-20 годин в присутності повітря. При цьому горючі матеріали (папір, графіт, сажа, пластмаса, крохмаль, кам’яновугільна смола) згоряють. Прожарену масу спочатку подрібнюють, а потім пропускають через магнітний сепаратор і відділяють залізний лом, який містить 75% заліза. Подрібнений матеріал просіюють через сито 10-20мм і отримують частинки цинку чистотою 93%. Порошок, що містить в %: 32,6 Mn, 28,1 Zn, 1,1 Fe, 0,014 Cu, 0,007 Ni, 0.0011Cd, потім оброблюють в реакторі 20-% соляною кислотою. Водний розчин очищають від заліза нейтралізацією аміачною водою при pH = 5, відстоюють, фільтрують і видаляють гідроксиди заліза разом з іншими домішками, які не розчинилися в соляній кислоті. Прозорий розчин нейтралізують аміачною водою до pH=9 і додають 130 г/л діоксиду марганцю розміром 4-10мкм, перемішують протягом 24 годин і осаджують марганець за реакцією:

$$MnCl_2 + MnO_2 + H_2O = Mn_2O_3 + 2HCl$$

*Недоліком способу являється*: використання дуже агресивної і відносно дорогої соляної кислоти, для якої потрібне дороге обладнання. Спосіб передбачає практично повне розчинення подрібненого порошку– процес дуже довгий і потребує великих витрат.

Розглянемо ще один спосіб вилучення металів із відпрацьованих сухих батарейок. Спосіб передбачає **вилучення Fe, Mn, Zn, Hg, Cu** із відпрацьованих сухих батарейок в окремі товарні продукти і включає такі операції: подрібнення, прожарювання, магнітну сепарацію, просівання, водне вилуговування,

сірчанокисле вилуговування і електроліз. При прожарюванні відганяють ртуть. Магнітною сепарацією відокремлюють залізо, просіюванням частинок латуні. Залишок спочатку вилуговують водою для видалення хлорид іона, потім сірчаною кислотою з добавкою $MnO_2$, в якості окисника для повного вилуговування цинку і марганцю. Мідь із розчину відокремлюють цементацією цинковим пилом. Розчин, що містить $ZnSO_4$, і $MnSO_4$, піддають електролізу з алюмінієвим катодом і свинцевим анодом з вилученням відповідно цинку і $MnO_2$.

*Недоліки методу:* забруднення розчину вилуговування залізом із продуктів корозії, утворених в процесі прожарювання батарейок. Під час очистки розчину перед електролізом з гідроксидним осадом заліза неминучі втрати марганцю і цинку, що знижує вихід.

Повне вилуговування цинку в тому числі металічного і марганцю проводиться в жорсткому режимі (висока температура, висока остаточна кислотність, введення в процес $MnO_2$ в якості окисника).

З нерозчинним осадом від вилуговування незворотні втрати цинку і марганцю, що також знижує їх вихід.

Результати лабораторної переробки відпрацьованих сольових манганцево-цинкових батарейок показали, що ці хімічні джерела струму можуть бути успішно утилізовані з отриманням товарних продуктів до 74% від початкової маси. Гідрометалургійна технологія утилізації цих елементів живлення безумовно доцільна з екологічної точки зору, оскільки ліквідує шкідливі тверді відходи, проте вона, як і пірометалургійна, вимагає очищення димових газів та стічних вод [14].

Японські вчені поставили задачу створити ***спосіб комплексної переробки*** відпрацьованих батарейок з високим відсотком вилучення марганцю і цинку при мінімальних витратах на процес утилізації сировини в цілому.

Поставлена задача досягається тим, що магнітну сепарацію подрібнених батарейок проводять перед прожарюванням з відокремленням залізних частин, прожарений матеріал класифікують з відокремленням металічного цинку, а відмитий осад вилуговують зворотнім електролітом при pH не більше 3, температурі 30-60 °С з відокремленням твердого осаду оксиду марганцю, розчин,

що залишився, містить сульфати цинку і марганцю, піддають електролізу. При цьому осад перед кислотним вилуговуванням піддають флотації. Новим в даній методиці являється відокремлення металічного заліза із подрібнених елементів магнітною сепарацією перед прожарюванням, виділені із прожареного матеріалу металічного цинку і графіту перед вилуговуванням і введенням твердого залишку від вилуговування, який являє собою оксиди марганцю вищих валентностей, не забруднених цинком і являються готовою продукцією – марганцевим концентратом [15].

Для переходу металічного цинку в розчин потрібні жорсткі умови: висока температура, значно підвищена кислотність і час обробки. Виділивши із агломераційної маси металічний цинк, зменшуються витрати кислоти на його розчинення. Вилуговування відбувається в «м'яких» умовах: pH не більше 3,0, температура – 30-60 °С, тривалість 1,0-1,5 години. Видалення лугу із твердого залишку знижує в ході процесу витрати кислоти при вилуговуванні. Розчин, що містить сульфати цинку і марганцю, поступають на електроліз в бездіафрагменний електролізер з алюмінієвим катодом і свинцевим анодом. Електроліз здійснюється без нагрівання електроліту, при густині струму 2000А/м$^2$. На катоді виділяється металічний цинк (вихід за струмом – 80%), а на аноді – електролітичний діоксид марганцю. Він осаджується на дно електролізера і разом з відпрацьованим електролітом у вигляді пульпи повертається на вилуговування і виводиться із процесу у вигляді марганцевого концентрату [16].

### 1.3 Характеристика шпінелі

Шпінель гетероліт – мінерал кубічної сингонії, змішаний оксид магнію, буває забарвлений мінеральними домішками у різні кольори: бурий, чорний, рожевий, червоний, синій.

Це типовий мінерал контактово-метасоматичних утворень, який виникає в пневматолітових і гідротермальних умовах на контакті з вапняками. Рідше вона спостерігається в магматичних породах, як продукт безпосередньої кристалізації з магматичного розплаву, а інколи – в метаморфічних породах.

Мінерал, що утворюється при високих температурах як допоміжний у магматичних породах (головним чином базальти, кімберліти, перидотити та ксеноліти); в регіонально-метаморфізованих багатих алюмінієм сланцях; у вапняках регіонально та контактово метаморфізованих; уламковий мінерал.

Для шпінелі характерна асоціація з магнетитом, хондродитом, везувіаном, піроксенами, гранатами, форстеритом, хондродитом, скаполітом, флогопітом, корундом, силіманітом, андалузитом, хлоритами тощо. Накопичується у розсипах.

Розповсюдження: Арґено (Вехр. Гарона, Франція), Екер (Швеція), Мустіо-Карьяа (Фінляндія), Ратнапура (Шрі-Ланка), Могок (Верхня М'янма), Кухілал (Памір, Таджикистан). У США у штатах Нью-Йорк, Нью-Джерсі, Каліфорнія. У Канаді провінції Онтаріо, Квебек. В районі Айфель і в Боденмайсі Баварія, Німеччина. На Монте-Сомма і Везувій, Кампанія, Італія. Ряд місць на Мадагаскарі.

На території України шпінель зустрічається як акцесорний мінерал у виверженних породах Українського кристалічного щита і Вигорлат-Гутинської вулканічної гряди в Закарпатті.

Рисунок 1.7 – Різнозабарвлена шпінель

Шпінелі – це велика група мінералів. Назва «шпінелід» є синонімом. Саме слово шпинель походить від латинського spinella – шип, колючка, очевидно за переважну октаедричну форму кристалів. Вперше цей термін зустрічається у 1647 р. при позначенні шляхетної шпінелі.

Шпінелі є складними оксидами із загальною формулою $A^{2+}B^{3+}O$, що кристалізуються в кубічній сингонії. Як двовалентні катіони найчастіше зустрічаються Cu, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe, Co, Ni; а тривалентними

зазвичай бувають Al, Cr, Fe і рідше Ga, In, La, V і Rh. Розглядати ці сполуки слід як поєднання двох оксидів $A^{2+}O$ та $B^{3+}O$, а не як солі кисневих кислот.

Крім різновидів типу $A^{2+}B^{3+}O$, зазвичай званих «2-3 шпінеліди», описані мінерали цієї групи з іншим розподілом валентностей катіонів. Серед одновалентних катіонів зустрічаються Li, $Cu^{+}$ та Ag; чотиривалентних – Ti, Ge, Sn та V; пятивалентных – Sb і Nb, а шестивалентних Mo.

Крім звичних оксидних, є сполуки типу шпінелей, в яких кисневі аніони структури представлені S, Se або навіть Te. Подібні аніонні угруповання зустрічаються в мінералах групи ліннеїту (ліннеїт $Co_3S_4$, кароліт $CuCo_2S_4$ та ін), сульфідних шпінелях складу MeIn2S4 (де Me: Mg, Ca, Cd, Hg, Mn, Cr, Fe, Co, Ni), які є напівпровідниками, а також сполуки $ZnCr_2Se_4$, $CdCr_2Se_4$, $CuCr_2Te_4$ і Cu2+Cu+Cl. Поєднання різних елементів зумовлює велику різноманітність з'єднань шпинелів, об'єднаних близькими властивостями (наприклад форма кристалів, фізичні параметри та ін.)

Шляхетна оптика ізотропна, блиск яскравий, скляний, злам раковистий, спайність відсутня, тендітний. Твердість висока – 8-8,25 за Моосом. Щільність змінюється від 3,58-3,61 у рожевих та червоних зразках до 3,63-390 г/см$^3$ у залізистих різновидах (цейлонітах), а в багатій цинком ганошпінелі (вона ж ганіт) – до 3,58-3,98 . Показник заломлення варіює від 1712 до 180; у червоного каміння він не перевищує 1,74, у ганошпінелі знижується до 1,712, а у цейлонітів досягає 1,77-1,80 [24].

У природі мінерали цієї групи є досить поширеними. Вони часто зустрічаються в глибокометаморфізованих глиноземистих породах – кристалічних сланцях та гнейсах, а також у доломітових або магнізіальних мармурах. Крім того, зустрічаються в контактових рогівках, ультраосновних породах, пегматитах та різних метасоматичних утвореннях [24]. Так, хризоберил ($BeAl_2O_4$) міститься в пегматитах або контактово-пневматолітових утвореннях, а гаусманіт ($MnMn_2O_4$) – в контактово-метасоматичних структурах. Деякі невідомі на земній поверхні різновиди шпинелів були виявлені в метеоритах (наприклад, тріворіт $NiFe_2O_4$). До природних шпинелів відносяться також галаксит ($MnAl_2O_4$), герциніт ($FeAl_2O_4$),

пікроміт ($MgCr_2O_4$), хроміт ($FeCr_2O_4$), якобсит ($MnFe_2O_4$), магнетит ($FeFe_2O_4$), кредне ін [25].

Шпінель стійка до процесів вивітрювання та накопичується в розсипах. Основне її джерело – розсипні родовища, що виникають головним чином за рахунок шпінеленосних магнезіальних скарнів, де шпінель часто супроводжують дорогоцінні різновиди корунду [24].

Чисті шпінелі зустрічаються відносно рідко у природному вигляді. У більшості випадків природні екземпляри є мінералами складного хімічного складу, містять різні дво- і тривалентні катіони. Це пов'язано зі схильністю шпінелів до утворення твердих розчинів завдяки приблизно однаковій будові кристалічного каркасу з кисневих аніонів та подібним радіусом металевих катіонів. Так, у природі зустрічається шляхетна шпінель $MgAl_2O_4$ у вигляді твердих розчинів зі шпінелями $MgCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $MgFe_2O_4$ та ін. Типовими представниками таких твердих розчинів служать хромшпінеліди з формулою (Mg, Fe) (Cr, Al, F. На практиці гірничої справи їх називають просто хромітами. За складом розрізняють: магнохроміт ($[Mg,Fe]Cr_2O_4$), алюмохроміт ($Fe[Cr,Al]_2O_4$) і хромпікотит ($[Mg,Fe][Cr,Al]_2O_4$) [25].

Шпінелі можуть бути описані загальною кристалохімічною формулою $M^{[4]}A_2^{[6]}O_4$ [8]. Дані сполуки кристалізуються у кубічній просторовій групі Fd3m (Z=8). Однак, відомі випадки зниження симетрії елементарного осередку в рамках кубічної сингонії до просторових груп F43m [9] та P4332 [10].

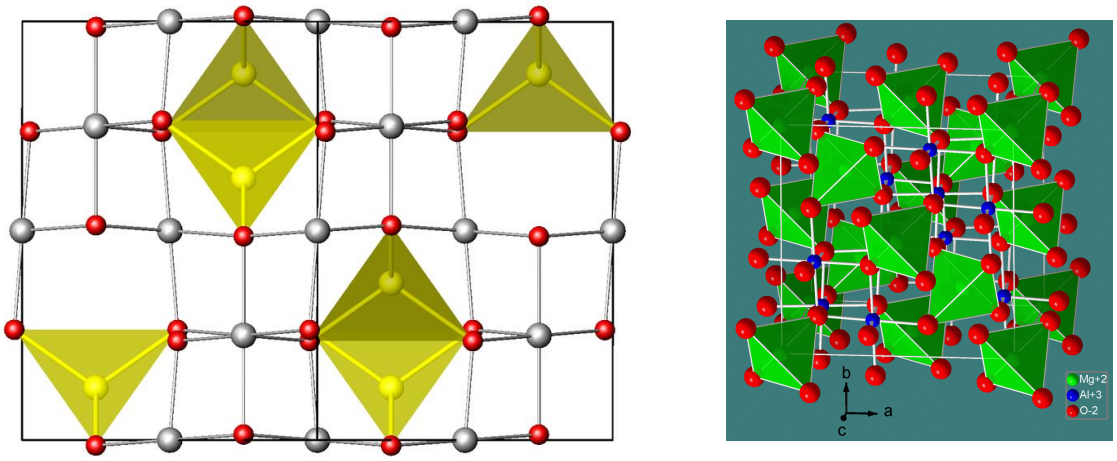



Рисунок 1.8 – Фрагменти структури шпінелі

Елементарний осередок містить 32 аніони кисню, які утворюють щільну кубічну упаковку з 64 тетраедричними (катіонами зайнято 8) і 32 октаедричними (катіонами зайнято 16) порожнинами. У структурі а) нормальної шпінелі 8 тетраедрів зайнято катіонами $A^{2+}$, 16 октаедрів – катіонами $B^{3+}$; б) оберненої шпінелі 8 тетраедрів зайнято катіонами $B^{3+}$, 16 октаедрів – 8 $B^{3+}$ та 8 $A^{2+}$, причому катіони $B^{3+}$ та $A^{2+}$ в октаедричних порожнинах можуть розподілятися як статистично, так і упорядковано.

***Застосування шпінелі***

Шпінельні тверді розчини на основі феритів і хромітів перехідних металів мають широкий набір технологічних властивостей. Вони використовуються в техніці як п'єзоелектричні, магнітні, матеріали, а також як каталізатори різних реакцій [16, 17].

Алюмомагнезіальна шпінель є перспективним вогнетривким матеріалом, що використовується в теплових агрегатах як у самостійному вигляді, так і у вигляді добавки при виготовленні магнезіальних вогнетривів.

Шпінелі також використовуються в ядерних технологіях, зокрема при створенні МОХ палив [23] (рис. 1.9).

Рисунок 1.9 – МОХ-паливо $(Zr,Y,Pu,U)O_{2-x} + MgAl_2O_4$

МОХ-паливо (англ. *Mixed-Oxide fuel*) – ядерне паливо, що містить кілька видів оксидів матеріалів, що діляться. Найбільш ефективне використання МОХ палива спалювання радіонуклідів, зокрема плутонію, у реакторах на швидких нейтронах. На даний момент йдуть роботи з модифікації властивостей кераміки за допомогою ультрадисперсних добавок, що дозволяють у декілька разів покращити

теплопровідність керамічного матеріалу (шпінелі), підвищити міцність та пластичність кераміки.

Найбільш відоме застосування шпінелів – ювелірна промисловість. Кристали шпінелі мають складну форму – найчастіше октаедричні або додекаедричні. Маса одного кристала рідко перевищує 10 карат, але часто кристали з'єднані в друзи. Колір мінералу може бути практично будь-яким – від безбарвного, як чистий алмаз до вугільно-чорного. В ювелірній промисловості найчастіше

Застосування шпінелі у ювелірній справі всім добре відомо. Зразки, не придатні за своїми якостями для цих цілей, використовуються у виробництві абразивних порошків при виготовленні годинникових механізмів, як неорганічні пігменти та ін.

Інженерами дослідницької лабораторії ВМС США була розроблена технологія виготовлення куленепробивного скла зі шпінелі. На противагу традиційному куленепробивному склу, яке складається з декількох шарів різних матеріалів, дана технологія дозволяє виготовляти «скло» довільної форми. Серед інших переваг матеріалу – менша вага, здатність пропускати промені в інфрачервоному діапазоні. Новий матеріал може бути використаний для виготовлення стійких до подряпин екранів смартфонів, об'єктивів камер, захисного скла на військовій техніці [26].

Таблиця 1.1 – Мінерали групи шпінелі

| **Мінерал** | **Формула** | **Група** | **Параметри елементарної ячейки** | |
|---|---|---|---|---|
| | | | **a, A** | **c, A** |
| Шпінель | $MgAl_2O_4$ | Fd3m | 8.0858 | |
| Магнохроміт | $MgCr_2O_4$ | Fd3m | 8.3378(3) | |
| Ганіт | $ZnAl_2O_4$ | Fd3m | 8.0888(2) | |
| Гетероліт | $ZnMn_2O_4$ | I4l/amd | 5.722(3) | 9.236(5) |
| Франклинит | $ZnFe_2O_4$ | Fd3m | 8.4418(5) | |
| Треворит | $NiFe_2O_4$ | Fd3m | 8.3379(3) | |
| Гаусманіт | $MnMn_2O_4$ | I41/amd | 5.765(1) | 9.442(2) |
| Якобсит | $MnFe_2O_4$ | Fd3m | 8.4915(4) | |
| Магнетит | $FeFe_2O_4$ | Fd3m | 8.3941(7) | |
| Герциніт | $FeAl_2O_4$ | Fd3m | 8.15579(6) | |
| Хромит | $FeCr_2O_4$ | Fd3m | 8.378(4) | |

Використовуються шпінелі декількох відтінків, найбільш привабливих з естетичної точки зору: червоно-рубінового, фіолетового, рожевого та блакитного. У давнину червоний різновид шпінель нерідко приймали за рубін. Зокрема, саме це сталося зі знаменитим «Рубіном Тимура», що колись належав Єлизаветі Другій і довгі роки був гордістю англійського королівства. Помилка роз'яснилася порівняно недавно, але «Рубін Тимура» анітрохи не втратив своєї чарівності після викриття. Відрізнити шпінель від рубіну зможе лише фахівець. При діагностиці звертається увага на блиск і твердість кристалів, але головне – на їх форму. Найбільше цінуються камені червоного кольору, трохи менше – рожеві та фіолетові кристали, а менше за інші – сіро-блакитні.

Таким чином, залежно від складу шпінелі можуть мати каталітичні, теплоізоляційні, люмінесцентні, магнітні, електричні та ін. властивості, а стійкість до впливу агресивних середовищ свідчить про те, що вони є перспективними неорганічними матеріалами для нових технологій, таких як виробництво неорганічних пігментів, вирощування кристалів для ювелірної промисловості та отримання МОХ-палива.

***Методи одержання шпінелі***

Класичні методи одержання шпінелі можна поділити на три типи: кристалізація з розплавів; реакція між твердими та газоподібними фазами; твердофазна реакція при високих температурах [25].

Найпростіший і загальноприйнятий метод синтезу шпінелі – це твердофазна реакція за участю оксиду потрібного металу та оксиду алюмінію. Необхідна для здійснення реакції температура в інтервалі 1100° – 1600°С.

Також, такі та інші шпінелі були отримані з розчину в розплаві $MoO_3$ [27]. Шляхом спонтанної кристалізації при температурі 1470-1250 °С і нарощування на затравку, що гойдається, при температурі 1100-1200 °С були одержані прозорі ідіоморфні (комбінація октаедра і ромбододекаедра) кристали з розміром по ребру 5 мм.

Протягом останніх десятиліть здійснювався пошук більш зручних та дешевих методів одержання шпінелі. Підсумком стали такі методи, як гідротермальний

синтез, плазмове розпилення оксидів, золь-гелевий метод, сушіння заморожуванням сульфатних розчинів, розкладання металоорганічних сполук у надкритичних рідинах, метод спільного осадження гідроксидів магнію та алюмінію, а також аерозольний метод.

*Метод ударно-хвильової взаємодії*

Синтез відбувається в автоклаві. Зразок аморфного гідроксиду алюмінію засипається у вузький канал (рис. 1.12) латунного циліндра (2), який у свою чергу міститься в сталевий циліндр (3). Герметизація системи досягається фіксацією верхівки ампули (4) до внутрішніх стін. Ударно-хвильовий заряд створюється вибуховою хвилею, що проходить, викликаної детонацією заряду, що складається з тротил-гексагенового сплаву. При аналізі рентгенівського спектру отриманої системи, були виявлені головний продукт – корунд та додаткові дві фази цинкової шпінелі: одна з нормальним складом, друга з нестехіометричним $ZnAl_2O_4$ та $(ZnO_3AlO_7)Al_7O_4$ [Tsvigunov A. N. et al., 2001].

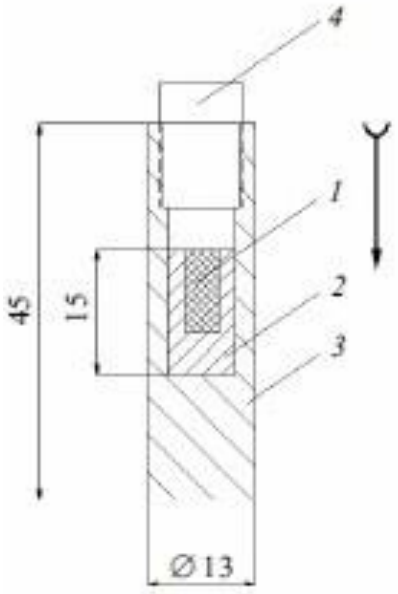



Рисунок 1.10 – Схематичний вид установки для синтезу методом ударно-хвильової взаємодії

*Низькотемпературний гідротермальний синтез*

До недавніх розробок відноситься метод синтезу ультрадрібнокристалічних нанокристалів шпінелі з рекордно низькою температурою синтезу 180°С. Як

стартові реагенти використовувалися нітрат цинку $Zn(NO_3)$ $26H_2O$ і нітрат алюмінію $Al(NO_3)_2 \cdot H_2O$, взяті у співвідношенні 1:2. Нітрати розчинялися у дистильованій воді до утворення прозорого розчину при магнітному перемішуванні. Отриманий розчин містився у покритий тефлоном автоклав із нержавіючої сталі. Автоклав був поміщений в електричну піч і прогрітий при температурі 220°С. Після 96 год продукт білого кольору був відфільтрований і промитий дистильованою водою і чистим спиртом, а потім висушений у вакуумній колбі при 80°С протягом 6 годин [28].

Заслуговує на увагу і метод, розроблений О. Шпотюком з колегами для *синтезу каталізаторів на основі ганіту* [29].

Він полягає у двоступінчастій обробці суміші реагентів: спочатку в гідротермальних, а потім у суперкритичних умовах.

Такий метод дозволяє отримувати дрібнокристалічні порошки як легованого однофазного ганіту, так і композитів на його основі. Як вихідні реагенти автори використовували гідроксид алюмінію, оксид цинку, оксид лантану, дигідроксокарбонат міді, водний нітрат церію, хлорид барію.

***Хімічні властивості шпінелі***

У хімічному відношенні шпінель стійка по відношенню до мінеральних кислот, розплавів лугів, вуглецю та багатьох металів. Останні зарубіжні та вітчизняні дослідження підтвердили її високу стійкість до алюмокальцієвих силікатних шлаків, до шлаку системи $CaO – FeO – SiO_2$ [12].

Каталітичні властивості шпінелів, що входять до складу системи $ZnFe_{2-x}Cr_xO_4$, дуже різноманітні. Так, [13] повідомляється про стабілізуючу роль цинку в процесі формування структури каталізатора. З'єднання на основі оксидів цинку та хрому (III) з добавкою $V_2O_5$ каталізують реакцію приєднання у синтезі вінілацетату; хроміт цинку підвищує вихід продукту в процесі дегідрування за участю ненасичених вуглеводнів, гідрування С=О-зв'язку в синтезі ізопропанолу; каталізатор на основі $ZnO–Cr_2O_3–Fe_2O_3$ змінює перебіг реакцій дегідроконденсації у синтезі ацетону, ферит цинку каталізує реакції сполуки,

дегідрування у синтезі вінілацетату та оцтового ангідриду, а також окислення мурашиної кислоти [14].

Для $Zn_{1-x}Cd_xCr_2O_4$ [15] показано, що збільшення концентрації кадмію зменшує обмінну взаємодію між атомами хрому. Встановлено, що зразки системи є каталізаторами окислення нижчих парафінів в інтервалі 500-700°С.

**Висновок за літературним оглядом**

Рециклінг батарейок дозволяє використовувати матеріали, що в них містяться як вторинні ресурси і, таким чином знизити потребу в матеріалах, зменшити викиди в навколишнє середовище, пов'язані з виробництвом первинних матеріалів. Сьогодні рівень перероблення відходів становить лише 1 %, а решта продовжує заповнювати полігони, отруюючи повітря, ґрунт, воду, зелені насадження. Вирішення даної проблеми гостро стоїть в Україні, для її вирішення слід зменшити використання одноразовими батарейками та впровадити ефективну технологію їх переробки.

Завдяки своїй популярності та короткому терміну життя цинк-марганець діоксидні акумулятори можуть ефективно працювати як вторинне джерело цинку та марганцю. Тому $ZnMn_2O_4$ розглядається як перспективний кандидат на анод для заміни графіту для використання в літій-іонних акумуляторах. Матеріал $ZnMn_2O_4$ зазвичай готують прожарюванням відповідних оксидів металів при відповідному стехіометричному співвідношенні при підвищеній температурі.

# РОЗДІЛ ІІ
# МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

## 2.1 Вихідні матеріали

Шпінель гетероліт – рідкісний мінерал із підкласу складних оксидів складу $ZnMn_2O_4$. $ZnMn_2O_4$ належить до сімейства змішаних оксидів перехідних металів із стехіометричною або навіть нестехіометричною композицією, як правило у структурі шпінелі. Назва походить від грецького ἑτερος (етерос) (супутник) і вказує на характерну асоціацію з халькофанітом $ZnMn_3O_7•3H_2O$ в деяких зразках з місця першої знахідки (Стерлінг-Хілл, США).

Це типовий мінерал контактово-метасоматичних утворень, який виникає в пневматолітових і гідротермальних умовах на контакті з вапняками. Рідше вона спостерігається в магматичних породах, як продукт безпосередньої кристалізації з магматичного розплаву, а інколи – в метаморфічних породах.

Мінерал, що утворюється при високих температурах як допоміжний у магматичних породах (головним чином базальти, кімберліти, перидотити та ксеноліти); в регіонально-метаморфізованих багатих алюмінієм сланцях; у вапняках регіонально та контактово метаморфізованих; уламковий мінерал.

Для шпінелі характерна асоціація з магнетитом, хондродитом, везувіаном, піроксенами, гранатами, форстеритом, хондродитом, скаполітом, флогопітом, корундом, силіманітом, андалузитом, хлоритами тощо. Накопичується у розсипах.

Розповсюдження: Арґено (Вехр. Гарона, Франція), Екер (Швеція), Мустіо-Карьяа (Фінляндія), Ратнапура (Шрі-Ланка), Могок (Верхня М'янма), Кухілал (Памір, Таджикистан). У США у штатах Нью-Йорк, Нью-Джерсі, Каліфорнія. У Канаді провінції Онтаріо, Квебек. В районі Айфель і в Боденмайсі Баварія, Німеччина. На Монте-Сомма і Везувій, Кампанія, Італія. Ряд місць на Мадагаскарі.

На території України шпінель зустрічається як акцесорний мінерал у виверженних породах Українського кристалічного щита і Вигорлат-Гутинської вулканічної гряди в Закарпатті.

а)

б)

Рисунок 2.1 – Штучний (а) та природний (б) гетероліт $ZnMn_2O_4$

Хімічна формула: $ZnMn_2O_4$. Містить (%): ZnO – 34,02; $Mn_2O_3$ – 65,98.

Сингонія тетрагональна.

Кристали дипірамідальні волокнисті

Твердість 6-6,5.

Густина 5,2.

Колір темно-коричневий до чорного, риска темно-коричнева. Прозорий в тонких уламках.

Зустрічається в родовищах цинку і марганцю Стерлінґ-Гілл (штат Нью-Джерсі, США).

Синонім – гідрогетероліт.

## 2.2 Методи дослідження

*Елементний аналіз*

Для перевірки кількісного складу порошку після розбору батарейки і після промивання водою були відібрані проби зразків і відправлені на елементний аналіз для з'ясування точності складу. У зразках були виявлені два основних елементи – це цинк і марганець.

Загальний вміст вуглецю визначали за допомогою методу ізотермічної окиснювальної екстракції у потік газу - реагента – носія кисню.

Рисунок 2.2 – Експрес-аналізатори вуглецю АН 7560М та АН 7529М з кулонометричним комірками титрування $CO_2$ у потоці кисню.

У аналізаторах застосований метод автоматичного титрування за величиною pH. Функціональна схема, яка пояснює принцип роботи аналізаторів, наведена на рис. 2.3.

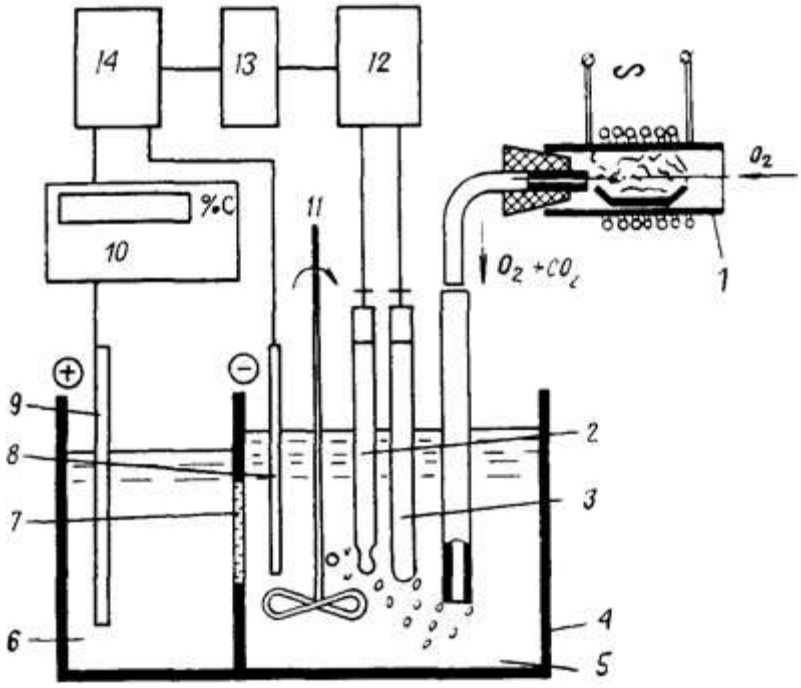



Рисунок 2.3 – Елементарна схема експрес-аналізатора порошків нітриду бора на вуглець.

1-трубчаса піч; 2-вимірювальний електрод; 3-допоміжний електрод; 4-електролітична комірка; 5-насичений розчин; 6-допоміжний розчин; 7-проникна для струму перегородка; 8- катод; 9-анод; 10-інтегратор струму (перерахунковий і індикаторний пристрій); 11-перемішувач; 12-високоомний підсилювач pH-метру; 13-перетворювач "U → Тц"; 14-стабілізатор струму.

Аналізатор вуглецю вводять в стан готовності (stand by) з усіма передбаченими маніпуляціями налаштування блоків і складових частин. Проводять тести холостого відліку та досліду, калібрування по стандартним зразкам.

Наважку зразка, розміщують у мулітосилікатному човнику №2, окислювальна екстракція відбувається в трубчатій печі (1) в потоці очищеного від домішок кисню. Діоксид вуглецю $CO_2$, що містився у зразку подається потоком кисню до електролітичної комірки (4) датчика і поглинається в ній розчином (5), що викликає його підкислення.

Підкислення призводить до зміни ЕДС електролітичної комірки (2, 3) і вихідної напруги високоомного підсилювача pH-метру (12), яке потім перетворювачем (13) конвертується в імпульси напруги з тривалістю, що пропорційна значенням цієї напруги. Імпульси напруги стабілізатором струму (14) перетворюються в імпульси струму, що протікають по ділянці ланцюга: анод (9) - допоміжний розчин (6) - токопроникliва целофанова перегородка (7) - поглинаючий розчин (5) - катод (8), викликають відновлення іонів водню на катоді, поглинають, нейтралізуючи при цьому кислоту, що утворюється при розчинені вуглекислого газу. Кількість електрики, яка була потрібна для нейтралізації, фіксується обчислювальним та індикаторним пристроєм (10), що відградуйовані по вмісту вуглецю (% мас.).

До складу поглинаючої розчину входять хлорид стронцію та хлорид калію. При поглинанні вуглекислого газу відбуваються наступні реакції:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3 \quad (2.1)$$

$$H_2CO_3 + SrCl_2 = SrCO_3 + 2HCl \quad (2.2)$$

$$HCl = H^{+} + Cl^{-} \quad (2.3)$$

При протіканні генераторного струму катіони водню відновлюються:

$$2H + 2e^{-} = H_2 \quad (2.4)$$

На цинковому аноді при протіканні струму утворюються іони цинку, взаємодіючі з допоміжним електролітом, що містить хлористий калій і фероціанід калію:

$$Zn\text{-}2e\text{-} = Zn^{2+} ; 3Zn^{2+} + 2Fe(CN)_6^{4+} + 2K^{+} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow \quad (2.5)$$

Новоутворена комплексна сіль – гексаціаноферит трицинку і дикалію випадає в осад.

Очищення $CO_2$ on line від солетвірних домішок оксидів азоту відбувалась за допомогою поглинаючого розчину, до складу якого входить концентрована сульфатна кислота та триоксид хрому.

По Карбону було зроблено три паралельні вимірювання з наступними результатами: 9.6%, 10.1 %, та 9.9%. Такі різні результати можливі через те, що зразок був не усереднений і тому до розгляду ми беремо всі три результати. Отже, відсотковий вміст вуглецю дорівнюватиме: 9,86%.

Рисунок 2.3 – Спектрограф ИПС-28

*Спектральний аналіз*

Спектральний аналіз проводили на спектрографі ИСП-28. Емісійний спектральний аналіз застосовується для кількісного, якісного, напівкількісного і порівняльного аналізу вмісту домішок (від 0,001 до кількох процентів) в порошкових і компактних пробах. Результати цього аналізу показали, що основу проби складає $Mn^{4+}$ 95-99%, відсотковий вміст $Zn^{2+}$ варіює від 1до 5%, також спектральний аналіз підтвердив наявність $Si^{4+}$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{3+}$ відсоток яких дорівнює по 0,01%.

# РОЗДІЛ ІІІ
# ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У сучасних сольових елементах живлення як електроліт використовують розчини амонію хлориду (класичні елементи Лекланше) та цинку хлориду. Як додатки застосовують кальцію хлорид, калію біхромат і хрому (ІІІ) сульфат.

За використання амонію хлориду електродні процеси описують таким рівнянням струмоутворюючої реакції:

$2MnO_2 + 2NH_4Cl + Zn \rightarrow ZnCl_2 \cdot 2NH_3 + H_2O + Mn_2O_3$

За використання цинку хлориду рівняння є таким:

$8MnO_2 + 4Zn + ZnCl_2 + 9H_2O \rightarrow 8MnOOH + ZnCl_2 \cdot 4ZnO \cdot 5H_2O$

Активна маса додатного електрода батарейок містить суміш мангану (ІІ) оксиду з графітом або ацетиленовою сажею і електролітом. Масова частка карбонвмісних компонентів становить 0,08– 0,20, залежно від призначення джерела струму. Чим вищі розрядні струми, на які розрахований мангано-цинковий елемент, тим вищий вміст струмопровідних додатків. Для підвищення ступеня використання окиснювача активну масу просочують розчином електроліту. Від'ємний електрод виготовляють з корозійностійкого цинку високого ступеня чистоти (масова частка цинку 0,9994 і більше).

Активним матеріалом анода є порошкоподібний цинк високого ступеня чистоти. Крім того, активна маса анода містить загущувач (гель-компонент), розчин електроліту, цинку оксид та інгібітор корозії.

Активна маса катода містить мангану (ІІ) оксид, графіт або ацетиленову сажу, розчин КОН і загущувач. Вміст компонентів в активній масі катода у різних виробників може коливатися в широкому діапазоні. Наприклад, вміст карбонвмісних матеріалів може сягати 15 % мас. і більше.

## 3.1 Визначення якісного і кількісного складу сольових батарейок

Першим етапом досліджень було визначення масового складу відпрацьованих гальванічних елементів. Попередньо зважені батарейки сольової та лужної природи розбирали на складові (які також зважували): цинковий корпус (циліндр), графітовий стержень, відпрацьований електроліт, ізолюючий пластик,

смолисту заливку, папір. Вміст батарейки наведено на рис. 3.1., усереднені результати масового складу наведено в табл. 3.1 та 3.2.

Рисунок 3.1 – Якісний склад внутрішнього вмісту сольової батарейки

Слід звернути увагу, що у сольових батарейках типу R6, R6KG, R03UG, з метою герметизації, складові компоненти розміщені у сталевому корпусі та ізольовані від цинкового електрода паперовою прокладкою. Тому в табл. 3.1 є графа, де вказана маса всіх металевих складових.

Таблиця 3.1 – Склад відпрацьованих сольових гальванічних елементів живлення

| **Назва батарейки** | **Країна виробництва** | **Вага, г** | **Вміст складових** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $MnO_2$ | | Паперові складові | | Металеві складові | | Карбонвмісні складові | |
| | | | г | %, мас | г | %, мас | г | %, мас | г | %, мас |
| Panasonic | Poland | 16,6 | 2,11 | 12,71 | - | - | 8,85 | 53,3 | 1,4 | 8,4 |
| UP! | UK | 7,4 | 0,49 | 6,6 | - | - | 2,21 | 3,0 | 0,9 | 12,2 |
| Videx | China | 6,7 | 3,31 | 49,8 | - | - | 0,5 | 7,5 | 0,5 | 7,5 |
| Varta | China | 7,7 | - | - | 0,4 | 5,2 | 1,5 | 20,4 | 0,6 | 8,0 |

Як видно з табл. 3.1, вміст цінних складових у сольових гальванічних елементах становить більше ніж 1/3 їх маси, а відпрацьованого електроліту – ~1\2. У відпрацьованих лужних елементах живлення (табл. 3.2) на металеві складові припадає лише 1\4 їх маси, а електродна частина становить майже 3\4. Як у сольових, так і в лужних гальванічних елементах поверхня цинкового електрода

покрита солями та оксидами продуктів електролізу і відпрацьованого електроліту, які важко відокремити. Це дає підстави стверджувати, що простим механічним способом відділяти металеві складові, зокрема цинк, неможливо.

Результати хімічного аналізу складових відпрацьованих гальванічних елементів сольової та лужної природи у перерахунку на метали та вуглець, наведені у табл. 3.2. Аналіз зразків здійснювали за типовими методиками [19].

Таблиця 3.2 – Вміст компонентів у відпрацьованих малих джерелах електричного струму

| Тип батарейки | Маса відпрацьованої батарейки, г | Цинк, %, мас | Залізо, %, мас | Нікель, %, мас | Манган, %, мас | Карбон, %, мас | Інші компоненти, %, мас |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| R20 | 64,21 | 18,3 | 9,0 | - | 18,7 | 15,5 | 38,5 |
| R6 | 16,08 | 17,1 | 11,5 | - | 16,9 | 15,5 | 39,0 |
| R6KG | 17,53 | 17,4 | 12,8 | - | 18,0 | 16,3 | 35,5 |
| R03UG | 8,70 | 16,8 | 8,6 | - | 17,3 | 15,8 | 41,5 |

[4]

Проведені дослідження показали, що усереднений вміст основних ресурсних компонентів у відпрацьованих гальванічних елементах такий (% мас): цинк 16 – 20; залізо 8 – 13; нікель 2 – 4; манган 17 – 29.

Обсяг відпрацьованих гальванічних елементів живлення становить 25 млн. штук на рік, а сольових – 6 млн. штук. Найуживанішими є пальчикові батарейки, середня маса яких ~ 20 г (маса відпрацьованої батарейки). Маса відпрацьованих сольових батарейок у рік відповідно становить 500 т, лужних – 120 т. Тому можна очікувати, що в перспективі залучення відпрацьованих гальванічних елементів живлення сольової та лужної природи до вторинного перероблення кількості вилучених компонентів (у перерахунку на метал) будуть такими (в рік): цинк – Zn 80 т; залізо – Fe 45 т; нікель – Ni 10 т; манган – Mn 92 т.

Запропоновано такі головні стадії утилізації відпрацьованих гальванічних елементів: сортування на стадії збору, подрібнення, лужне вилуговування цинку, фільтрування, електрохімічне вилучення цинку із цинкатних розчинів

вилуговування, магнітна сепарація заліза та нікелю із нерозчинного залишку, випалювання залишку.

Сортувати потрібно з метою відокремлення сольових та лужних гальванічних елементів від інших типів. Цю стадію доцільно здійснювати у пунктах реалізації нових батарейок, шляхом їх обміну.

Оскільки типові елементи живлення сольової та лужної природи містять цинк не лише у зовнішній частині, тому необхідно відсортовані батарейки подрібнити. Стадія подрібнення повинназабезпечити лише часткове їх кускування (0,5–0,7 см) для доступу розчинника до цинкових складових, що дасть змогу значно зекономити енергозатрати порівняно з повним помолом.

Стадія вилуговування передбачає розчинення подрібнених батарейок. Як розчинник запропоновано лужний розчин (2н NaOH), що дасть змогу селективно відділити основний компонент цинк від інших складових за реакцією:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Цинк у вигляді цинкату переходить у розчин, який необхідно відфільтрувати від іншихнерозчинних компонентів.

Відфільтрований розчин подають на електрохімічне вилучення цинку:

$$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$$

Утворений лужний розчин доцільно повторно використовувати для вилуговування цинку знових партій батарейок. Це дасть змогу здійснювати процес вилуговування у замкнутому циклі. Відфільтрований залишок необхідно висушити та подати на магнітну сепарацію длявідокремлення заліза й нікелю.

### 3.2 Методика синтезу шпінелі $ZnMn_2O_4$

Синтез шпінелі $ZnMn_2O_4$ здійснюємо задля переробки відпрацьованих гальванічних елементів (сольових батарейок). Для наочності експерименту беремо чотири сольові відпрацьовані батарейки. Розпочинаємо із розбору батарейки на складові частини, спочатку знімаємо верхню захисну плівку, яка представляє собою міцний металевий корпус. Цинковий стаканчик відділений від металевого корпусу захисною плівкою. Знімаємо позитивний і негативний

полюс, потім обережно виймаємо графітовий електрод, який найчастіше використовують при електролізі. Чорний порошок, який знаходиться всередині цинкового стаканчика представляє собою оксид марганцю (IV).

Рисунок 3.2 – Чорний порошок $MnO_2$ до промивання і прожарювання

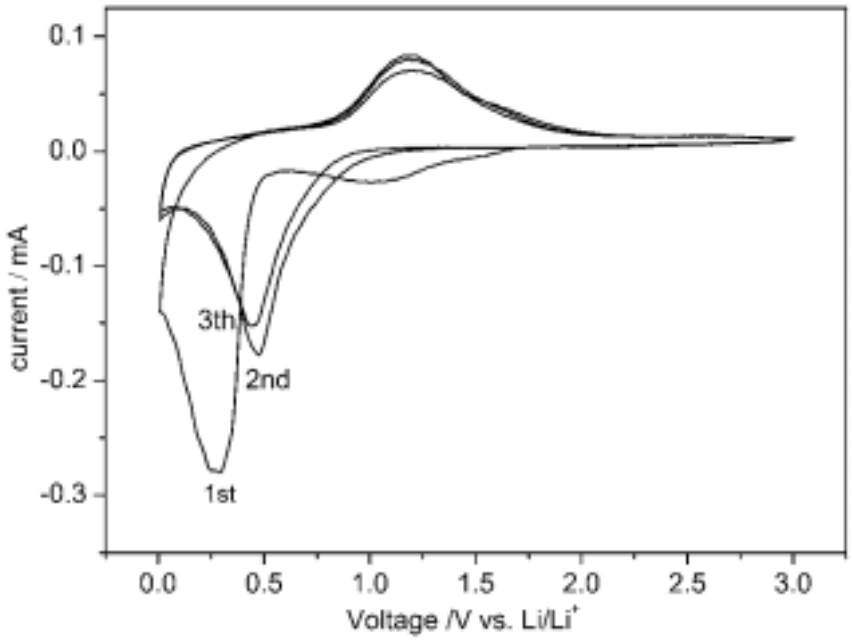
Рисунок 3.3 – Цинковий стаканчик до відмивання від амонію хлориду

Цинковий стаканчик, отриманий в процесі розбору батарейки, подрібнюємо на шматочки невеликого розміру. Потім поміщуємо в стакан, заливаємо дистильованою водою і поступово нагріваємо, тим самим відмиваємо від хлориду амонію і отримуємо чистий цинк. Оксид марганцю $MnO_2$ отримуємо із чорної пасти в середині батарейки. Спочатку чорний порошок потрібно промити теплою водою в процесі чого відбувається відмивання від $NH_4Cl$, після промивання масу фільтруємо і просушуємо. Просушування проводимо в печі при температурі 800 °С протягом 5 годин. В одержаному чорному порошку визначаємо вміст марганцю шляхом трилонометричного титрування. Для цього порошок після прожарювання розчиняємо в концентрованій азотній кислоті, потім додаємо 3 % перекис водню, перемішуємо з використанням магнітної мішалки. Для того, щоб розчинити приблизно 1 г порошку потрібно взяти 30 мл

концентрованої 65% нітратної кислоти і 200мл перекису водню розчин потрібно підігрівати постійно, після розчинення фільтруємо і лише після цього визначаємо концентрацію $Mn^{2+}$ титруванням трилоном Б. Після цього розраховуємо масову частку $MnO_2$ (у %) в чорній пасті із батарейки.

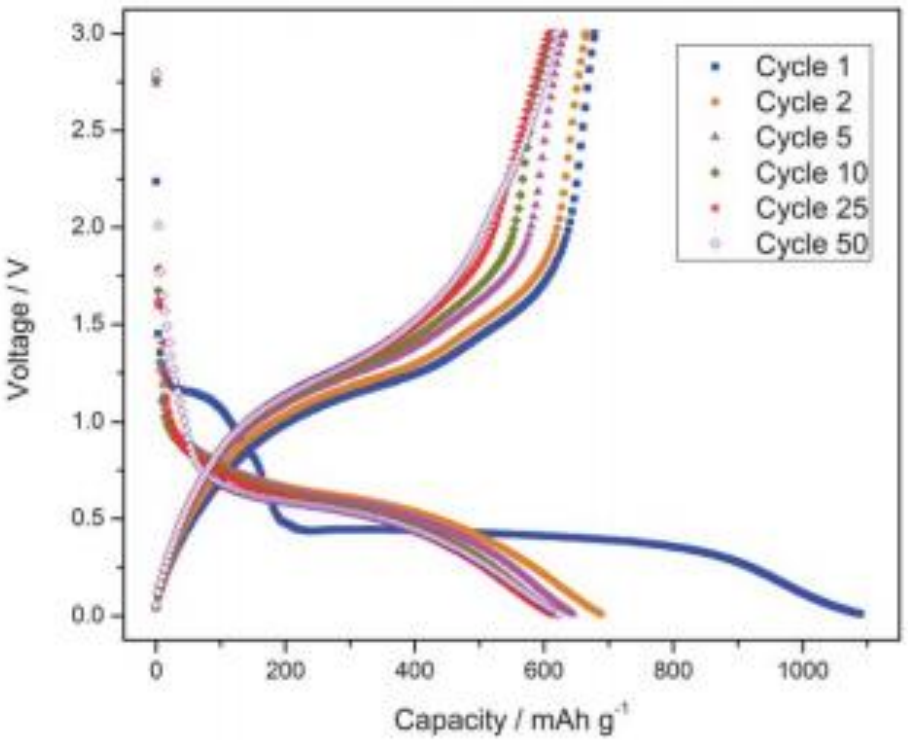
Потім розраховуємо скільки треба взяти Zn та $MnO_2$ для одержання 5 г $ZnMn_2O_4$, при цьому враховуємо вміст $MnO_2$ в чорному порошку із батарейки. Розчиняємо цю суміш в азотній кислоті в присутності пероксиду водню, одержуємо розчин нітратів цинку та марганцю, осаджуємо содою, фільтруємо, промиваємо водою, осад висушуємо і прожарюємо при 600-700 °С.

Для того, щоб перевірити придатність шпінелі $ZnMn_2O_4$, прожареної при 700 $^{\circ}$C як анодного матеріалу для ЛІБ, електрохімічно було досліджено активність екстракції Li за допомогою CV. На рис. 3.4 показані перші три цикли CV при швидкості сканування 0,1 мВ в діапазоні напруг 0,01–3,00 В проти Li / $Li^+$. Перший цикл показує широкий і незворотний пік зниження з центром в 1,0 В, що зникає в наступних циклах. Це може бути пов'язане з незворотнім розкладанням розчинника в електроліті для утворення твердої електролітної інтерфази (SEI) поверхні $ZnMn_2O_4$. Ще один пік, розташований приблизно на 0,25 В першому циклі об'єднується в один широкий пік (з центром в 0,45 В) у наступних циклах. Два піки, що перекриваються, можуть відповідати незворотному електрохімічному введенню літію в реакцію, яка призвела до перетворення $ZnMn_2O_4$ до металевого Zn і аморфного $Li_2O$.




[20]

Рисунок 3.4 – Циклічні вольтамперограми для шпінелі $ZnMn_2O_4$-700 C / Li (номери циклів позначені на графіку)

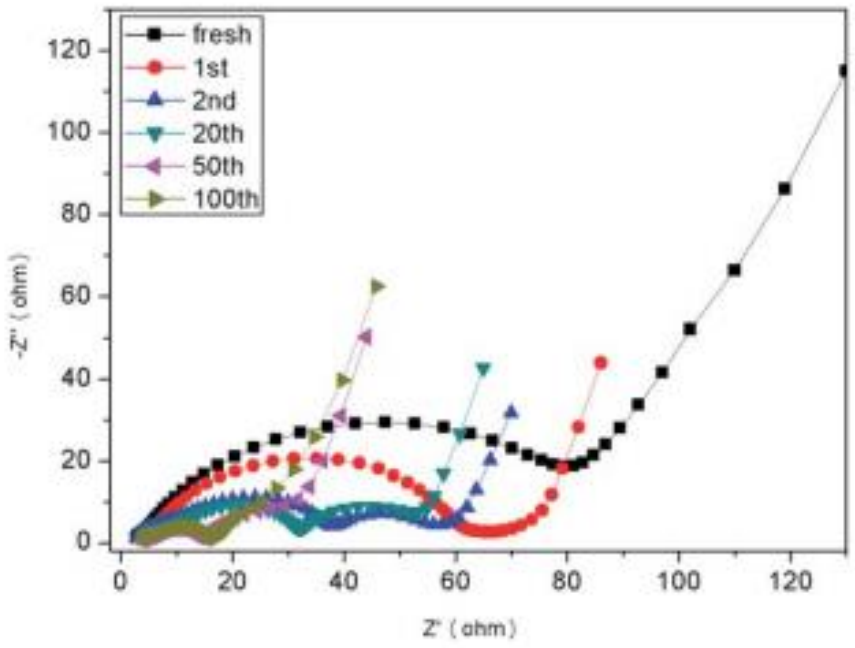



[21]

Рисунок 3.5 – Криві розряду та заряду елементу $ZnMn_2O_4$-700 °C / Li при щільності струму 100 мА

Як показано на рис. 3.5, піки напруги $ZnMn_2O_4$ між 0,01 і 3,00 В у першому етапі розряду демонструють дві очевидні області напруги, що забезпечують загальну потужність 1088 мАг.

Матеріал $ZnMn_2O_4$ має високу кристалічну і пористу текстуру, яка забезпечує короткі дифузійні шляхи для іонів літію.




[22]

Рисунок 3.6 – Діаграми Найквіста Li / $ZnMn_2O_4$

На рис 3.6. пряма лінія в діапазоні низьких частот зумовлена іонами літію, процес дифузії та накопичення відбувається в основній частині робочого електроду. Опір комірки явно стабільний з 2-го по 20-й цикл. Однак переходи в помірній частоті стали коротшими і стабільнішими після 50-го циклу, а в переходи у високій частоті стають меншими порівняно з 20-м циклом. Ця зміна, ймовірно, зумовлена електрохімічним ефектом фрезерування. Тобто частинки стануть меншими, коли відбувається електрохімічне подрібнення. Цей процес подрібнення буде збільшувати загальну площу поверхні матеріалу електрода так, щоб площа контакту між активним матеріалом та електролітом, збільшувалася. Ці спостереження можуть також пояснити хороший рівень збереження ємності та швидкість роботи електроду $ZnMn_2O_4$.

# РОЗДІЛ IV
# ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

## 4.1 Опис принципової технологічної схеми утилізації сольових батарейок

**Стадія розчинення**

Для отримання твердого розчину в системі MnOx-ZnO використано обробку нітратною кислотою з наступним осадженням нітратів при дії натрію гідрокарбонату, оскільки ні марганець, ні цинк не утворюють добре розчинних стійких карбонатних комплексів та солей. Оксалатне осадження застосовувати не можна через хорошу розчинність оксалатних комплексів цинку. Аналогічно, не можна було осаджувати нітрат цинку лугом через його хорошу розчинність в надлишку лугу з утворенням стійкого комплексу.

Під час розчинення спостерігається активне виділення газу. Процес контролюють по закінченню виділення газу.

Синтез шпінелі $ZnMn_2O_4$ здійснюємо задля переробки відпрацьованих гальванічних елементів (сольових батарейок).

**Стадія осадження**

Осадження проводять каустичною содою згідно реакції:

$$Zn(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2 + 2Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + MnCO_3 + 4NaNO_3$$

Отримані шляхом співосадження оксалатів зразки мають хорошу гомогенність, містять фазу заміщеного марганцем ZnO, а також домішкову фазу $ZnMnO_3$, що утворюється при 400°C і стабільну в досить широкому інтервалі температур (до 600°C). $ZnMnO_3$ має шпінелеподібну структуру і через свою стійкість значно уповільнює процес переходу марганцю в нижчий ступінь окислення при підвищенні температури.

Вище 600 °C у системі відбуваються нові структурні перетворення. Також відбувається хімічна зшивка з окисом цинку міцними зв'язками Al-O-Mn. Специфіка поведінки змішаних оксидів, що містять марганець, пов'язана з їх здатністю до втрати або приєднання кисню в певних температурних інтервалах і середовищах з відповідною цією зміною ступеня окислення іонів марганцю.

**Стадія промивання**

Промивання виконують дистильованою водою, температура якої близька до температури кипіння. Частина води акуратно зливається та доливається нова порція дистильованої води, близької до кипіння. З розчину, що зливається, відбирають проби на карбонат- і сульфат-іони. Процес декантації проводять кілька разів, до негативної проби з хлоридом барію. Зазвичай для цього потрібно зливати і доливати воду 5-6 разів.

**Стадія центрифугування**

Після завершення промивання декантований осад відділяють від кислих вод на центрифузі до залишкової вологості 30% і передають на висушування.

**Стадія висушування**

В процесі висушування залишкова волога видаляється з одержаного осаду карбонатів у вигляді пари.

**Стадія прожарювання**

При прожаюванні карбонити розкладаються до оксидів марганцю (II) та цинку марганцю (II) з наступним окисленням оксиду киснем повітря. Вже за 300° С іони $Mn^{+2}$ вбудовуються в решітку ZnO, але цей процес завершується лише при 600 °С протягом 9 годин.

**Стадія подрібнення**

Для отримання однорідної порошкоподібної дисперсії спечену шпінель подрібнюють на дробарці.

**Стадія фасування**

Передбачено фасування шпінелі в різні види тари ваговим методом. Маса нетто пакування визначається замовником.

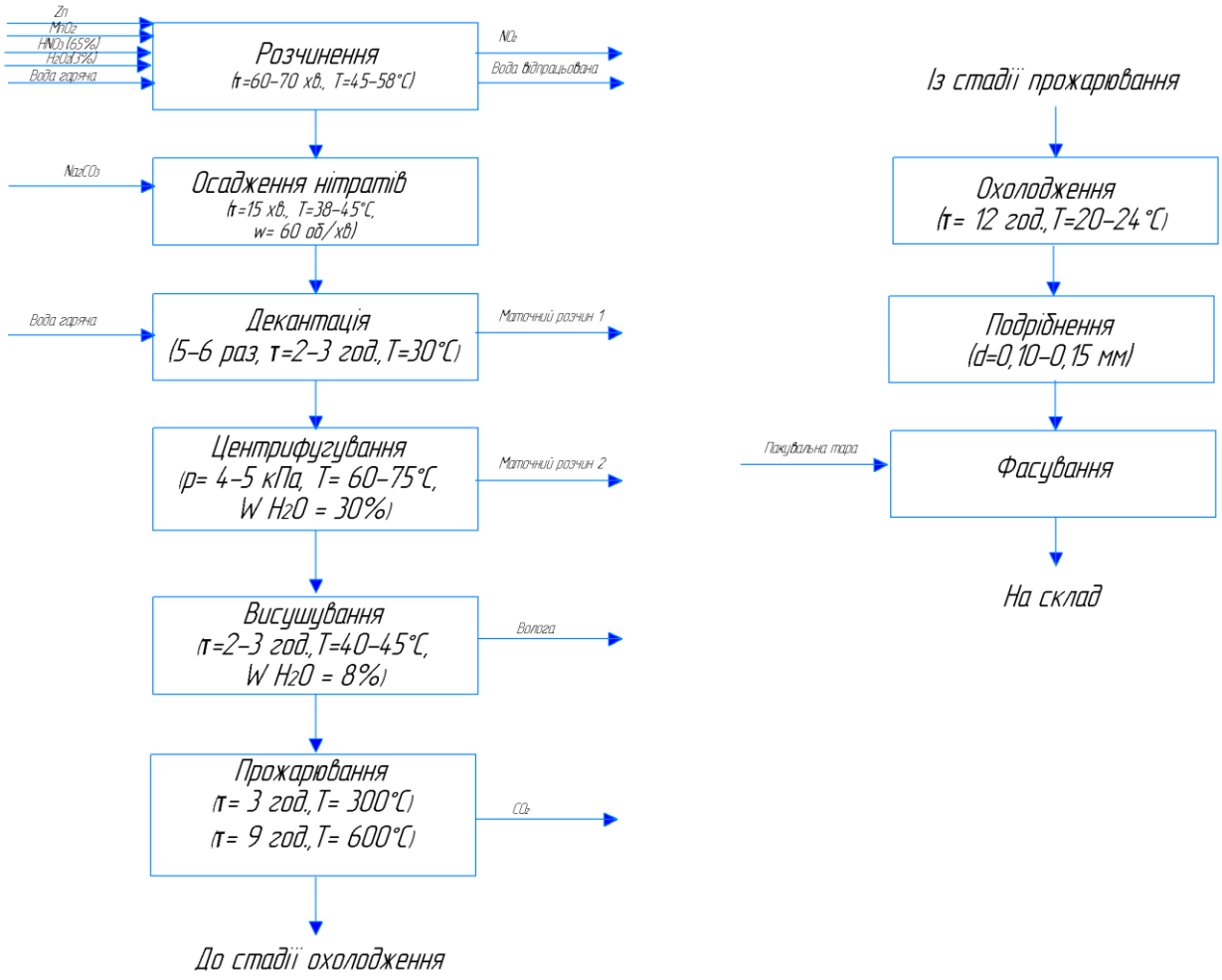



Рисунок 4.1 – Принципова технологічна схема синтезу шпінелі

### 4.2 Розрахунок матеріального балансу

***Матеріальний баланс стадії розчинення***

Синтез шпінелі $ZnMn_2O_4$ здійснюємо задля переробки відпрацьованих гальванічних елементів (сольових батарейок).

Були взяті наважки наступних речовин: Zn з металевого стаканчика, $MnO_2$ із чорної пасти в середині батарейки, $HNO_3$.

Реакція відбувається в присутності перекису водню.

Наважки були розраховані для повного виходу кінцевого продукту з 20% надлишком, відповідно до рівняння реакції:

$4Zn + 9HNO_3 = NO_2\uparrow + 4Zn(NO_3)_2 + 3H_2O$

$MnO_2 + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + H_2O$

Наважки речовин розраховувалися за формулами:

m (Zn) = 65,39 · 1,2 = 78,468 кг

m ($MnO_2$) = (54,95 + 2· 16,00) · 1,2 = 104,34 кг

m ($HNO_3$) = 11· (1,01 + 14,07 + 3 · 16,00) · 1,2= 302,78 кг

***Матеріальний баланс стадії осадження***

Осадження проводять каустичною содою згідно реакції:

$Zn(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2 + 2Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + MnCO_3 + 4NaNO_3$

Наважка розрахована з 20% надлишком

m ($Na_2CO_3$) = 2· (2 · 23,00 + 12,01 + 3 · 16,00) · 1,2 = 254,4 кг

Маса одержаних карбонатів становить:

m ($ZnCO_3$) = 65,39 + 12,01 + 3· 16,00 = 125,40 кг

m ($MnCO_3$) = 54,94 + 12,01 + 3· 16,00 = 114,95 кг

Сумарно 125,4 + 114,95 = 240,35 кг

***Стадія промивання***

Промивання виконують дистильованою водою, температура якої близька до температури кипіння 5-6 разів.

m ($H_2O$) = 240,35 · 6 = 1442,1 кг

***Центрифугування***

Після завершення промивання декантований осад відділяють від кислих вод на центрифузі до залишкової вологості 8% і передають на висушування.

***Висушування***

В процесі висушування залишкова волога видаляється з одержаного осаду карбонатів у вигляді пари. Втрати на етапі висушування відсутні.

***Матеріальний баланс стадії прожарювання***

При прожаюванні карбонати розкладаються до оксидів марганцю (II) та цинку (II) при цьому оксид карбону (IV) безперервно відводиться з печі.

Маса видаленого $CO_2$ становить:

$m\ (CO_2) = 2 \cdot (12{,}01 + 2 \cdot 16{,}00) = 88{,}02$ кг

Вже за 300° іони $Mn^{+2}$ вбудовуються в решітку ZnO, але цей процес завершується лише при вищих температурах. Отримана в результаті прожарювання при 300 °С суміш оксидів обпалюється в електропечі при 600 °С протягом 6 годин.

$2ZnO + 4MnO + O_2 \rightarrow 2ZnMn_2O_4$

$m\ (ZnMn_2O_4) = 65{,}39 + 2 \cdot 54{,}94 + 4 \cdot 16 = 237{,}67$ кг

***Матеріальний баланс стадії подрібнення***

Втрати на етапі подрібнення приймаємо в розмірі 2%.

Вихід шпінелі становить

$m\ (ZnMn_2O_4) = 237{,}67 \cdot 0{,}98 = 232{,}92$ кг

Таблиця 4.1 – Матеріальний баланс виробництва

| **Стадія розчинення** | | | |
|---|---|---|---|
| **Прихід** | | **Витрата** | |
| **Сировина** | **Маса, кг** | **Сировина** | **Маса, кг** |
| **1** | **2** | **3** | **4** |
| Zn | 78,47 | $Zn(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2$ | 360,35 |
| $MnO_2$ | 104,34 | $NO_2$ | 4,00 |
| $HNO_3$ | 302,78 | Непрореагований надлишок | 121,24 |
| **Разом** | **485,59** | **Разом** | **485,59** |
| **Стадія осадження** | | | |
| **Прихід** | | **Витрата** | |
| **Сировина** | **Маса, кг** | **Сировина** | **Маса, кг** |
| $Zn(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2$ | 360,35 | $ZnCO_3$ | 125,40 |
| $Na_2CO_3$ | 254,40 | $MnCO_3$ | 114,95 |
| | | $NaNO_3$ | 275,96 |
| | | Непрореагований надлишок | 98,44 |
| **Разом** | **614,75** | **Разом** | **1968,5** |

*Продовження таблиці 4.1*

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| **Стадія промивання** | | | |
| **Прихід** | | **Витрата** | |
| **Сировина** | **Маса, кг** | **Сировина** | **Маса, кг** |
| $ZnCO_3 + MnCO_3$ | 240,35 | $ZnCO_3 + MnCO_3$ (вологість 50%) | 480,70 |
| $H_2O$ | 1442,10 | Кислі промивні води | 1201,74 |
| **Разом** | **1682,45** | **Разом** | **1682,44** |
| **Стадія центрифугування** | | | |
| **Прихід** | | **Витрата** | |
| **Сировина** | **Маса, кг** | **Сировина** | **Маса, кг** |
| $ZnCO_3 + MnCO_3$ (вологість 50%) | 480,70 | $ZnCO_3 + MnCO_3$ (вологість 8%) | 259,57 |
| | | Волога | 19,23 |
| **Разом** | | **Разом** | |
| **Стадія висушування** | | | |
| **Прихід** | | **Витрата** | |
| **Сировина** | **Маса, кг** | **Сировина** | **Маса, кг** |
| $ZnCO_3 + MnCO_3$ (вологість 8%) | 259,57 | $ZnCO_3 + MnCO_3$ | 240,35 |
| | | Волога | 19,23 |
| | | Втрати | 0,00 |
| **Разом** | | **Разом** | |
| **Стадія прожарювання** | | | |
| **Прихід** | | **Витрата** | |
| *Перша стадія при 300 °С* | | | |
| **Сировина** | **Маса, кг** | **Сировина** | **Маса, кг** |
| $ZnCO_3 + MnCO_3$ | 240,35 | MnO | 70,94 |
| | | ZnO | 81,41 |
| | | $CO_2$ | 88,02 |
| **Разом** | **240,35** | **Разом** | **240,35** |
| *Друга стадія при 600 °С* | | | |
| MnO | 70,94 | $ZnMn_2O_4$ | 237,67 |
| ZnO | 81,41 | Непрореагований надлишок | 46,09 |
| $O_2$ | 32,00 | | |
| **Разом** | **283,76** | **Разом** | **283,76** |
| **Стадія подрібнення** | | | |
| **Прихід** | | **Витрата** | |
| **м** | **Сировина** | **Сировина** | **Маса, кг** |
| $ZnMn_2O_4$ | 237,67 | $ZnMn_2O_4$ | 232,92 |
| | | Втрати | 4,75 |
| **Разом** | **237,67** | **Разом** | **237,67** |

### 4.3 Розрахунок та підбір основного технологічного обладнання

Хімічним реактором (надалі ХР) називається апарат, в якому відбуваються хімічні реакції, що супроводжуються явищами масо- і теплообміну. Типовими є ХР з різними пристроями для перемішування реагентів, промислові печі, контактні апарати тощо. Усі апарати, розташовані до ХР, призначені для підготовлення сировини до її хімічної переробки, всі ті, що знаходяться після нього, необхідні для розділення утворених продуктів. Від правильності вибору залежить ефективність усього технологічного процесу.

Будь-який ХР складається з таких структурних елементів: реакційного об'єму, в якому власне і відбуваються хімічні реакції; пристроїв для введення і виведення матеріальних та енергетичних потоків; пристроїв для змішування 52 і розподілу реагентів та перемішування реакційної маси; теплообмінні елементи для відведення теплоти екзотермічних реакцій і підведення теплоти для здійснення ендотермічних реакцій. На рис.4.2 показано найважливіші структурні елементи типового ХР на прикладі простого і досить розповсюдженого в хімічній промисловості реактора з механічною мішалкою і теплообмінною оболонкою.

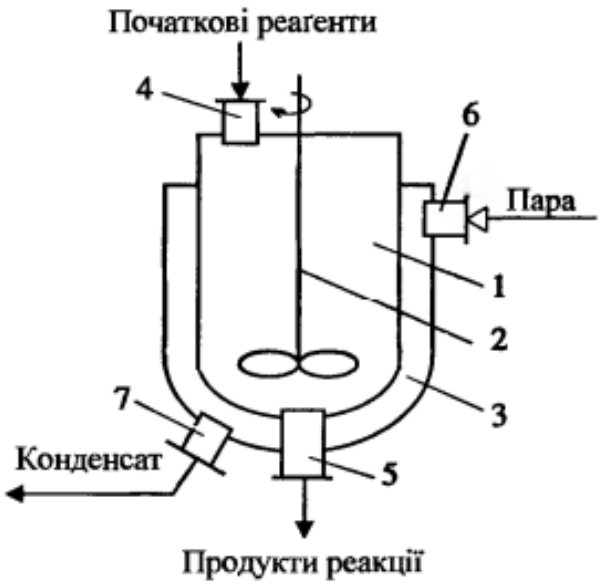



Рисунок 4.2 – Структурні елементи реактора: 1 – реакційний об'єм; 2 – пристрій для перемішування – механічна пропелерна мішалка; 3 – теплообмінна оболонка; 4,6 – пристрої для введення потоків (5 – штуцер для виведення продуктів реакції; 7 – штуцер для виведення конденсату водяної пари)

Більшість реакторів із перемішувальними пристроями – це циліндричні порожнисті апарати, перемішування в яких здійснюється механічними мішалками чи пневматично або за допомогою струменевоежекторного пристрою.

Вид мішалки, яку застосовують для перемішування певного реакційного середовища, залежить від його густини і в’язкості, а також розмірів апарата. До найпоширеніших видів механічних мішалок належать пропелерні, лопатеві, рамні, якірні, турбінні тощо. Значно рідше застосовують мішалки шнекового типу.

Декантер є ємністю для осадження частинок зі шнеком, що обертається. Під дією сили тяжіння тверді частинки, важчі за рідину, осідають на дно ємності, утворюючи осадовий шар. Наприклад, декантер можна застосовувати як своєрідний освітлювальний резервуар.

Продукт, що підлягає розподілу, підводиться в завантажувальну зону шнека декантера через центральну трубу. Тут він подається в напрямку обертання шнека і надходить через отвори в корпусі шнека в порожнину барабана декантера.

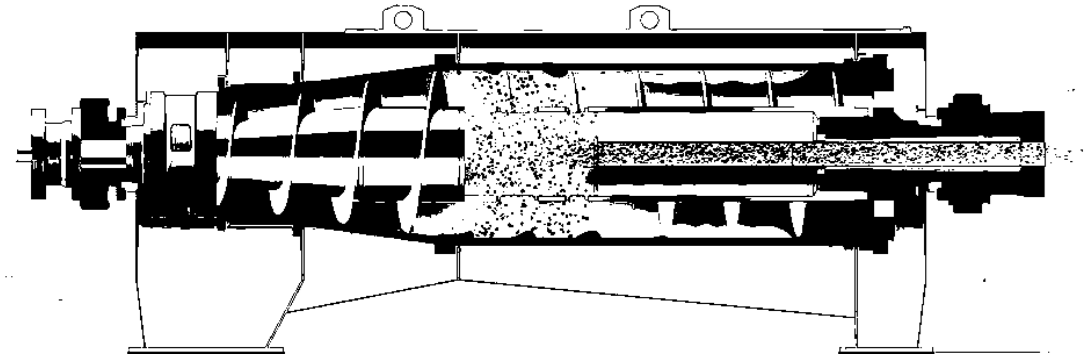


Рисунок 4.3 – Схема декантера

Барабан декантера має форму циліндра, що переходить у конус, і обертається зі швидкістю, що відповідає конкретній задачі по поділу. У порожнині барабана продукт у полі дії відцентрових сил розподіляється по внутрішній стінці барабана, утворюючи концентричний шар. Тверді частинки, що містяться в продукті, осідають під впливом відцентрової сили на внутрішній поверхні барабана. Довжина циліндричної частини, а також кут конічної частини барабана можуть бути змінені під час виготовлення декантера з урахуванням конкретного завдання поділу.

Шнек декантера просуває тверду осаджену фазу в напрямку області вивантаження твердої речовини. Шнек обертається з більш низькою диференціальною швидкістю щодо барабана і просуває тверду осаджену фазу в напрямку конічної частини барабана. Ця диференціальна швидкість визначає час перебування осаду в барабані декантера. Час перебування твердої фази в барабані є основним фактором, що визначає ступінь зневоднення, що досягається. Ступінь зневоднення може бути оптимізована для кожної конкретної задачі розподілу шляхом зміни диференціальної швидкості обертання шнека. Виконання шнека визначається конкретним застосуванням та завданням поділу.

Через розвантажувальні отвори конічної частини барабана тверда фаза під дією відцентрової сили потрапляє в розвантажувальну камеру і скидається вниз.

Очищена рідина (рідка фаза) тече до циліндричної частини барабана і виходить через отвори в кришці. У цих отворах знаходяться точно регульовані пластини (Затворний пристрій), за допомогою яких встановлюється рівень шару рідини («глибина ставка») у барабані. Далі фугат під впливом відцентрової сили потрапляє у нерухому камеру і зливається самопливом.

Промислові печі класифікують за такими ознаками: джерелом теплової енергії; способом нагрівання; технологічним призначенням; способом завантаження тощо. За джерелом теплової енергії розрізняють:

1)паливні печі, в яких теплота виділяється внаслідок згорання палива;

2)електричні печі, в яких електрична енергія перетворюється в теплову;

3)печі, в яких необхідна температура досягається внаслідок теплоти екзотермічної реакції, що відбувається в апараті.

За способом нагрівання розрізняють:

1)печі прямого нагрівання;

2)печі непрямого нагрівання, в яких теплота від джерела теплової енергії передається до матеріалу, що нагрівається через стінку (наприклад, печі півкоксування і коксування із зовнішнім обігрівом, реторні, тигельні, муфельні та трубчасті печі).

Печі прямого нагрівання, у свою чергу, поділяють на:

а) печі, в яких джерело теплової енергії безпосередньо контактує з матеріалом (цементні печі, печі кальцинації у виробництві глинозему, електродугові печі);

б) печі, в яких теплова енергія виділяється безпосередньо в матеріалі, що нагрівається (наприклад, шахтні печі, в яких випалюється шихта з паливом, при випалюванні колчедану, термоокиснювальному піролізі метану);

в) печі, в яких теплота від джерела теплової енергії передається до матеріалу, що нагрівається, гарячим повітрям або топковими газами;

г) печі, в яких основна частина теплової енергії надходить внаслідок випромінювання розжареними твердими тілам (тунельні печі, печі відбиття).

За технологічним призначенням розрізняють печі для виділення вологи з твердих матеріалів, які називають сушарками; печі нагрівання – апарати для нагрівання матеріалу без зміни їх агрегатного стану: плавильні печі для розтоплення матеріалу (електропечі, вагранки); випалювальні печі для випалювання мінеральної сировини і виробів із неї; печі піролізу для термічного перероблення палива без доступу повітря тощо [31].

Електрична піч (рис. 4.4) з температурою до 1200 ℃, цифровиим дисплеєм або панеллю керування сенсорним екраном на вибір.

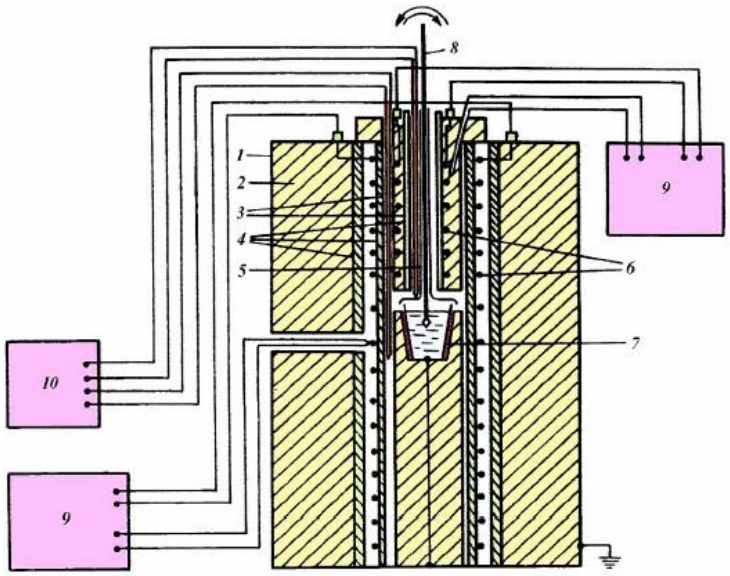



Рисунок 4.4 – Схема кристалізаційної печі з одним нагрівачем: 1 – оболонка корпусу 2 – теплоізоляційний «ультралегковаг» 3 – контрольна термопара 4 –

алундові труби 5 – зразок 6 – нагрівач 7 – кристалоутримувач 8 – терморегулятори 9 – цифровий вольтметр

Об'ємний насос з робочими ланками у вигляді гвинтів, що обертаються в нерухомій обоймі (роторний насос, в якому витискним елементом служить гвинт). Гвинтовий насос — роторно-обертальний насос з переміщенням рідкого середовища уздовж осі обертання робочих органів (різновид шнекової машини).

Промисловість випускає гвинтові насоси різних конструкцій. Насоси цього типу конструктивно прості, відрізняються великим ККД, безшумністю і довговічністю роботи.

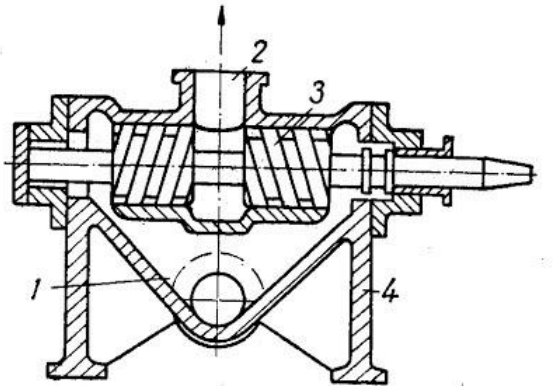



Рисунок 4.5 – Схема гвинтового насосу: 1 – порожнина всмоктування, 2 – нагнітальний патрубок, 3 – вал з черв’яком, 4 – корпус

У корпусі 4 насосу змонтовано вал з черв’яком 3, що має праву та ліву різь і з’єднаний з валом приводного двигуна. При обертанні черв’ячного вала рідина з порожнини всмоктування 1 надходить до черв’яка зліва і справа і подається всередину, де міститься нагнітальний патрубок 2.

Гвинтові насоси відрізняються також прямолінійністю руху рідини в робочих органах і відсутністю перемішування і збовтування рідини, а також повною рівномірністю подачі.

Гвинтові насоси забезпечують отримання великих тисків; вони компактні і використовуються для подачі чистих рідин різної в'язкості. Продуктивність гвинтових насосів складає від 1,5 до 5000 м$^3$/год. (0,0004 – 1,4 м$^3$/с) при тиску нагнітання до 17,5 МН/м2 і числах обертання до 85 об/с.

Стрічкова сушарка. Висушування матеріалу проводиться безперервно при атмосферному тиску. У камері 1 сушарки (рис. 4.6) шар висушуваного матеріалу рухається по стрічці 2, натягнутій між провідними 3 і відомим 4 барабанами. Вологий матеріал подається на один кінець стрічки, а підсушений видаляється з другого кінця. Сушка забезпечується гарячим повітрям або топочними газами, які рухаються протитоком або перекрестним током для направлення руху матеріалу.

В однострічкових сушарках із сплошною стрічкою зазвичай спостерігається нерівномірне висушування матеріалу: у внутрішній частині шару, зверненої до стрічки, кінцева вологість вище, ніж у його наружній частині, яка омивається газами чи повітрям.

Більш ефективне застосування багатострічкових сушарок з стрічками з металевої сітки. В них сушильний агент рухається перпендикулярно площині стрічки скрізь шар матеріалу, що знаходиться на її поверхні, т.е. перекрестним током. При пересипанні матеріалу зі стрічки на стрічки збільшується поверхня його стикания із сушильным агентом, що сприяє підвищенню швидкості та рівномірності сушки.

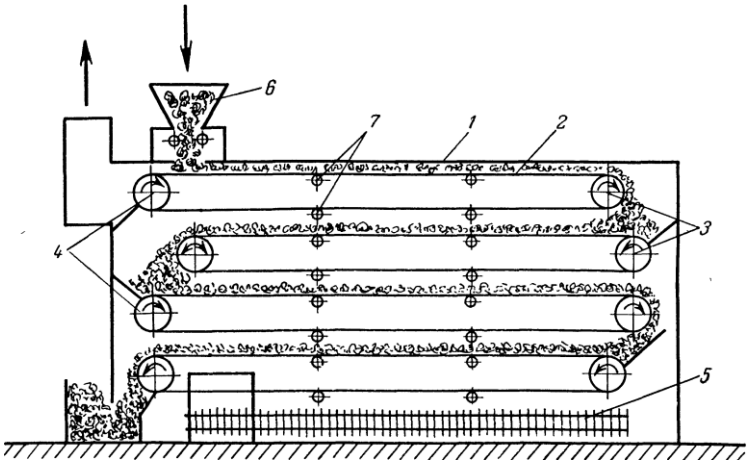



Рисунок 4.6 – Стрічкова сушарка

До подрібнювального обладнання ударної дії відносяться дробарки, робочими органами яких є молотки, штифти, фігурні пальці та ін.

В них подрібнення продукту проходить в результаті ударів по ньому стальних молотків, ударів частинок до кожуха дробарки і протиранням крізь штамповане сито, яке є основною частиною кожуха дробарки.

Молоткова дробарка (рис. 4.7.) має наступну будову. На роторі 2 радіальне закріплені на вісях 4 молотки 3. Ротор поміщено в середину корпуса 1, верхня частина якого являє собою рифлену напівкруглу поверхню 5, яка називається відбійною плитою, яка закінчується розвантажувальним патрубком, у нижній частині, закріплена металева сітка 11, з отворами діаметром 0,5 мм. Матеріал подається через боковий патрубок подаючим механізмом 6, який являє собою шнек, що приводиться в рух черв'ячною передачею.

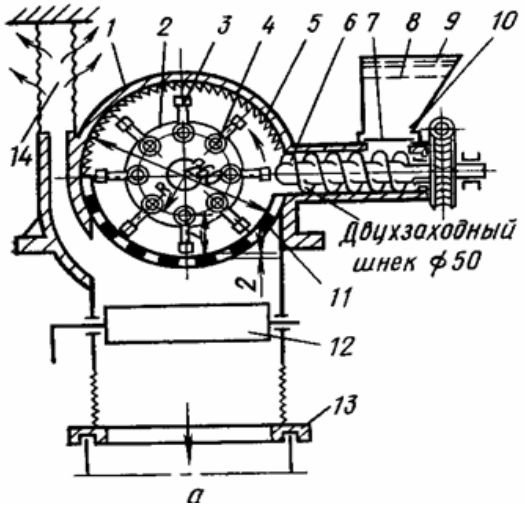



Рисунок 4.7 – Схема молоткової дробарки.

Центрифуга марки ОГШ-352 складається з ротора, шнека, редуктора корінних опор ротора, кожуха живильної труби. Ротор в зібраному вигляді складається з циліндричного корпуса двох цапф і конічної вставки. Цапфи одночасно є торцовими днищами ротора. В одній цапфі є для зливу рідкої фази. До цапфи кріпиться поворотне кільце, яким можна регулювати радіус отвору для зливу. В другій цапфі є вікна для вивантаження осаду. Ротор має дві опори із підшипників кочення. Витки шнека наварені на пустотілий циліндричний барабан. Шнек за допомогою підшипників кочення опирається на цапфи ротора. Редуктор служить для передачі обертання від ротора до шнека і є планетарним двохступінчастим механізмом. Кожух служить для роздільного відводу кліткового соку і осаду та закриває рухомі частини центрифуги. До центрифуги додаються два шківи, які забезпечують частоту обертання ротора 2000 і 2300 об/хв.

Центрифуга працює наступним чином. Кашка по живильній трубі поступає в камеру всередині шнека і через отвори в його обичайці вводиться в ротор. Тут під дією відцентрових сил тверді тяжкі частинки осідають на внутрішній
поверхні ротора і транспортуються шнеком в напрямку малого діаметра конусної частини центрифуги (за рахунок різних частот обертання ротора і шнека). Осад виводиться через завантажувальні вікна ротора в камеру вивантаження осаду, звідки двома скребками виводиться з центрифуги.

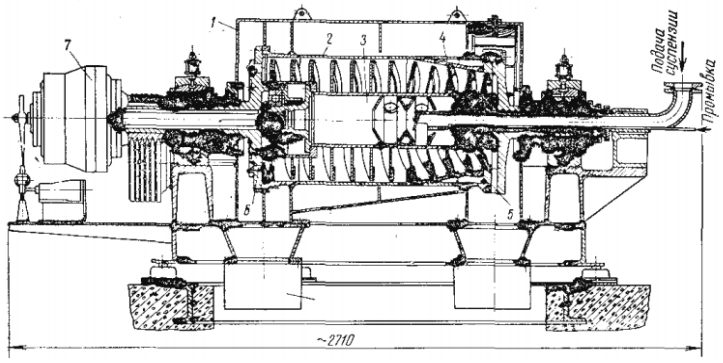



Рисунок 4.8 – Схема центрифуги марки ОГШ-352 : 1– кожух, 2– зовнішній барабан 3– внутрішній барабан, 4– шнек, 5 – сопла для тяжкої фракції, 6 – отвір для легкої фракції, 7– планетарний редуктор.

### 4.4 Розроблення апаратурно-технологічної схеми виробництва

Попередньо зважені стехіометричні кількості подрібненого цинку та порошкоподібного манган оксиду надходять в реактор ***3*** для розчинення. Реактор ***3*** наповнюється концентрованою нітратною кислотою до початку подачі реагентів. Введення реагентів відбувається в присутності пероксиду водню при стабільній роботі мішалки для уникнення комкування. Водень, що виділяється та всі газоподібні продукти реакції викидаються в атмосферу. Збирання водню є недоцільним через його незначний об’єм. Процес контролюють по закінченню виділення газу і розчин нітратів передають в реактор ***6*** для осадження каустичною содою. Закінчення процесу визначають за появою пластівців карбонатного осаду. Реакційну суміш відкачують насосом ***7*** на декантер ***8*** для промивання. Промивання виконують дистильованою водою, температура якої близька до температури кипіння. Частина води акуратно зливається та доливається нова порція

дистильованої води, близької до кипіння. З розчину, що зливається, відбирають проби на карбонат- і сульфат-іони. Процес декантації проводять кілька разів, до негативної проби з хлоридом барію. Зазвичай для цього потрібно зливати і доливати воду 5-6 разів. Відмиту суспензію карбонатів цинку і мангану з промивною водою перекачують на центрифугу ***10*** для зневоднення. Осад карбонатів із залишковою вологістю 8% передають на висушування до стрічкової сушарки ***12***. В процесі висушування залишкова волога видаляється з одержаного осаду карбонатів у вигляді пари. Висушений осад шнеком ***13*** транспортують до кристалізаційної печі ***14*** на прожарювання.

При прожаюванні карбонити розкладаються до оксидів марганцю (II) та цинку марганцю (II) з наступним окисленням оксиду киснем повітря. Вже за 300° С іони $Mn^{+2}$ вбудовуються в решітку ZnO, але цей процес завершується лише при 600 °С протягом 9 годин.

Склад одержаної в результаті прожарювання шпінелі слід перевіряти рентгеноструктурним методом. Для отримання однорідної порошкоподібної дисперсії спечену шпінель подрібнюють на дробарці ***18***. Передбачено фасування шпінелі за допомогою фасуваньного автомату ***20*** в різні види тари ваговим методом. Маса нетто пакування визначається замовником.

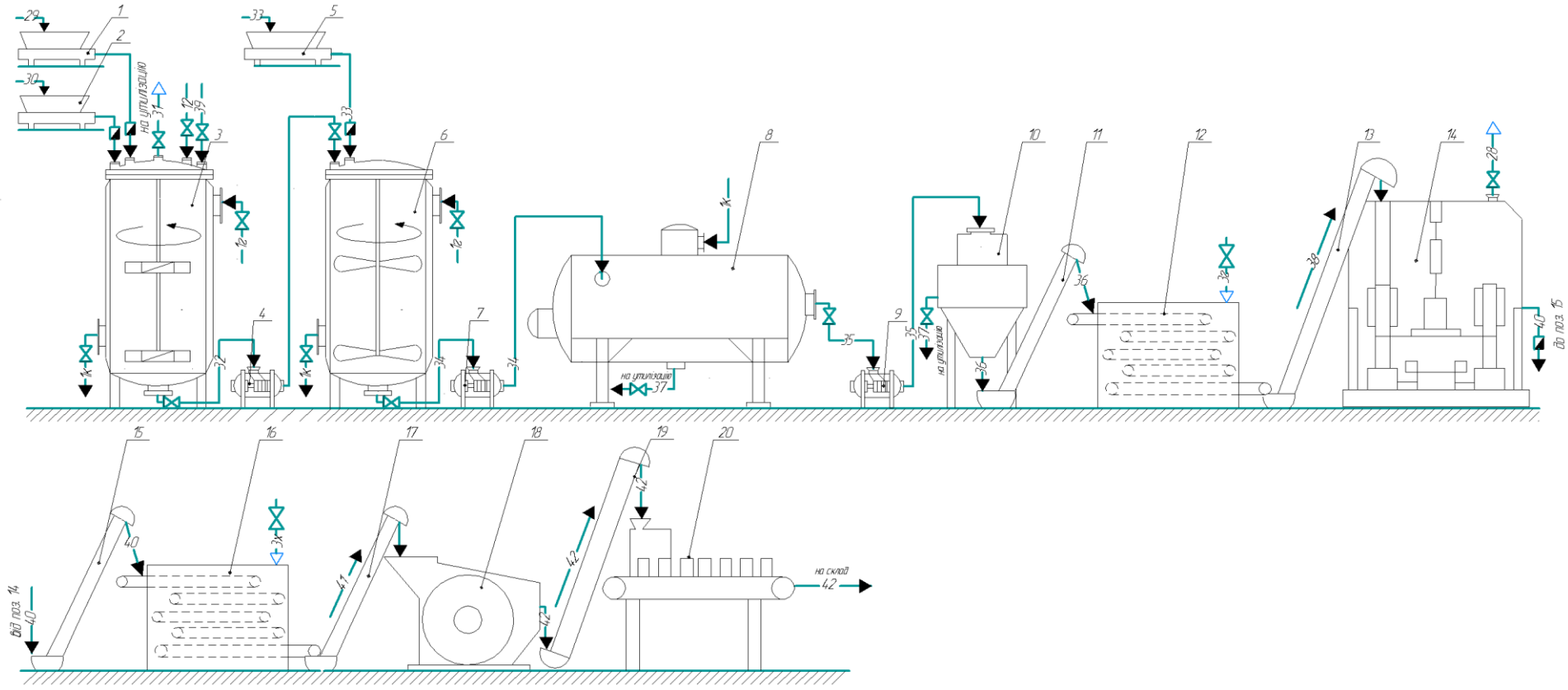



Рисунок 4.8 – Апаратурно-технологічна схема синтезу шпінелі

### 4.5 Контроль якості готової продукції

У процесі виготовлення цинк-магнієвої шпінелі проводиться контроль якості кожному етапі виробництва. Від надходження сировинних матеріалів до спікання в шахтній печі при температурі понад 1850°С, контроль виробничого процесу забезпечується кваліфікованим персоналом і системою автоматизованого обладнання.

Спечені гранули цинк-магнієвої шпінелі піддаються подрібненню та класифікації. Для зниження кількості магнітного заліза до допустимої норми (0,025%) усі зернові фракції цинк-магнієвої шпінелі проходять магнітну сепарацію.

Таблиця 4.3 – Показники якості шпінелі

| Найменування параметра | Од. вим. | Значення | | | Метод випробування |
|---|---|---|---|---|---|
| | | макс. | типове | мін. | |
| Хімічні показники | | | | | |
| Масова частка ZnO | % | 44 | 34 | 24 | ГОСТ 2642.4-97 ГОСТ Р 55410-2013 |
| Масова частка $Mn_2O_3$ | % | 80 | 66 | 71 | ГОСТ 21642.8-97 ГОСТ Р 55410-2013 |
| Масова частка $SiO_2$ | % | 0,09 | 0,07 | - | ГОСТ 2642.3-97 ГОСТ Р 55410-2013 |
| Масова частка $Na_2O$ | % | 0,4 | 0,25 | - | ГОСТ 2642.11-97 ГОСТ Р 55410-2013 |
| Масова частка $Fe_{магн.}$ | % | 0,025 | 0,015 | - | Внутрішня методика |
| Фізичні показники | | | | | |
| Густина | г/см$^3$ | - | 3,25 | 3,20 | ГОСТ 18847-84 |
| Пористість | % | 9,0 | 7,5 | - | ГОСТ 18847-84 |
| Вологопоглинання | % | 2,5 | 2,2 | - | ГОСТ 18847-84 |

Таблиця 4.4 – **Характеристика окремих фракцій шпінелі марки CERALIT AMS-78**

| Фракція | Зерновий склад фракції | Вміст, % |
|---|---|---|
| 0 - 0,045 мм | D90, мкм | не більше 45 |
| 0 - 0,250 мм | 0-0,25 мм | 90-100% |
| | > 0,25 мм | 0-10% |
| 0 - 0,5 мм | 0-0,50 мм | 90-100% |
| | > 0,50 мм | 0-0,10% |
| 0,5 - 1,0 мм | < 0,5 мм | 0-10% |
| | 0,5-1 мм | 80-100% |
| 0,0 - 1,0 мм | 0-1,0 мм | 90-100% |
| | > 1,0 мм | 0-10% |
| 1,0 - 3,0 мм | < 1,0 мм | 0-10% |
| | 1,0-3,2 мм | 90-100% |
| | > 3,2 мм | 0-10% |
| 3,0 - 5,0 мм | < 3,0 мм | 0-15% |
| | 3,0-5,0 мм | 90-100% |
| | > 5,0 мм | 0-10% |

# РОЗДІЛ V
# РОЗРАХУНОК ЕКОНОМІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ

*1. Розраховуємо витрати по статті «Сировина та основні матеріали»*

До статті калькуляції «*Сировина та матеріали*» включається вартість сировини та матеріалів, що використовується в процесі виробництва продукції для забезпечення нормального технологічного процесу наведено в таблиці 5.1. Ці витрати включаються безпосередньо до собівартості окремих видів продукції.

Таблиця 5.1 – Витрати по статті «Сировина та основні матеріали»

| **Найменування компонентів** | **Норма витрат на 100 кг продукції, кг** | **Ціна 1 кг сировини, грн. / 1 кг** | **Вартість сировини та основних матеріалів, грн** |
|---|---|---|---|
| Zn | 33,52 | 135,00 | 4526,53 |
| MnO2 | 44,58 | 104,34 | 4652,49 |
| HNO3 | 129,39 | 150,00 | 1940,89 |
| Na2CO3 | 108,54 | 90,00 | 9768,60 |
| H2O дист | 616,23 | 6,00 | 3697,38 |
| Всього | | | 24585,89 |

Розраховуємо транспортні витрати по доставці сировини та основних матеріалів.

Транспортні витрати по доставці сировини та основних матеріалів приймаємо у розмірі 5% від їх вартості: 24585,89 х 0,05 = 1229,29 грн/кг

Всього *витрати по статті «Сировина та основні матеріали»*: 24585,89 + 1229,29 = 25815,18 грн/кг

*2. Розраховуємо витрати по статті «Допоміжні та таропакувальні матеріали»*

До статті калькуляції *«Допоміжні і таропакувальні матеріали»* наведені в таблиці 5.2, відносять вартість матеріалів, які, не будучи складовою частиною продукції, що виробляється, присутні в її виготовленні або використовуються в процесі виробництва готової продукції для забезпечення нормального технологічного процесу.

Таблиця 5.2 – Витрати по статті «Допоміжні та таропакувальні матеріали»

| № п/п | Сировина | Од. вим. | Норми витрат сировини на 1кг продукції | Вартість одиниці матеріалу, грн. | Вартість матеріалів на 1кг продукції, грн |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Мішок целофановий | шт. | 100 | 15,00 | 1500,00 |
| 2 | Короба | шт. | 20 | 35,00 | 700,00 |
| 3 | Скотч | м | 2 | 15,00 | 30,00 |
| | Всього | | | | 2230,00 |

Розраховуємо транспортні витрати по доставці допоміжних та таропакувальних матеріалів: 2230,00 х 0,05 = 111,50 грн/кг

Всього витрат по статті *«Допоміжні та таропакувальні матеріали»*: 2230,00 + 111,50 = 2341,50 грн/кг

*3. Розраховуємо витрати по статті «Паливо та енергія на технологічні потреби»*

До статті «*Паливо та енергія на технологічні потреби*» наведені в таблиці 2.3, відносяться витрати на всі види палива і енергії (як одержані від сторонніх підприємств та організацій, так і виготовлені самим підприємством), які використовуються безпосередньо в процесі виробництва продукції.

Кількість та вартість палива на технологічні цілі визначаються на основі об’єму виробництва, норм витрат умовного палива на одиницю продукції і цін на паливо.

Таблиця5.3 – Витрати по статті «Паливо та енергія на технологічні потреби»

| № п/п | Назва сировини | Од. вим. | Норми витрат енергоресурсів на 1кг продукції | Вартість одиниці енергоресурсів, грн | Вартість енергоресурсів на 1 кг продукції, грн. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Пара | Гкал | | 191,00 | 187,18 |
| 2 | Вода | $м^3$ | 100 | 23,00 | 2300,00 |
| 3 | Електроенергія | кВт | | 1,86 | 1116,00 |
| | Всього | | | | 3603,18 |

*4. Розрахуємо витрати по статті «Основна заробітна плата робітників»*

До статті «*Основна заробітна плата*» наведені в таблиці 5.4, відносяться витрати на виплату основної заробітної плати, обчисленої згідно з прийнятими підприємством системи оплати праці, у вигляді тарифних ставок (окладів) і відрядних розцінок для робітників, зайнятих виробництвом продукції.

Для цього розраховуємо ефективний річний фонд робочого часу одного робітника.

Таблиця 5.4 – Розрахунок річного ефективного фонду робочого часу одного робітника(дні)

| | |
|---|---|
| Календарний фонд | 365 |
| Святкові дні | 10 |
| Вхідні дні | 104 |
| Номінальний фонд робочого часу | 251 |
| Втрати робочого часу | |
| Поточні відпустки | 24 |
| Неявки за хвороб | 3 |
| Декретна відпустка | 2 |
| Відпустки у зв’язку з навчанням | 1 |
| Неявки з дозволу адміністрації | 0,5 |
| Прогули | 0,1 |
| Виконання громадських та державних обов’язків | 0,1 |
| Ефективний фонд робочого часу | 220 |
| Тривалість робочої зміни | 8 |
| Річний фонд робочого часу одного робітника | 1760 |

Тривалість зміни 8 годин робочого часу.

Річний ефективний фонд робочого часу одного робітника – 1760 год/рік.

Розрахунки витрат по статті 4 «Основна заробітна плата робітників» зводимо до таблиці 5.5.

Планова чисельність робітників складає 6 осіб на зміну.

Таблиця 5.5 – Основна заробітна плата робітників

| **Посада робітника** | **Розряд** | **Кількість робітників** | **Годинна тарифна ставка, грн.** | **Ефективний фонд робочого часу, год.** | **Річний тарифний фонд заробітної плати, грн.** |
|---|---|---|---|---|---|
| Оператор лінії виробництва | 4 | 2 | 12,48 | 1760 | 43929,60 |
| Наладчик лінії виробництва | 4 | 2 | 12,48 | 1760 | 43929,60 |
| Електромонтер | 4 | 2 | 12,48 | 1760 | 43929,60 |
| Всього | | 6 | | | 131788,80 |

Розраховуємо основну заробітну плату робітників за 1кг готової продукції.

Продуктивність підприємства 100 кг/добу, річна продуктивність: 220 х100 = 22000 кг/рік

Витрати по статті 7 «Основна заробітна плата робітників» на 1т готової продукції становлять: $\frac{131788,80}{22000}$ = 1,99 грн./кг

*8. Розрахуємо витрати по статті «Додаткова заробітна плата робітників»*

До статті калькуляції відносяться витрати на виплати виробничому персоналу підприємства додаткової заробітної плати, нарахованої за працю понад встановлені норми, за трудові успіхи та винахідливість, за особливі умови праці. Вона включає в себе доплати, надбавки, гарантійні та компенсаційні виплати, передбачені законодавством, премії, пов'язані з виконанням виробничих завдань і функцій.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 25-40 % від фонду основної заробітної плати: 1,99 х 0,30 = 0,59 грн/кг

*5. Розрахуємо витрати по статті «Відрахування на соціальне страхування».*

До статті входять відрахування на обов'язкове державне соціальне страхування, відрахування на державне (обов'язкове) пенсійне страхування (до

Пенсійного фонду), відрахування до Фонду на обов'язкове соціальне страхування на випадок безробіття та до інших Фондів згідно Законодавства України.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 41,42% від суми основної та додаткової заробітних плат.

Витрати по цій статті на 1 т готової продукції складають:

(1,99 + 0,59 ) х 0,30 = 0,77 грн./кг

*6. Розрахуємо витрати по статті «Витрати пов'язані з підготовкою і освоєнням нових видів продукції».*

До даної статті калькуляції належать підвищені витрати на виробництво нових видів продукції в період їх освоєння, а також витрати, пов'язані з підготовкою та освоєнням виробництва продукції, не призначеної для серійного та масового виробництва, на освоєння нового обладнання, на винахідництво і раціоналізацію.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 5 % від фонду основної заробітної плати: 1,99 х 0,05 = 0,09 грн./кг

*7. Розрахуємо витрати по статті «Витрати на утримання та експлуатацію обладнання»*

До статті калькуляції «Витрати на утримання й експлуатацію машин та обладнання» належать витрати на утримання і ремонт виробничого обладнання і робочих місць, засобів цехового транспорту, амортизацію обладнання й транспортних засобів та інше.

Витрати на утримання й експлуатацію машин та обладнання в кожному цеху стосуються тільки тих видів продукції (робіт, послуг), які виготовляються в цьому цеху й розподіляються за видами продукції (робіт, послуг) пропорційно до суми основної заробітної плати основних робітників.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 140 - 160 % від фонду основної заробітної плати: 1,99 х 1,40 = 2,78 грн./кг

*8. Розрахуємо витрати по статті «Загальновиробничі витрати»*

До статті калькуляції «Загальновиробничі витрати» належать витрати на обслуговування цехів і управління ними.

Загальна величина витрат на утримання й експлуатацію машин та обладнання, а також загальновиробничих витрат підприємства в цілому є сумою відповідних витрат цехів основного виробництва. Ці самі витрати допоміжних цехів включаються до собівартості продукції підприємства через собівартість робіт і послуг, що виконуються допоміжними цехами для основного виробництва.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 200 % від фонду основної заробітної плати: 1,99 х 2,00= 3,98 грн. /кг

Цехова собівартість складає:

25815,18 +2341,50 +3603,18+ 1,99 + 0,59 + 0,77 + 0,09 + 2,78 + 3,98 = 29451,97 грн/кг

*9. Розрахуємо витрати по статті «Адміністративні витрати»*

До статті калькуляції «Адміністративні витрати» належать витрати на загальне обслуговування і управління підприємством.

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 300% від фонду основної заробітної плати: 1,99 х 3,00 = 5,97 грн./кг

*10. Розрахуємо витрати по статті «Витрати на збут»*

Витрати по цій статті приймають у розмірі 2,4 % від виробничої собівартості: 29451,97 х 0,024 = 706,84 грн/кг

*11.Розрахуємо витрати по статті «Інші операційні витрати»*

Витрати по цій статті приймаємо у розмірі 0,5% від виробничої собівартості: 29451,97 х 0,005 = 147,25 грн/кг

Повна собівартість складає: 29451,97 +5,97+706,84 +147,25 = 30312,04 грн/кг.

Розрахунок собівартості виробництва шпінелі наведений в таблиці 5.6.

Таблиця 5.6 – Собівартості виробництва шпінелі

| **№ п/п** | **Стаття собівартості** | **Сума витрат, грн./кг** |
|---|---|---|
| 1 | Сировина і основні матеріали | 25815,18 |
| 3 | Допоміжні та таропакувальні матеріали | 2341,50 |
| 5 | Паливо та енергія на технологічні потреби | 3603,18 |
| 7 | Основна заробітна плата робітників | 1,99 |
| 8 | Додаткова заробітна плата робітників | 0,59 |
| 9 | Відрахування на соціальне страхування | 0,77 |
| 10 | Витрати пов’язані з підготовкою і освоєнням нових видів продукції | 0,09 |
| 11 | Витрати на утримання та експлуатацію обладнання | 2,78 |
| 12 | Загальновиробничі витрати | 3,98 |
| | *Цехова собівартість* | 29451,97 |
| 13 | Адміністративні витрати | 5,97 |
| 15 | Витрати на збут | 706,84 |
| 16 | Інші витрати | 147,25 |
| 17 | *Повна собівартість* | 30312,04 |

Розрахована собівартість виробництва 1 кг шпінелі становить 303,12 грн.

## Розділ VI
## ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

*Чим шкідливі батареї?*

Шкода батарейок полягає в наступному:

Елементи харчування включають небезпечні речовини, магній, ртуть, олово, свинець, нікель, цинк, кадмій, які здатні акумулюватися в організмі викликаючи хвороби.

Відпрацьовані джерела живлення при спалюванні виділяю специфічні гази діоксини, які отруюють людей.

Маленькі діти можуть проковтнути гальванічний елемент і завдати собі шкоди.

Батареї можуть вибухати і завдавати не малої шкоди.

Неправильне використання у разі замикання може призвести до опіків.

Небезпека від використаних циліндрів з енергією є серйозною.

*Шкідливість батарей для навколишнього середовища*

Вчені стверджують, що один елемент живлення забруднює 20 квадратних метрів землі. Така дія на навколишнє середовище здійснюється за допомогою важких металів. Крім ґрунту подібний гальванічний елемент може зіпсувати до 400 літрів води. Подібні збитки природі гальванічні циліндри завдають щомісяця.

Отруєний ґрунт не дозволяє рослинам жити та збагачувати нашу планету киснем. Вона стає безплідною. Подібні збитки землі доводиться ліквідувати десятиліттями. Солі важких металів проникають у ґрунт, далі частина з них просочується у ґрунтові води. Вони несуть всю хімію у річки.

У момент спалювання джерела електроенергії завдають ще однієї шкоди. Вони виділяють отруйні речовини, які надходять до хмар. Ну а далі ці хімікати випадають у вигляді опадів і відбувається забруднення. Шкода екології наноситься колосальна. Вся флора і фауна від такого впливу сильно страждає.

У гальванічних елементах є свинець. При розкладанні склянки акумулятора він виділяється в повітря. І знову ж шкода отримує все живе довкола.

*Шкода батарейок для людини*

Які відпрацювали джерела електрики, не тільки гублять довкілля, а й людей. Шкода для людини полягає в тому, що свинець, що міститься в акумуляторному елементі, ушкоджує сечостатеву систему (нирки). Так само страждають кістки та нервова тканина. Іноді гинуть клітини крові еритроцитів. Кадмій виводить з ладу легені та завдає певної шкоди ниркам.

Такий важкий метал, як ртуть, вражає буквально кожен орган. Вона руйнує дихальну систему, проникає і губить знову ж таки нирки і нервову систему. Також під дією ртуті порушується травлення.

Цинк із нікелем ведуть до мозкових порушень та руйнують підшлункову залозу. Крім цього, їх вплив здатний пошкодити кишечник. А від цього страждає весь наш організм. У гальванічному елементі міститься луг, який шкідливий для здоров'я людини. Вона негативно впливає на шкіру та слизові оболонки.

Викинута у відро для сміття батарея це міна відкладеної дії. Як тільки стаканчик почне розкладатися, світ отримає нову порцію отрути.

Циліндричний джерело електрики може завдати непоправної шкоди здоров'ю і викликати як онкологічні захворювання, і розлад репродуктивної функції. Спочатку важко помітити будь-які зміни. Але збігом часу дрібні джерела живлення можуть дати себе знати. Адже вони здатні накопичуватись в організмі. Тому викинуті у відро для сміття джерела енергії ні до чого доброго не приведе.

Викинуте на землю джерело живлення занурюється в ґрунт. Там починає розкладатися, і шкідливі речовини, що містяться, виходять з неї назовні, а точніше важкі метали і луги. Вони проникають ще глибше і доходять до ґрунтових вод. Разом із ґрунтовими водами токсичні речовини потрапляють у річки.

Далі тварини та люди споживають $H_2O$. Якщо ви не використовуєте жодні очисні фільтри, хімія з джерел живлення надходить до організму. Причому шкідливі речовини як потрапляють із водою, а й із продуктами.

Серед багатьох галузей промисловості, хімічна вирізняється високою складністю організації виробництва. І лише завдяки новітнім підходам до створення хімічної продукції можливо вирішувати екологічні проблеми, які часто зустрічаються при хімічному виробництві.

Наразі, підприємства які працюють в сфері хімічної промисловості споживають велику кількість енергії, сировини та води, а отже, під час виробництва утворюється багато побічної продукції. При виваженому екологічному підході, побічна продукція має бути використана як вторинні ресурси, але зараз в більшості компаній накопичується як відходи. Переважно всі відходи хімічної промисловості, через надмірну токсичність, повинні бути знищенні.

Значний вплив хімічна галузь має також і на проблему глобального потепління. Збільшенню парникового ефекту сильно сприяють такі хімічні речовини як оксиди сірки та азоту, хлорфторовуглеводороди, різноманітні технологічні гази, які є результатом роботи хімічних підприємств.

Для збільшення доходу, виробникам у хімічній галузі вигідно збільшувати об'єми виробництва. Але для цього вони мусять зменшувати негативний вплив на екологію навколишнього середовища.

Саме розробка нових технологічних рішень, удосконалення існуючих методик виробництва є основним методом боротьби із забрудненням довкілля.

Щоб виміряти, яким є вплив на навколишнє середовище від хімічних підприємств, здійснюється оцінка впливу на довкілля – ОВД.

Закон України "Про оцінку впливу на довкілля" для сфери хімічного виробництва вирізняє наступні види діяльності, як такі, що можуть завдати значного впливу довкіллю, і тому підлягають проведенню ОВД.

Хімічнфі виробництва відносяться до **першої категорії планової діяльності**, отже всі документи в процесі оцінки впливу на довкілля надсилаються в центральний уповноважений орган (Мінприроди).

Для проведення оцінки впливу на довкілля для підприємства, яке працює в сфері хімічної промисловості існує наступний порядок:

розробка повідомлення про планову діяльність, що підлягає оцінці впливу на довкілля, та його публікація в друкованих засобах масової інформації та реєстрі ОВД;

- розробка звіту з оцінки впливу на довкілля з урахуванням пропозицій та зауважень від громадськості щодо планової діяльності та розміщення звіту в реєстрі ОВД; У звіті з ОВД зазначаються результати проведених досліджень впливу на біорізноманіття, атмосферне повітря, водні об’єкти та ґрунти;
- підготовка та публікація оголошення про початок громадського обговорення звіту з оцінки впливу на довкілля в реєстрі ОВД та друкованих виданнях;
- організації проведення громадських слухань в уповноваженому територіальному органі або Мінприроди;
- отримання висновку з оцінки впливу на довкілля, що дає право на провадження планової діяльності [32].

За походженням промислові забруднення поділяються на:

– механічні (запилення атмосфери, тверді частки і різноманітні предмети у воді і ґрунті);

– хімічні (газоподібні, рідкі і тверді хімічні сполуки й елементи, що потрапляють в атмосферу та гідросферу і вступають у взаємодію з навколишнім середовищем);

– фізичні (усі види енергії, як відходи різноманітних виробництв – теплової, механічної, у тому числі вібрації, шум, ультразвук, освітлення, електромагнітні випромінювання);

– біологічні (усі види організмів, що з’явилися за участю людини і які завдають шкоди їй самій або живій природі).

Джерела забруднення навколишнього середовища в хімічній промисловості поділяються на:

– зосереджені (точкові)– димові і вентиляційні труби, шахти;

– розсіяні – аераційні ліхтарі цехів, ряди близькорозташованих труб, відкриті склади і т.д.

Джерела можуть бути також безперервної і періодичної дії.

Так, для хімічної промисловості характерними є токсичні відходи, також характерні відходи хімічно інертні ($CO_2$, абразиви і т.п.). Слід зазначити, що абсолютно нешкідливих відходів не існує ($CO_2$ знижує у повітрі відносний вміст

$O_2$, а абразивний пил, потрапляючи на слизові поверхні очей і верхніх дихальних шляхів може призвести до захворювань). Саме тому шкідливі речовини часто ототожнюються з поняттям «токсичні речовини» навіть за відсутності власне отруйних властивостей.

Класифікацію викидів шкідливих речовин в атмосферу встановлює ГОСТ 17.2.1.01-76. Ці викиди в залежності від складу шкідливих речовин класифікуються за агрегатним станом цих речовин і за масовими викидами, тобто за масою речовин, що викидаються за одиницю часу.

Найбільш негативний вплив на середовище України чинять скидання стічних вод, викиди твердих та газоподібних речовин в атмосферу.

### 6.1 Загальна характеристика викидів в атмосферу

Хімічні підприємства, які працюють на твердому паливі, забруднюють атмосферу золою (щодоби викидається близько 3200 т золи. Іншим суттєвим джерелом виділення окисів вуглецю, азоту, деяких вуглеводнів (пентан, гексан і ін.), токсичних сполук свинцю і навіть канцерогенних речовин (бензапірен) є двигуни внутрішнього згоряння.

Що стосується пилу, то найбільша кількість його викидається в атмосферу промисловими котельнями, що використовують переважно вугілля, яке при згорянні виділяє значну кількість золи і сірчистих сполук. Спалюються вони в пилоподібному стані, викидаючи багато золи з димовими газами в атмосферу, яка осідає потім у вигляді кіптяви.

Промисловий пил – основний вид забруднення атмосфери, який наносить глобальну шкоду: погано пропускає ультрафіолетову радіацію, перешкоджає самоочищенню атмосфери, засмічує слизові оболонки дихальних органів та зорового аналізатора, подразнює шкіру, є переносником бактерій і вірусів, призводить до онкологічних захворювань.

Потенційно шкідливий вплив хімічних забруднювачів на здоров’я згідно з «Керівними матеріалами Всесвітньої організації охорони здоров’я про якість атмосферного повітря» наведено в табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Потенційно шкідливий вплив хімічних забруднювачів на здоров'я

| **Забрудник** | **Шкідливий вплив на здоров'я** |
|---|---|
| Бензол | Гематоксичність, канцерогенність, мутагенний процес |
| Окис вуглецю | Неврологічні порушення, погіршення здатності крові переносити кисень |
| Формальдегід | Подразнення очей, носа і горла, нудота, рак носової порожнини, генотоксичність |
| Поліциклічні ароматичні вуглеводні | Імунотоксичність, генотоксичність, канцерогенність, токсичність репродуктивних органів |
| Свинець | Гематологічні і неврологічні ефекти, зниження рівня гемоглобіну |
| Двооксид азоту | Хронічна абструктивна легенева недостатність, посилення респіраторних симптомів |
| Тверді частинки | Бронхіти, ослаблена легенева функція, ймовірне скорочення середньої тривалості життя |
| Двооксид сірки | Респіраторні симптоми (утруднене дихання, кашель з виділенням мокротиння, задишка),хронічна абструктивна легенева недостатність, смертність від респіраторних та серцевосудинних хвороб |

Сьогодні очищення забрудненого повітря і газів, які утворюються в технологічних процесах і викидаються в атмосферу, від домішок, що містяться в них, є основним способом охорони повітряного басейну від забруднення, який застосовується у всіх випадках, коли використання активних методів поки неможливе або економічно недоцільне.

Завдання промислового газоочищення полягає у вилученні шкідливих домішок або їх нейтралізації з організованих газових викидів та викидів від стаціонарних джерел з метою захисту повітряного басейну. Очищення викидів значно спрощується, якщо гази, що відходять, наприклад, димові, рухаються по газоходах. Проте у багатьох випадках, наприклад у процесах, де застосовуються дробарки, необхідне застосовування спеціальних заходів для запобігання виділенню шкідливих речовин безпосередньо в атмосферу виробничих приміщень. Інакше шкідливі домішки забрудники не лише створюють небезпеку для працівників, можуть впливати на якість продукції, але також стають важко вловимими. Тому уловлювання шкідливих речовин безпосередньо в джерелі їх

виділення є запорукою не лише поліпшення гігієнічних умов праці на робочих місцях, але і високої ефективності пилоі газоуловлювальних установок.

Установки для уловлювання шкідливих речовин, що містяться в повітрі, складаються, з наступних елементів:

– уловлювального чи пилоприймального пристрою, що може включати один або групу приймачів;

– мережі трубопроводів;

– вентилятора, що відсмоктує запилене або загазоване повітря по трубопроводах до пило- чи газоочисної установки.

Методи очищення промислових викидів від газоподібних домішок за характером протікання фізико-хімічних процесів поділяються на групи:

1) промивання викидів розчинниками, що не сполучаються із забруднювачами (метод абсорбції);

2) поглинання газоподібних домішок твердими активними речовинами (метод адсорбції);

3) промивання викидів розчинами реагентів, що вступають у хімічне з’єднання із забруднювачами (метод хемосорбції);

4) поглинання домішок шляхом застосування каталітичного перетворення (використання каталізаторів);

5) термічна обробка викидів;

6) осаджування в електричних та магнітних полях;

7) виморожування.

### 6.2 Захист водних ресурсів від техногенного забруднення

У різних технологічних процесах у хімічній промисловості використовують воду, внаслідок чого утворюються такі відпрацьовані стічні води:

• реакційні води, що виділяються під час реакцій. Вони забруднені домішками сировини і продуктів реакції;

• промивні води після промивання сировини, обладнання, тари, маточні водні розчини;

• води, що надходять із сировиною у вигляді вільної та зв’язаної води;

• водні екстрагенти і абсорбенти;

• охолодні води, що не стикаються з сировиною і продуктами;

а також:

• побутові води з їдалень, душових, після миття приміщень, пралень, туалетів та ін.;

• атмосферні опади, що стікають з території промислового підприємства.

Дуже небезпечним забруднювачем вод є фенол, який міститься в стічних водах нафтохімічних і хімічних підприємств, особливо багато його в стоках коксохімічних заводів - 0,4-0,75 г/л, а за добу скидається до 4-10 т фенолу. Вода водоймища набуває забарвлення, специфічного запаху карболу, покривається флуоресцентуючою плівкою, що заважає природному перебігу біологічних процесів у водоймищі. Процес самоочищення водоймищ від фенолу протікає повільно, його залишки відносяться течією річки на великі відстані, а феноли є сильними отрутами для риб.

Зважені у воді мінеральні частинки, особливо з гострими краями, наносять пошкодження зябрам риб; деякі водні організми обволікаються цими частинками, втрачають здібність до пересування і гинуть.

Зважені речовини, смоли, важкі фракції нафтопродуктів утворюють донні осідання, дуже стійкі до процесів самоочищення, а іноді і зовсім йому непіддатливі. Донна рослинність покривається ними і не може розвиватися. Це викликає, так зване, вторинне забруднення водоймища.

*Методи очищення стічних вод*

Механічне очищення застосовують для вилучення зі стічних вод (СВ) нерозчинених грубодисперсних домішок методами проціджування, відстоювання, фільтрування.

Хімічне очищення застосовують у тих випадках, коли вилучення забруднювачів можливе лише в результаті хімічних реакцій між полютантами і реагентами, що вводяться, з утворенням нових речовин, які легко видалити зі стічних вод.

Під час хімічного очищення відбуваються реакції конденсації, окислювання, нейтралізації, в результаті яких утворюються:

- нетоксичні або менш токсичні речовини;

- розчинні у воді сполуки перетворюються на нерозчинні і легко відокремлюються;

- кислі і лужні стоки – нейтралізуються.

Цей метод очищення вимагає великої витрати реагентів. Крім того, нові сполуки, що утворилися, хоча і нетоксичні, однак забруднюють водойми, тому потрібне додаткове очищення стоків іншими способами.

Інколи можна знайти кілька хімічних реакцій, критеріями у виборі яких є:

– ефективність процесу очищення,

– швидкість реакції,

– вартість реактивів,

– зручність наступного вилучення після реакції речовин

– інші фактори.

Оскільки після реакції необхідно видалити зі стоку речовини, що утворилися, методи хімічного очищення зазвичай поєднують з механічним або фізикохімічним очищенням. Методи хімічного очищення найбільш прийнятні в системах локального очищення стоків, де обсяги води, що очищається, відносно невеликі, а концентрації забруднюючих речовин значні [33].

# РОЗДІЛ VII
# ОХОРОНА ПРАЦІ

Відповідно до Закону України «Про охорону праці» державне управління охороною праці в Україні здійснюють:

1) Кабінет Міністрів України;

2) спеціально уповноважений урядовий орган державного комітету України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду (Держгірпромнагляд);

3) на галузевому рівні – міністерства та інші центральні органи державної виконавчої влади;

4) на регіональному рівні – місцева державна адміністрація й органи місцевого самоврядування.

Кабінет Міністрів і Держгірпромнагляд України здійснюють управління охороною праці на загальнодержавному рівні. Окремі загальнодержавні управлінські функції делеговані Міністерству праці та соціальної політики, Міністерству охорони навколишнього природного середовища, Міністерству охорони здоров'я і Міністерству надзвичайних ситуацій України.

Управлінський вплив на охорону праці в хімічній промисловості ці органи можуть здійснювати як безпосередньо, так і через органи галузевого, регіонального управління охороною праці та органи управління охороною праці хімічного підприємства або їх об'єднання. Інші органи державного управління забезпечують реалізацію державної політики в галузі охорони праці на регіональному чи галузевому рівні.

Законодавчими актами, що визначають основні правовідносини у виробничій діяльності, є державні нормативно- правові акти про охорону праці (ДНПАОП).

Державні нормативно-правові акти про охорону праці – це правила, стандарти, норми, положення, інструкції та інші документи, яким надано силу закону і які є обов'язковими для виконання.

Залежно від сфери впливу ДНПАОП можуть мати міжгалузеву та галузеву дію. Міжгалузеві державні нормативно-правові акти про охорону праці мають загальнодержавне значення, їх дія поширюється на всі підприємства незалежно від

їх відомчої належності, форми власності та виду господарської діяльності. Галузеві ДНПАОП поширюються лише на підприємства, що належать до певної галузі. ДНПАОП затверджують: Кабінет Міністрів; Держгірпромнагляд; органи санітарно-епідеміологічної служби МОЗ; органи державного пожежного нагляду МНС; органи нагляду за ядерною безпекою та інші. Крім вказаних законодавчих актів, правові відносини у сфері охорони праці регулюють підзаконні нормативно-правові акти, укази і розпорядження Президента, рішення Уряду, нормативно-правові акти міністерств та інших центральних органів державної виконавчої влади.

Перехід на нові, суто українські нормативні акти вимагає значного обсягу робіт та певного часу. Тому в Україні досі залишаються чинними правила, стандарти, норми, положення та інші нормативно-правові акти, які діяли до 1991 року. Постанова Верховної Ради за 1545 – XIII від 12.09.1991р. «Про порядок тимчасової дії на території України окремих законодавчих актів Союзу РСР» є для цього підставою, якщо вони не суперечать Конституції.

Галузеві програми поліпшення стану безпеки, гігієни праці та виробничого середовища на хімічному підприємстві розробляються з метою реалізації комплексу заходів щодо зниження рівня виробничого травматизму та професійної захворюваності працівників, створення належних, безпечних і здорових умов праці на хімічних підприємствах.

Виконання конкретних завдань організаційного, матеріально-технічного, наукового та нормативно-правового характеру у сфері охорони праці, подальшого вдосконалення системи управління охороною праці на хімічному підприємстві, що визначені у галузевій програмі, передусім покладається на суб'єкти господарювання.

Організація системи управління охороною праці в хімічній галузі здійснюється відповідно до “Положення про організацію системи управління охороною праці в галузі”. Згідно цього Положення очолює роботу з управління охороною праці та несе безпосередню відповідальність за її функціонування в цілому керівник підприємства, а в службах, на дільницях – керівники відповідних

підрозділів і служб, відповідальні за стан умов та безпеку праці у підпорядкованих їм підрозділах.

Основними завданнями служби охорони праці визначено:

−забезпечення безпеки виробничих процесів, устаткування, будівель і споруд;

− забезпечення працюючих засобами індивідуального захисту та засобами колективного захисту;

−професійний добір виконавців робіт з підвищеною небезпекою, професійна підготовка і підвищення кваліфікації працівників з питань охорони праці;

−вибір оптимальних режимів праці і відпочинку працюючих.

Організаційно-методичне керівництво діяльністю структурних підрозділів та функціональних служб з питань охорони праці на підприємстві хімічної промисловості, підготовку управлінських рішень та контроль за їх реалізацією здійснює служба охорони праці відповідно до діючих нормативно-правових актів [34].

Система охорони праці поєднує сукупність правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів і засобів, що спрямовані на збереження здоров'я і працездатності людини в процесі праці. Система управління охороною праці (СУОП) є сукупністю самої системи охорони праці та елементів управління її станом.

Оцінювання стану охорони праці на підприємстві хімічної промисловості проводять за великою кількістю показників. Для їх узагальнення встановлено єдиний показник - узагальнюючий критерій оцінки якості об'єкта управління. Самі управлінські дії відрізняються одна від одної як за змістом, так і за формою їх реалізації. Однак кожну з них можна врешті-решт оцінити розміром витрат на виконання цієї дії у грошовому вираженні.

Та як засвідчує практика, управлінські дії щодо охорони праці завжди обмежені. Ці обмеження можуть бути пов'язані з відсутністю необхідних технічних засобів, площ, людських ресурсів, відповідного рівня культури і підготовки персоналу тощо.

Структура органів управління охороною праці в хімічній галузі промисловості встановлюється положенням про систему управління охороною праці підприємства, утвореного за галузевим принципом, що узгоджується з Держгірпромнаглядом.

Організаційна структура органів управління охороною праці залежить від специфіки галузі промисловості, структури галузевих органів управління, існуючих традицій, зв'язків, що складалися в роботі, та сформованих відносин між керівними структурами.

Служба охорони праці комплектується, як правило, фахівцями наступного профілю: інженерами відповідної спеціальності; фахівцями з питань гігієни праці; юристами, що спеціалізуються на питаннях законодавства про охорону праці. При службах охорони праці підприємства хімічної промисловості можуть створюватися лабораторії, які контролюють наявність на робочих місцях шкідливих виробничих факторів.

До основних завдань управління охороною праці на хімічних підприємствах відносять:

1) відпрацювання заходів, що стосуються державної політики з охорони праці на регіональному і галузевому рівнях;

2) підготовка, прийняття і реалізація заходів із забезпечення безпечних умов праці, утримання у належному стані обладнання, споруд, інженерних мереж; організація і проведення навчання працівників охороні праці та проведення професійного відбору; облік, аналіз і оцінка стану умов безпеки праці; забезпечення страхування працівників від нещасних випадків на виробництві та від профзахворювань;

3) організаційно-методичне керівництво на регіональному і галузевому рівнях;

4) стимулювання інтеграції управління охороною праці в єдину систему загального управління організацією виробництва;

5) широке впровадження позитивного досвіду у галузь охорони праці.

Основні функції СУОП на хімічних підприємствах, пов'язані з її функціонуванням, передбачають:

− планування робіт;

− розробку, прийняття і скасування нормативних актів;

−професійний відбір;

− навчання з питань охорони праці;

− регламентацію процесу праці;

−атестацію робочих місць щодо умов праці;

−паспортизацію об'єктів;

− реєстрацію та облік, експертизу, ліцензування і сертифікацію безпеки устаткування, процесів, будівель, споруд і територій хімічних підприємствах;

− забезпечення санітарно-гігієнічних умов праці, санітарно-побутового, лікувально-профілактичного і медичного обслуговування на хімічних підприємствах;

− попередження про виникнення небезпечних ситуацій на підприємствах хімічної промисловості;

− розслідування та облік нещасних випадків на підприємствах хімічної промисловості;

− розслідування та облік хронічних професійних захворювань;

− розслідування та облік аварій на підприємствах хімічної промисловості;

− фінансування робіт з охорони праці, стимулювання охорони праці на підприємстві;

Для проведення робіт на складних, відповідальних і небезпечних ділянках хімічних підприємств проводиться професійний відбір осіб на основі об'єктивної оцінки психофізіологічних показників кандидатів. Існує офіційний перелік робіт, де потрібен професійний відбір. На підставі цього переліку робіт складаються переліки професій, для яких є необхідним професійний добір.

У деяких галузевих правилах безпеки існують вимоги щодо кваліфікації, стажу роботи, віку, освітнього рівня тощо.

Хімічне виробництво відноситься до галузей промисловості, які становлять підвищену потенційну небезпеку професійних отруєнь і захворювань працюючих. Причиною є те, що в процесі праці багато працюючих стикаються з хімічними речовинами, що мають ті чи інші токсичні властивості [33].

Під дією токсичних речовин в організмі можуть відбуватися різні порушення у вигляді: гострих отруєнь; хронічних отруєнь. Гострі отруєння (ГО) виникають при впливі великих доз шкідливих речовин протягом не більше однієї зміни й залежать від цілком усунених причин, які, як правило, пов'язані з організацією виробництва, з дисципліною. Усунення таких причин не вимагає особливих капітальних витрат.

Хронічні отруєння (ХО) виникають в результаті тривалого поступового впливу на працюючих невеликих кількостей шкідли- вих речовин. У кінцевому підсумку може наступити професійне захворювання, що вимагає відповідного розслідування. Боротися з ХО значно важче, ніж з ГО.

Досягнення нешкідливих концентрацій токсичних речовин в повітрі робочих приміщень, як правило, пов'язане з удосконаленням або заміною технологічних процесів, апаратури, будівель, споруд. Ці заходи потребують великих капітальних витрат.

При будь-якій формі отруєння (ГО або ХО) характер дії промислової отрути визначається ступенем її фізіологічної активності – токсичністю. Токсичність – це здатність речовин шкідливо впливати на життєдіяльність організму. Токсичні речовини (отрути) – це такі речовини, які проникають в організм людини різними шляхами, вступають у з'єднання з його тканинами, порушуючи їх нормальну діяльність.

Небезпека отруєння залежить від [34]:

1) фізико-хімічних властивостей речовини;

2) розчинності в біологічних середовищах;

3) дисперсності (подрібнення, розчинності, летючості, агрегатного стану);

4) часу впливу;

5) концентрації.

Також на ступінь отруєння впливають фізіологічні особливості організму людини. Сприйнятливість людини до впливу токсичних речовин підвищується:

1) в результаті підвищення температури тіла людини;

2) за наявності підвищеної ваги (ожиріння, набряки).

Токсичність промислових отрут характеризується значеннями гранично допустимої концентрації (ГДК). За токсичним впливом на організм людини та за зовнішніми ознаками отруєнь токсичні отрути класифікуються і умовно поділяються на 9 груп наступним чином:

1) нервові (вуглеводні, спирти, сірководень, тетраетилсвинець), які викликають розлад функцій нервової системи, м'язові судоми, паралічі;

2) подразнюючі (хлор, аміак, двоокис сірки, оксид азоту), які дратують верхні і глибокі дихальні шляхи;

3) припалюючи й подразнюючі (неорганічні кислоти, луги), які вражають шкірний покрив з утворенням наривів, виразок;

4) ферментні (синильна кислота і її солі, миш'як та його сполуки, солі ртуті), які порушують структуру ферментів, руйнують їх;

5) кров'яні (окис вуглецю, ароматичні смоли, свинець і його неорганічні солі), які взаємодіють з гемоглобіном крові;

6) печінкові (хлоровані вуглеводні, фосфор, селен), які викликають структурні зміни тканин печінки;

7) мутагенні (окис етилену, сполуки свинцю, ртуті), які впливають на генетичний апарат клітини;

8) алергени (деякі сполуки нікелю), які викликають зміни в реактивній здібності людини;

9) канцерогени (кам'яновугільна смола, бенз(а)пірен), які викликають утворення злоякісних пухлин.

При місцевому впливі хімічно активних речовин на шкіру, дихальні шляхи та очі у працівників виникають хімічні опіки. Ступінь опіку залежить від:

1) хімічної активності і токсичності речовин;

2) концентрації;

3) температури;

4) часу впливу;

5) індивідуальної чутливості шкіри.

Хімічні опіки можуть викликати такі речовини: соляна, сірчана, азотна кислоти, концентровані розчини лугів (їдкий натр, калій, аміак), причому лужні опіки глибші, тому що вони легко обмилюють жировий шар шкіри і розчиняють білкові речовини. При опіках хімічними речовинами, здатними прилипати до шкіри (гарячі смоли, жовтий фосфор), виникає також небезпека отруєння всього організму. Заходами безпеки є [29]:

1) робота у відповідному спецодязі;

2) захисні окуляри;

3) установка кранів і фонтанчиків для швидкого промивання ураженого місця рясним струменем чистої води;

4) при відсутності водопроводу – установка ємності з водою.

У хімічній промисловості проведення низки технологічних і допоміжних операцій пов'язано з застосуванням засобів індивідуального захисту (ЗІЗ). Для виконання робіт всередині закритих ємкостей, в колодязях і т.п. місцях їх застосування має вирішальне значення для забезпечення безпеки праці. Засобами індивідуального захисту є: спецодяг; спецвзуття; головні убори; каски; шоломи; рукавички, рукавиці; фартухи; протигази; респіратори; захисні окуляри; маски; світло- фільтри; протишумні пристрої; запобіжні пояси; електрозахисні засоби; пасти, мазі. ЗІЗ можуть бути постійного користування (без цих засобів робочому забороняється перебувати на робочому місці) та аварійного користування.

Аварійні ЗІЗ створюються у виробництвах, де є токсичні, пожежо- і вибухонебезпечні продукти. Їх розташовують у доступних для користування місцях, які визначають керівники виробництв і цехів за погодженням з газорятувальної і протипожежної службами.

Щорічно на кожному підприємстві хімічної промисловості складається перелік спецодягу, спецвзуття та запобіжних пристроїв, що підлягають

безкоштовній видачі робітникам і службовцям для забезпечення безпечних умов роботи. У переліку вказується кількість і види засобів захисту для індивідуального, колективного та аварійного користування. Перелік узгоджується з комітетом профспілки, і після затвердження головним інженером цього переліку стає основним документом для забезпечення персоналу ЗІЗ.

Вимоги до спецодягу [30]:

1) надійний захист тіла людини від промислових шкідливих речовин;

2) забезпечення нормальної терморегуляції організму;

3) зручність одягу;

4) добре очищення від забруднень.

За захисними властивостями спецодяг ділиться на види:

1) загального призначення;

2) вологозахисний (з водонепроникної, водовідштовхувальної та і водотривкої тканини);

3) для захисту від радіації;

4) кислотозахисний;

5) нафтомастилозахисний;

6) пилезахисний;

7) термозахисний;

8) хімзахисний;

9) електрозахисний.

Спецодяг є власністю підприємства і повинен використовуватися тільки за прямим призначенням. По закінченню роботи за територію підприємства виносити спецодяг забороняється. Для його зберігання організовуються спеціальні гардеробні. Прання, дегазація, дезактивація, хімчистка і ремонт спецодягу організовується та контролюється адміністрацією підприємства в узгоджені з санепідемстанцією терміни.

У всіх випадках, коли в повітрі робочої зони вміст шкідливих речовин перевищує ГДК або коли вміст кисню менше 17%, необхідно застосовувати ЗІЗ органів дихання від отруєння та задухи.

Засобами захисту органів дихання є: протигази промислові фільтруючі; фільтруючі респіратори; шлангові протигази. В якості захисного засобу від механічного травмування голови, а також ураження голови електричним струмом застосовуються різні каски.

Існує перелік професій, посад і робіт, де робітники та інженерно-технічний персонал повинні обов'язково носити захисні каски.

Захист рук здійснюється різними видами рукавиць і рукавичок в залежності від робочого середовища: від термічних опіків, кислотозахисними, віброзахисними. Там, де неможливе застосування рукавичок (роботи, що вимагають великої чутливості пальців), а також при роботах з клеями, фарбами, застосовуються пасти і мазі. Для захисту очей застосовують захисні окуляри, щитки й маски. Захисні окуляри випускаються двох типів: окуляри захисні відкриті – ОЗВ, окуляри захисні закриті – ОЗЗ. ОЗВ зручні тим, що мають широке поле зору, не запотівають. Вони захищають тільки від частинок, що летять прямо в очі.

Рівень травматизму і професійної захворюваності прямо пов'язаний з умовами праці на виробництві. Нині абсолютної безпеки праці досягти майже неможливо. Тому у контексті нової ідеології профілактичної медицини безпека на виробництві має розглядатись як прогнозування й оцінка ризиків та управління ними. Дані щодо професійних ризиків повинні стати органічною складовою системи гігієнічної регламентації шкідливих виробничих факторів і використовуватись як основні критерії при обґрунтуванні гранично допустимих ризиків (ГДР) і гранично допустимих концентрацій шкідливих чинників. Важливо, щоб стосунки між роботодавцем і робітником також базувалися на об'єктивних кількісних критеріях професійних ризиків.

# ВИСНОВКИ

1. Аналіз складу відпрацьованих сольових батарейок щодо кількості корисних компонентів дає підстави стверджувати про можливість і доцільність їх вилучення і переробки. Запропоновано переробляти одержаний цинк аноду і диоксид марганцю катоду шляхом синтезу з них мінералу класу шпінелей хімічної формули $ZnMn_2O_4$.

2. Експериментально встановлено, одночасне розчинення металічного цинку та манган оксиду $Mn_3O_4$, попередньо одержаного з катодного матеріалу при прожарюванні впродовж 5 год. при температурі 700°С, відбувається в концентрованій азотній кислоті в присутності 3% гідроген пероксиду.

3. Методом осадження розчинів нітрату цинку та мангану натрій карбонатом з подальшим фільтруванням, висушуванням та прожарюванням осаду при 600°С синтезовано пігмент $ZnMn_2O_4$, який можна використати для одержання порошкових чи олійних фарб, лакофарбових матеріалів та косметики.

4. Для реалізації технології підібрано комплект обладнання у складі реактора, декантера, сушарки та допоміжного транспортного обладнання. Операція прожарювання оксидів відбувається в кристалізаційній печі з можливістю підтримування сталої температури впродовж тривалого часу. Склад одержаного матеріалу слід встановлювати рентгенофазовим аналізом.

5. Розраховано потреби в сировині, втрати на кожній стадії виробництва та вихід готового продукту, що становить 97% від теоретично можливого. Розрахована собівартість виробництва 1 кг шпінелі становить 303,12 грн.

6. Складено принципову та апаратурно-технологічну схему виробництва шпінелі з Zn та $MnO_2$, з наведенням технологічних потоків та специфікацією обладнання.

7. Розроблено заходи з охорони праці та охорони навколишнього середовища.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Срібний В. М., Зозуля Г. І., Буклів Р. Л. До питання можливості утилізації відпрацьованих елементів живлення сольової та лужної природи. IV Українська наук.-техн. конфер. з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин», Дніпродзержинськ, 2008. С. 326–327.

2. Зозуля Г. І., Буклів Р. Л., Кунтий О. І., Срібний В. М., Трунов І. В., Яковець М. В. Перероблення розчинів вилуговування вторинної сировини з одержанням електролітичного цинку та цинкового порошку. Тези доповідей міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій», Харків, 2010. С. 295–296.

3. Байрачний Б. І. Технічна електрохімія. Ч.2 Хімічні джерела струму: Підручник. – Харків: НТУ «ХПІ», 2003. 174 с.

4. Яворський В. Т., Зозуля Г.І., Буклів Р.Л. Утилізація цінних компонентів із відпрацьованих малих джерел електричного струму. Національного університету «Львівська політехніка», 2014. № 787: Хімія, технологія речовин та їх застосування. С. 117–121.

5. Бондаренко І.М., Прилади та пристрої інтегральної електроніки. Частина 1: навч. посібник. Харків: ХНУРЕ. 2020. 228с.

6. Ермак Н.Б. Социально - Экологическая характеристика утилизации портативных химических источников тока: підручник. Харків: НТУ «ХПІ», 2003. 174 с.

7. Срібний В.М., Зозуля Г.І., Буклів Р.Л. До питання можливості утилізації відпрацьованих елементів живлення сольової та лужної природи. Дніпродзержинськ, 2008. 326–327с.

8. Купряков Ю.П. Виробництво важких кольорових металів з ломів та відходів. Харків, «Основа» при Харківському держ. університет, 1992. 269с.

9. Заявка Японії N61-261443. Спосіб виведення металів з відроблених сухих батарейок. МКИ С 22 В 7/00, В 09 В 5/00. Опубл. 19.11.86.р.

10. Гіллемет-Фріч С., Шанель К., Сарріас Дж. Будова, термічна стабільність та електричні властивості марганітів цинку. Тверда-тверда іоніка, 2000. № 128. 233 242с.

11. Чень Ю.Х. Підвищення ефективності використання сонячних елементів за допомогою 1-D наноструктур. Nanoscale Res Lett., 2009. № 4. С. 1–10.

12. Н. Го, Хо Вей , X.L. Ден і X.J. Сю. Синтез і властивості шпінелі пористого $ZnMn_2O_4$ микросферами. Appl. Серфінг. Наук. 2015, № 356**.** С. 1127 –1134с.

13. Barth S, Hernandez-Ramirez F, Holmes JD, Romano-Rodriguez A. Синтез та застосування одновимірних напівпровідників. Prog Mater Sci., 2010. № 55. С. 563–627с.

14. Селім М.М., Дераз Н.М., Ельшафей О.І., Ель-Асмі А.А. Синтез, характеристика та фізико-хімічні властивості нанорозмірної системи оксидів Zn / Mn. J Alloys Compd., 2010. 541–547с.

15. Yamazaki S., Toraya H. Rietveld refinement of site-occupancy parameters of $Mg_{2-x}Mn_xSiO_4$ using a new weight function in least-squares fitting. Journal of Applied Crystallography, 1999. Vol.32. P.51–59.

16. Яворський В.Т., Зозуля Г.І., Буклів Р.Л. Утилізація цінних компонентів із відпрацьованих малих джерел електричного струму. Вісник Національного університету «Львівська політехніка», 2014. № 787. С. 117–121

17. Hirota K., Inoue T., Mochida N., Ohtsuka A. Study of Germanium spinels (Part 3). Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi. 1990. Vol. 98(9). cP.976-986.

18. Granado E., Garcia A., Sanjurjo J. A., Rettori C., Torriani I., Prado F., Sanchez R. D., Caneiro A. and Oseroff S. B. Magnetic ordering effects in the Ramanspectra of $La_{1-x}Mn_{1-x}O_3$. Phys. Rev. B 1999. Vol.60. P. 11879-11882.

19. Maczka M., Sanjuan M. L., Fuentes A. F., Hermanowicz K., Hanuza J. Temperature-dependent Raman study of the spin-liquid pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$. /Phys. Rev. B. 2008. Vol.78. P. 134420-134427.

20. K. F. Zhong, X. Xia, B. Zhang, H. Li, Z. X. Wang and L. Q. Chen, J. Power Sources, 2010, 195, 3330.

21. X. P. Fang, X. Lu, X. W. Guo, Y. Mao, Y. S Hu, J. Z. Wang, Z. X. Wang, F. Wu, H. K. Liu and L. Q. Chen, Electrochem. Commun., 2010, 12, 1520.

22. P. Yu, B. S. Haran, J. A. Ritter, R. E. White and B. N. Popov, J. Power Sources, 2000, 91, 107.

23. Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E. Crystalline Materials for Actinide Immobilisation. London: Imperial College Press. 2010. p.198.

24. Таран М.Н., Яковлєва В.В. Дослідження хромовмісного берилу – смарагду Приазов'я. Мінералогічний журнал. 2005. № 27, Вип. 2. С. 93–100.

25. Mechanical activation of heterogeneous sol-gel precursors for synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel. Ye Guotian, Troczynski Tom. J. Amer. Ceram. Soc. 2005. 88, № 10. С. 2970-2974.

26. De Bast J., Gilard P. Variation of the viscosity of glass and relaxation of stresses during stabilization. Physics and Chemistry of Glasses. 1963. Vol. 4, No 4. P. 117–128.

27. Балицька В.О. Особливості кінетики термостимульованої деградації в товстих плівках шпінельної кераміки. Bulletin of Lviv State University of Life Safety, №19, 2019. С. 5-10

28. Schmidt R., Stiegelschmitt A., Roosen A., Brinkman A. W. Preparation and performance of thick film NTC thermistors. Key Engineering Materials. 2002. Vol. 206-213. P. 1417–1420

29. Шпотюк О., Гадзаман І., Ваків М. Товстоплівкові терморезисторні елементи на основі твердих розчинів (Ni,Co,Mn,Cu)3O4. Вісник Львівського університету. Сер. фіз. 2003. Вип. 36. С. 97–100.

30. Балицька В.О. Особливості кінетики термостимульованої деградації в товстих плівках шпінельної кераміки. Вісник ЛДУБЖД. 2019. №19. С. 10.

31. Конспект лекцій з дисципліни «Загальна хімічна технологія» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», укладач: Іванченко А.В. Кам'янське: ДДТУ, 2016. 80 с.

32. Оцінка впливу на довкілля для підприємств які займаються хімічним виробництвом та працюють в галузі хімічної промисловості. Режим доступа: https://mcl.kiev.ua/otsenka-vozdejstviya-na-okruzhayushhuyu-sredu-dlya-himicheskih-predpriyatij/

33. Нікітченко О. Ю. Конспект лекцій з дисципліни “Промислова екологія” для студентів 3 курсу денної форми навчання за напрямом підготовки 6.170202 “Охорона праці”. Харк. нац. акад. міськ. госп-ва. Х.: ХНАМГ, 2013. 164 с.

34. Охорона праці в галузі (для хімічних спеціальностей). Режим доступа: https://www.dstu.dp.ua/Portal/Data/5/10/2-10-mz_p2.pdf