

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Олефір Богдани Олександрівни

**Синтез шпінелі $ZnMn_2O_4$ як результат утилізації
сольових батарейок (елементів живлення)**

на здобуття освітнього ступеню «бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Екологічна хімія»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник: Фесич І.В, к.х.н., м.н.х

Допустити до захисту: зав. кафедри Слободяник М.С.

“ _____ ” _____ 2021 р.

ЗМІСТ

ВСТУП

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Висновок з літературного огляду

- 1.1 Характеристика сольових батарейок.
- 1.2 Класифікація батарейок.
- 1.3 Конструкція сольових елементів живлення та їх недоліки.
- 1.4 Принцип роботи та спосіб утилізації відпрацьованих хімічних джерел струму.
- 1.5 Сольові манганцеві – цинкові елементи.
- 1.6 Загальна характеристика сполук зі структурою мінералу шпінелі їх синтез та властивості.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ

- 2.1 Обґрунтування методу синтезу та вибору вихідних речовин.
- 2.2 Методика синтезу шпінелі $ZnMn_2O_4$.
- 2.3 Ілюстраційна схема компонентів сольової батарейки та їх переробка.
- 2.4 Фізико-хімічні методи дослідження
 - 2.4.1. Рентгенографічні дослідження.
 - 2.4.2 Трилонометричне титрування.
 - 2.4.3 Елементний аналіз

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

- 3.1 *Типи відпрацьованих гальванічних елементів живлення та їх складові частини представлені в масових відсотках.*
- 3.2 *Економічні розрахунки*

ВИСНОВКИ

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

ВСТУП

У сучасному світі в промисловій сфері та побуті людина не може обійтись без різноманітних електронних приладів. Ці електронні пристрої дозволяють людині економити час і почувати себе більш комфортно. Відповідно внаслідок цього відбувається збільшення кількості викиду акумуляторів та батарейок відпрацьованих, які являються хімічними джерелами струму. На даний час Україна занепокоєна проблемою щодо екологічно грамотної утилізації небезпечних відходів тому, що їх обсяги постійно зростають. Також в країні спостерігається щорічне збільшення кількості джерел струму, якими користуються українці. У розвинених країнах переробка сміття є дуже прибутковим бізнесом. Дохід отримують як спеціалізовані компанії, так і населення яке його сортує. Отримані кошти від сортування та переробки сміття населення в основному спрямовує, на оплату комунальних послуг, що є своєрідним стимулом для даного процесу. Наприклад, розвинені країни Євросоюзу, а також Канада і США мають налагоджений процес збору використаних батарейок від населення і в подальшому грамотно їх утилізують. Німеччина відома тим, що жителі міст і сіл звикли роздільно збирати відходи, для зручності в супермаркетах розміщують спеціальні контейнери для прийому відпрацьованих батарейок. Важливим фактом є те, що німці не можуть купити нову батарейку, якщо вони не здали відпрацьовану. У Нью-Йорку діє заборона законом викиду батарейок у сміття, і тому виробники і також великі магазини, що займаються продажем елементів живлення зобов'язані бути облаштованими пунктами збору. У випадку, якщо пункти збору відсутні потрібно буде виплатити величезні штрафи. Країни ЄС останнім часом стали відповідально ставитися до заходів, що спрямовані на запобігання загрози екологічного характеру, яка пов'язана з накопиченням електронних відходів. Європейською комісією було ухвалено два документи, які є досить важливими. Перший документ це Директива про відходи електричного та електронного обладнання. Інший

не менш важливий документ Директива про обмеження використання зазначених небезпечних речовин в електричному обладнанні. Цілі, які переслідують ці документи, по-перше досягти високого рівня вторинної переробки електронних відходів та основне завдання, максимально скоротити їхню кількість.

Побутові елементи живлення ресурс яких вичерпано є особливою складовою потоку електронних відходів. Взагалі відпрацьовані батарейки становлять менше ніж 0.25% від обсягів твердих побутових відходів. Проте на їх долю приходиться більше 50% всіх важчих металів, які надходять у навколишнє середовище в результаті господарської діяльності людини. На звалищах нагромаджено 27 млрд. т сміття. Вченими різних країн підраховано, що лише одна “пальчикова” батарейка, яка була викинута в лісовій або зоні парку, може забруднити двадцять квадратних метрів ґрунту або чотириста літрів води. Проте це ще не всі шкідливі наслідки, які можуть бути. Окремо потрібно зазначити і про те, що при спалюванні батарейок виділяються діоксини, що надзвичайно отруюють повітря. Вони здатні переміщуватися на великі відстані. Щорічно спостерігається зростання їх кількості майже на один мільярд тонн. На сьогодні рівень перероблення відходів в Україні складає близько 5 %, а решта продовжує заповнювати полігони, при цьому відбувається отруєння повітря, ґрунту, води та зелених насаджень. Хоча існує велика кількість наукових праць, що спрямовані на вирішення проблеми утилізації батарейок велика кількість питань залишаються невивченими. Тому перероблення відпрацьованих гальванічних елементів є актуальним не лише в економічному аспекті, а й екологічному.

Екологічна свідомість кожного з нас повинна складатися не лише з обізнаності про глобальні природні проблеми людства. Насамперед ми маємо систематично виконувати прості та правильні дії, які на перший погляд здаються незначними по своїй важливості. Однак саме дотримання таких дій в сумі можуть дати справді глобальний по масштабам результат.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

Для вирішення зазначеної проблеми, потрібно розпочати збір відпрацьованих батарейок. Успішний результат цього завдання залежить від обізнаності кожного громадянина України екологічної освіти. Окрім того, проблема утилізації відпрацьованих гальванічних елементів в Україні стала на порядок денний лише близько п'яти років тому, а в країнах, що входять до складу ЄС, вже давно розроблена і запроваджена система збору цих відходів.

За останні декілька років не тільки значно здешевився процес промислового виготовлення гальванічних елементів живлення, але і підвищилася їх затребуваність. Побутова електроніка стала широкодоступною, багато пристроїв (телевізори, кондиціонери, аудіоцентр) оснащені пультами дистанційного керування, для функціонування яких необхідні батарейки. Раніше відпрацьовані батарейки без довгих роздумів викидалися зі звичайними побутовими відходами, і, так як обсяг даного виду відходів був досить малий, це не представляло гострої проблем.[1] Не розмірковуючи, чи маючи недостатньо інформації про небезпеку, яку представляє батарейка, що відслужила свій термін, багато хто до цього часу відправляє її в звичайне відро для сміття.[2] Батарейки найбільш небезпечними є ті, що містять важкі метали, особливо ртуть. Ртуть - сильна отрута, що відноситься до першого класу небезпеки. Не меншу загрозу становлять і інші важкі метали: кадмій, свинець.

Свинець - здатен накопичуватися в нирках і викликати найсильніші розлади нервової системи і захворювання мозку. Кадмій - накопичується в нирках, печінці, кістках і щитовидній залозі. Здатен призводити до виникнення ракових захворювань. В даний час в усьому світі відбувається поступова заміна ще досить поширених і нікель-кадмієвих акумуляторів на більш просунуті і безпечні з екологічної точки зору нікель-метал-гідридні і літій-іонні. Досліджено, що у них більша електрична ємність і кількість

циклів зарядки-розрядки. Але і вони рано чи пізно виходять з ладу і потребують утилізації. Токсична дія важких металів на організм не здатна проявлятися одночасно, отримані з водою і харчовими продуктами мікродози отруйної речовини накопичуються в організмі протягом багатьох років, надаючи руйнівний вплив.

Для того, щоб запобігти небезпеці, потрібно зменшити частоту використання батарейок, віддаючи перевагу приладам, що не вимагають їх застосування; Використовувати акумулятори, замість одноразових батарейок. Купувати батарейки з маркуванням «без ртуті»; Для запобігання проблеми потрібно не викидати використані батарейки та акумулятори разом з іншим сміттям. На корпусі кожної батарейки виробник розміщує спеціальний знак (зображення перекресленого сміттевого відра), який вказує на неприпустимість утилізації спільно з побутовим сміттям.[3]

Предмет дослідження – шпінель $ZnMn_2O_4$, як результат утилізації сольових гальванічних елементів і подальшим використанням цієї шпінелі в якості аноду в літій іонних батарейках.

Об'єкт дослідження – чорний порошок оксиду мангану, який був прожарений при температурі $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 5 годин; цинковий стаканчик, після відмивання від амоній хлориду і розчинення в азотній кислоті; нітрати цинку та мангану, що були осаджені содою; отримана експериментальним шляхом шпінель $ZnMn_2O_4$;

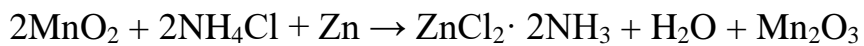
Метою роботи було з'ясувати, що можна робити з батарейок; основне завдання полягало в розробці методики для рециклінгу сольових батарейок і використанні переробленого продукту в ролі компонентна для нових літій іонних гальванічних елементів. А саме головним завданням було синтезувати шпінель $ZnMn_2O_4$, з відпрацьованих сольових батарейок і використовувати її як анод в літій іонних елементах живлення.

1.1 Характеристика сольових батарейок.

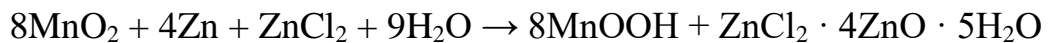
Батарейка – це гальванічний елемент або акумулятор, який використовують для автономної роботи різноманітних пристроїв, також її можна назвати джерелом струму. В електроліт занурений анод і катод, що являє собою схему усередині герметичної оболонки. В результаті занурення, між полюсами, під час хімічних реакцій між важкими металами і лугами спостерігається виникнення різниці потенціалів тобто напруги.[4] Літературні джерела демонструють, що перші дослідження в цьому напрямку були зроблені в 1791 році видатним вченим Луїджі Гальвані в одному із своїх трактатів.[5] Ринок сучасності демонструє нам величезну кількість батарейок та акумуляторів, які можуть тривалий час “живити” різноманітні електричні пристрої. Найстарішим різновидом батарейок є сольові батарейки, відомі ще з початку 20 століття. Такий тип батарейок є малоефективними при роботі з великою силою струму, вони дешеві проте недовговічні. Сольові батарейки використовують в годинниках, ліхтариках, пультах дистанційного керування та інших малопотужних виробках. В батарейках такого типу використовується пасивне вугілля і двооксид марганцю, електроліт з хлориду амонію і катод із цинку. Саморозряд відбувається внаслідок корозії цинкового електрода, а також при взаємодії активних мас додатного електрода із загусником. На останній стадії розряду і відповідно після її закінчення існують випадки коли електроліт витікає, внаслідок підвищення об’єму активної маси додатного електрода. В кінці розряду, спостерігається повільне розкладання манган (IV) оксиду, можливе також виділення кисню, а внаслідок корозії цинку спостерігається виділення водню, що значно збільшує внутрішній об’єм батарейки. Активна маса додатного електрода складається із суміші мангану (IV) оксиду разом з ацетиленовою сажею або ж графітом і електролітом. Якщо брати до уваги масову частку карбон вмісних компонентів, то в залежності від джерела струму вона складатиме близько 0,08- 0,2.

Підтверджено, що високий вміст струмопровідних додатків становитиме внаслідок високих розрядних струмів, на які розрахований мангано-цинковий елемент. Для того щоб підвищити ступінь використання окиснювача потрібно активну масу просочити розчином електроліту. Від'ємний електрод виготовляють із цинку, а саме корозійностійкого. Якщо розглядати сучасні сольові елементи, то в них як електроліт використовують розчин амоній хлориду та цинку хлориду. В якості додатків можна застосовувати кальцію хлорид, калію біхромат, хром(III) сульфат.

Якщо використовувати амоній хлорид, то електродні процеси можна описати таким рівнянням, що відповідає струмо утворюючій реакції:



Якщо використовувати цинк хлорид рівняння можна записати так:



Споживчий ринок демонструє тенденцію все більшого використання лужних елементів живлення. Провідних виробників можна зазначити таких: Panasonic, TDK, Varta, Toshiba, Samsung, Philips. Потрібно, щоб активний матеріал анода був високого ступеня чистоти, тому використовують порошкоподібний цинк. До того ж активна маса анода містить розчин електроліту, цинк оксид, загущувач також інгібітор корозії. Активна маса катода складається з графіту або ацетиленової сажі, манган (IV) оксиду, розчину КОН та загущувача. Компоненти та їх вміст в активній масі катода коливаються в широкому діапазоні в різних виробників. До прикладу вміст карбонвмісних матеріалів сягає до 15%. В ролі електроліта найчастіше застосовують концентровані розчини КОН чи NaOH. Якщо порівнювати сольові гальванічні елементи та лужні, то перші є більш енергоємнішими і мають триваліший термін зберігання. Лужні циліндричні елементи живлення за розмірами збігаються з мангано-цинковими елементами з сольовим електролітом. Для того, щоб дещо

зменшити витікання електроліту, додатний електрод сполучають із корпусом лужних гальванічних елементів. [6]

1.2 Класифікація батарейок.

Типи хімічних джерел електроживлення

Пристрої, що перетворюють хімічну енергію в електричну називаються хімічними джерелами струму. Характеризуючи принцип роботи їх можна поділити на первинні та вторинні.

До первинних джерел струму відносять батарейки. До складу батарейок входять активні речовини з необоротними внутрішніми процесами. Якщо енергія витрачається повністю їх утилізують і замінюють новими. Невисока вартість одна із головних переваг первинних елементів живлення. Проте головний недолік в тому, що їх не можна перезаряджати.

До вторинних джерел струму відносяться акумулятори, вони містять компоненти, що здатні відновлюватися при заряджанні. Сильною стороною вторинних джерел струму є можливість багаторазового використання. Недоліками можуть бути висока вартість та наявність зарядного пристрою.[7]

Важливо зазначити, що використання акумуляторів є вигідним не завжди. Тобто якщо техніка споживає невелику кількість енергії, то краще використовувати звичайні батарейки.[8]

Сольові батарейки (R) серед усіх різновидів вважаються найдешевшими проте не достатньо досконалими. Ці гальванічні елементи з'явилися одними із перших і до цього часу збереглися майже не змінюючи свій вигляд і в результаті є навіть досконалішими в деяких аспектах навіть за сучасні аналоги. Основними характеристиками сольових батарейок є швидкий саморозряд та низька ємність. Зберігаються вони переважно до 3 років, а до кінця гарантійного терміну втрата енергоємності досягає 30-40 %.

Лужні батарейки (LR) в основному складаються з цинку (Zn) та діоксиду марганцю (MnO_2), оскільки використовуваний в ньому електроліт це гідроксид калію, який є суто лужною речовиною. Батарейка називається

лужною та, що має щільність потужності 100 Вт/кг. До переваг лужних сольових елементів живлення відносять : тривалий цикл життя, більш сумісні та ефективні для живлення портативних пристроїв, достатній термін зберігання, невеликі за розміром, високоефективні, мають низький внутрішній опір, завдяки чому стан розряду в режимі очікування більше, низький витік. До недоліків можна віднести високу вартість.

Літієві батарейки(CR) почали використовувати вперше в 70-х роках ХХ століття. На даний час вони вважаються одними із найпоширеніших у використанні. Вони мають високу щільність заряду, та відносно тривалий термін зберігання близько десяти років. Вони є найдорожчими з усіх вищеперерахованих.[9]

Класифікація за формою та типорозміром

Батарейки та АКБ виконують у вигляді циліндру, або ж круглій чи прямокутній формі. Існує міжнародна система позначень, яка була заснована на фізичних розмірах джерел живлення, на сьогодні розрізнять такі нижче представлені типорозміри.

Циліндричні елементи популярні як для первинних так і вторинних елементів живлення, також найпростіші у виробництві. Цим елементам властивий механізм зниження тиску, який дозволяє їм витримувати внутрішній тиск без деформації. До додаткових переваг належить висока механічна стабільність, низька вартість, тривалий термін служби. До циліндричних елементів належать:пальчикові батарейки AA та мізинчикові батарейки AAA.

Круглі елементи використовуються як малогабаритні первинні батареї, призначені для компактних портативних пристроїв.Прикладами можуть бути CR2016, CR2032, які виконані за літієвою технологією, LR41 алкалінові одноразові батарейки, LR44 лужні батарейки, які не можна перезаряджати.

Прямокутні елементи неможливо встановити з неправильною полярністю тому, що вони характеризуються специфічним розташуванням контактів на корпусі. [10]

1.3 Конструкція сольових елементів живлення та їх недоліки.

Корпус сольових елементів зроблений з цинку, він являє собою негативний електрод 1. Позитивний електрод 2 представлений брикетом із спресованої активної маси, зволожений електролітом, в центр поміщують струмовідвід. В елементах є газова камера 3, в яку надходять гази, що виділяються при розряді і саморозряді. Для того щоб зменшити ймовірність витоків в результаті виразкової корозії тонкостінної цинкової посудини елемент поміщають в футляр 4, картонний або ж рідше полімерний, іноді додатково застосовують футляр з білої жести. У цьому випадку дно і верх елемента також закривають білою бляхою. Загущений в сепараторі електроліт 5 та вугільний стрижень 6, просочений речовинами на основі парафіну для зниження втрати води з електроліту. Зверху розміщують прокладку 7 і анод 8. [11]

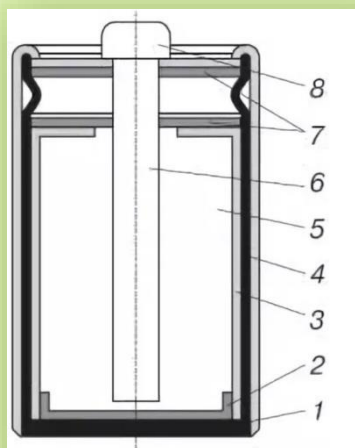


Рис.1 Конструкція сольової батарейки

Головні недоліки сольових батарейок:

- різке падіння напруги під час перебігу розряду;

- значне зниження, що віддається ємності при збільшенні розрядних струмів до значень, необхідних для сучасних пристроїв;
- різке погіршення характеристик при негативних температурах;
- невеликий термін зберігання (близько двох років).

Основними недоліками цих елементів є значна швидкість зниження напруги протягом розряду і значне зменшення ємності при збільшенні струму розряду. Елементи працюють в інтервалі температур від -20 до +60 ° С. При тривалому впливі високої температури збільшується саморозряд елементів. А при низькій температурі помітно зменшується віддавана ємність. [12]

1.4 Принцип роботи та спосіб утилізації відпрацьованих хімічних джерел струму.

Незалежно від того, які бувають види батарейок, всі вони базуються на одному і тому ж принципі роботи. Кожна батарейка складається з:

- позитивного полюса (анода);
- негативного полюса (катода);
- електроліту (сухого або рідкого).

Ці основні компоненти і визначають основний склад батарейки.

Завдяки даним складовим відбуваються такі дії: електричний струм з анода (позитивного заряду) надходить на катод (негативний) заряд. Електроліт же виступає в ролі специфічного середовища для пересування іонів. З часом, аноди в процесі роботи починають утворювати деякі хімічні речовини, що призводять батарейки в непридатність, вони починають окислюватися і руйнуватися. Переробка батарейок полягає в нейтралізації небезпечних речовин і вилученні металів для повторного використання: вуглецю, цинку, заліза, марганцю. В Україні утилізацією батарейок займає львівський завод «Аргентум».

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.[13]

У світі використовуються наступні технології 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 ° C.

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 BatterySolutions, 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 манацево-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:



В лабораторних умовах нами випробувана перспективна гідрометалургійна технологія переробки, яка заснована на попередньому відділенні металічного заліза і цинку та наступному кислотному розчиненні залишків і вилученні 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^oC 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 °C протягом 3-20 годин в присутності повітря. При цьому горючі матеріали(бумага, 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:



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, сірчаноокисле 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 манганцевоцинкових 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 рН 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: рН не більше 3, температура – 30-60°C, час- 1,0-1,5 години. Видалення луку 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 /м². На катоді виділяється металічний цинк (вихід за струмом -80%), а на аноді – електролітичний діоксин 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]

1.5 Сольові манганцево – цинкові елементи.

Манганцево-цинкові елементи, що містять лужний електроліт почали випускати в 50 роках двадцятого століття. Електрохімічна система манганцево - цинкового елемента з сольовим електролітом:



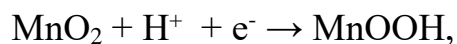
Манганцево - цинковий елемент містить активний матеріал, яким є діоксид марганцю (піролюзит), а анодом - металевий цинк. В якості електроліту застосовують водний розчин хлориду амонію з додаванням інших солей і згущувача (наприклад, крохмалю або борошна). В елементах деяких типів до складу електроліту входить також CaCl_2 . Електроліти, що використовуються у виробництві манганцево-цинкових елементів коливається в межах: 4-23 мас.% NH_4Cl , до 32% ZnCl_2 і до 27% CaCl_2 . Хлорид амонію приймає участь в струмоутворюючих реакціях, забезпечує іонну провідність електроліту і стабілізує рН електроліту при невеликих струмах розряду. Хлорид цинку прискорює застигання електроліту, володіє буферними і бактерицидними властивостями. Для зниження температури замерзання електроліту в його склад вводять хлорид кальцію.

В якості позитивного електрода в елементах застосовується діоксид марганцю чотирьох типів: природний піролюзит, активований діоксид марганцю (ГАП), електролітичний діоксид марганцю (ЕДМ) і штучний або хімічний діоксид марганцю (ИДМ, ХДМ). Найбільш дешевим і стабільним матеріалом є піролюзит $\beta\text{-MnO}_2$ (природна руда, в якій масова частка MnO_2 становить 85-90%), але він менш активний, має невисоку питому площу поверхні (8-10 $\text{м}^2/\text{Г}$). Активований діоксид марганцю отримують прожарюванням піролюзиту з подальшою обробкою сірчаною кислотою. Він являє собою $\gamma\text{-MnO}_2$, має більш розвинену поверхню (15-35 $\text{м}^2/\text{Г}$) і більш позитивний (на 0,15-0,2 В) потенціал, ніж природний піролюзит.

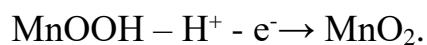
Електролітичний діоксид марганцю (ЕДМ) осаджують на анод при електролізі розчину сульфату марганцю, що одержують, в свою чергу, розчиненням в сірчаній кислоті продукту прожарювання природних

марганцевих руд. Зазвичай манганцево-цинкові елементи експлуатують в переривчастому режимі розряду. У період бездіяльності за рахунок дифузійних процесів відбувається вирівнювання концентрації MnO_2 в зернах активної речовини. Рушійною силою дифузії є градієнт концентрації (по протонам) між зовнішньою і внутрішньою частиною зерна.

В глибині зерна:

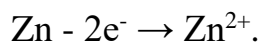


в поверхневому шарі



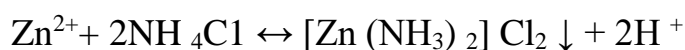
Внаслідок вирівнювання концентрації MnO_2 частково відновлюється потенціал катода. Негативний електрод виготовляється з цинку марки Ц₀, Ц₁, (масова частка цинку 99,94% і вище). Цинк містить невелику кількість свинцю, галію або кадмію (десяті або соті частки відсотка), які є інгібіторами корозії цинку.

Первинним продуктом анодної реакції є іони цинку Zn^{2+} :

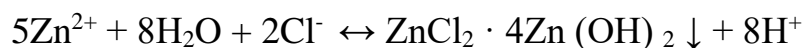


При дифузії в обсяг електроліту і далі до катода, іони Zn^{2+} вступають в хімічні реакції з утворенням важкорозчинних з'єднань.

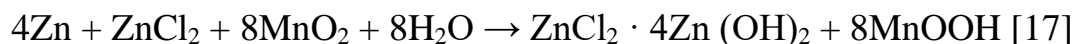
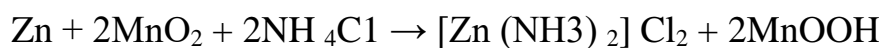
При концентрації NH_4Cl понад 7-10 мас.% . В основному утворюється хлорид діаміноцинку:



У міру зменшення концентрації NH_4Cl все більшу роль відіграє реакція гідролізу, що протікає в зоні з підвищеним рН і яка веде до осадження оксихлоридів:



Таким чином, з урахуванням наведених вище реакцій сумарні струмоутворюючі реакції в МЦ елементах з сольовим електролітом можуть бути умовно записані в наступному вигляді:



1.6 Загальна характеристика сполук зі структурою мінералушпінелі їх синтез та властивості.

Шпінель - важливий клас оксидів змішаних металів, який має загальний хімічний склад AB_2O_4 . В останні роки змішані оксиди перехідних металів зі структурою шпінелі привертають велику увагу завдяки своїм різноманітним властивостям, таким як фотокаталітичні [18], електрохімічні показники, магнітні властивості або використовують як літій іонні батареї. Легований Mn ZnO також викликав великий інтерес, оскільки передбачалося, що це магнітний напівпровідник, [19] що згодом було перевірено експериментами. Отже, потрібні системи Mn-Zn-O відносяться до класу цікавих та корисних матеріалів за своїми електричними та магнітними властивостями.

Як один із важливих змішаних оксидів перехідних металів зі структурою шпінелі, ZnMn_2O_4 є перспективним функціональним матеріалом. ZnMn_2O_4 може бути використаний для термісторів із негативним температурним коефіцієнтом через їх унікальні електричні властивості. Феррарі та його колеги вивчали каталітичну активність манганіту цинку для відновлення NO кількома типами вуглеводнів [20]. Ці автори припустили, що ZnMn_2O_4 є ефективним каталізатором відновлення NO до N_2 , і, у всіх випадках, його найкраща селективність до N_2 і CO_2 була майже при максимальній температурі конверсії. [21]

На фізичні та хімічні властивості наноматеріалів можуть сильно впливати їх розміри частинок та морфологія. В даний час проводиться величезна кількість всебічних досліджень унікальних застосувань одновимірних (1D) наноструктур із залученням наностержнів, нанотрубок, нанопровідників і нанопоясів, оскільки вони дають чудову можливість

дослідити залежність оптичних / електричних властивостей. 1D- наноматеріали, особливо нанострутники, показали покращені характеристики у багатьох областях, таких як каталізatori, датчики, сонячні елементи [22].

Протягом останніх кількох років, зріс інтерес до наноструктур оксиду металу шпінелі AB_2O_4 (A і B = метал). [23] Цей великий інтерес обумовлений унікальними фізичними та хімічними властивостями, якими володіють ці оксиди, що робить їх придатними для різних застосувань, таких як датчики, електроди, літєві акумуляторні батареї, спеціальні пристрої пам'яті.[24]

Тому багато дослідницьких груп прикладають свої зусилля синтезу шпінелі $ZnMn_2O_4$ різною морфологією та розмірами частинок можна синтезувати різними шляхами піроліз,гідротермальний, золь-гель та твердофазний метод. Однак деякі з цих методів трудомісткі, відносно складні та дорогі, а також включають складні інструменти[25]. Пошук легкого, недорогого і менш трудомісткого процесу виробництва наноструктур $ZnMn_2O_4$ дуже складна задача. Наприклад, Bessekhoudad і Trari готували порошок шпінелі $ZnMn_2O_4$ шляхом твердофазної реакції при високій температурі[26].

Електрохімічний тест поведінки показує, що манганат цинку ($ZnMn_2O_4$) має хорошу електрохімічну стабільність. [27] Крім того, деякі вчені успішно приготували нанопорошок $ZnMn_2O_4$ шляхом змішування розчинників термічним методом та твердофазним методом. Однак рідко повідомляється, що порошок $ZnMn_2O_4$ готували методом спільного осадження як електродний матеріал. Щодо фізичних властивостей, мінерал має нерівний злам, крихкий, чорного кольору, має напівметалевий блиск. При електродіалізі не змінюється. На світлі темно-червонувато-коричневий. Теоретичний склад: ZnO - 34,02%; Mn_2O_3 - 65,98%. У невеликих кількостях Mn^{2+} заміщає Zn . Від східного гаусманіта відрізняється меншою відбивною здатністю і більш рясними внутрішніми рефlekсами[28].

ВИСНОВКИ З ЛІТЕРАТУРНОГО ОГЛЯДУ

Провівши аналіз науково – технічної та науково – дослідної літератури, можна зробити висновок про те, що проблема утилізації батарейок є дійсно важливою. Переробка відпрацьованих елементів живлення є актуальною в економічному та екологічному аспектах. Сьогодні рівень перероблення відходів становить лише 5 %, а решта продовжує заповнювати полігони, отруюючи повітря, ґрунт, воду, зелені насадження. Вирішення даної проблеми гостро стоїть в Україні. Тому, потрібно шукати дієву методику для переробки батарейок, шукати способи для підвищення обсягів вторинного перероблення електронних відходів і скорочення їхньої кількості аби запобігти екологічній катастрофі.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ

2.1 Обґрунтування методу синтезу та вибір вихідних речовин

В останні десятиліття зросли технологічні досягнення в галузі переробки батарейок, які потім використовуються як джерела енергії в багатьох електронних пристроях. Це призвело до необхідності утилізації збільшеної кількості відпрацьованих батарейок. Щорічний глобальний попит на акумулятори наразі зростає на 7,7% - до 2019 року, споживання батарейок досягло 80 000 мільйонів одиниць на рік, це представляє ринок вартістю 120 млрд. доларів.[29]

$ZnMn_2O_4$ належить до сімейства змішаних оксидів перехідних металів із стехіометричною або навіть нестехіометричною композицією, як правило у структурі шпінелі. В останні роки змішані оксиди перехідних металів привернули багато уваги, завдяки їх різноманітним властивостям, серед яких є фотокаталітичні, електрохімічні, магнітні властивості[30].

Завдяки своїй популярності та короткому терміну життя, цинк-вуглець і лужний цинк-марганець діоксид акумулятори можуть ефективно працювати як вторинне джерело цинку та марганцю. Методи використовуються для відновлення металу із відпрацьованих первинних акумуляторів. Як накопичувачі енергії використовують літій-іонні акумулятори, які швидко стали домінуючим джерелом живлення для портативної побутової електроніки. Наноструктуровані оксиди металів, такі як марганець оксид, оксид кобальту, оксид заліза та оксид олова були серед найбільш широко досліджуваних альтернативних анодних матеріалів для використання в літій-іонних акумуляторах протягом останнього десятиліття. Серед вищезазначених оксидів $ZnMn_2O_4$ має очевидні переваги завдяки набагато нижчій токсичності, вартості та експлуатації вихідної

напруги порівняно з оксидами Co або Fe. Загалом, анодні матеріали з меншим зарядом (процес розряду акумулятора) напроти Li/Li^* можуть забезпечити вищу енергію щільності. Тому ZnMn_2O_4 розглядається як перспективний кандидат на анод для заміни графіту для використання в літій-іонних акумуляторах[31]. Матеріал ZnMn_2O_4 зазвичай готують прожарюванням відповідних оксидів металів при відповідному стехіометричному співвідношенні при підвищеній температурі. Однак, якщо синтез відбувається таким способом, то утворюється сполука хімічно неоднорідна. Шпінель ZnMn_2O_4 можна отримати методом золь-гель чи сольвотермічним методом. Проте ці методи є дорогими, вимагають органічних розчинників, дорогої сировини, що суттєво заважає розширенню процесу. Функціональність змішаних оксидів металів може бути оптимізовано шляхом вибору відповідних синтетичних шляхів. Для отримання нанопорошків шпінелі використовують також метод зворотної міцели. У порівнянні з іншими методами, метод зворотної міцели є одним з найбільш перспективних синтезів вологої хімії. Цей спосіб забезпечує сприятливе мікросередовище для контролю хімічної реакції. Швидкість реакції легко контролюватиметодом зворотної міцели, так що наночастинки, отримані цим методом показують вузький розподіл розмірів.

В дипломній роботі були обрані сольові батарейки тому, що вони мають такі характеристики , як доступність сировини, простота технології, оптимальні електричні параметри. [32]

2.2.Методика синтезу шпінелі $ZnMn_2O_4$

Синтез шпінелі $ZnMn_2O_4$ здійснюємо шляхом 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).



Рис.2 Чорний порошок MnO_2 до промивання і прожарювання.

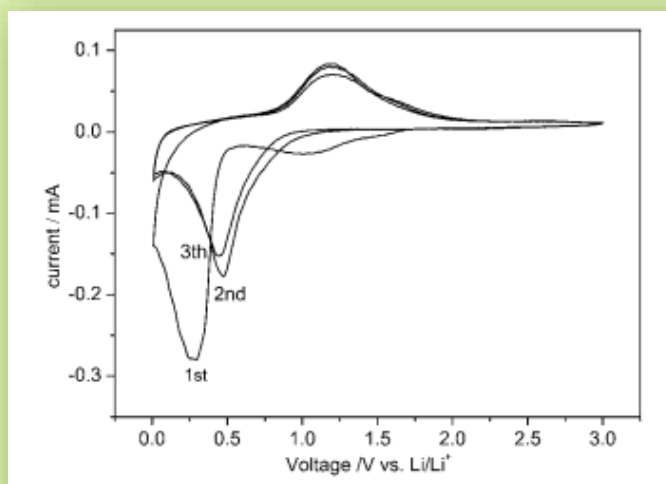


Рис.3 Цинковий стаканчик до відмивання від амонію хлориду.

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 $800^{\circ}C$ протягом 5 годин. В одержаному чорному порошок 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 пасти із батарейки.

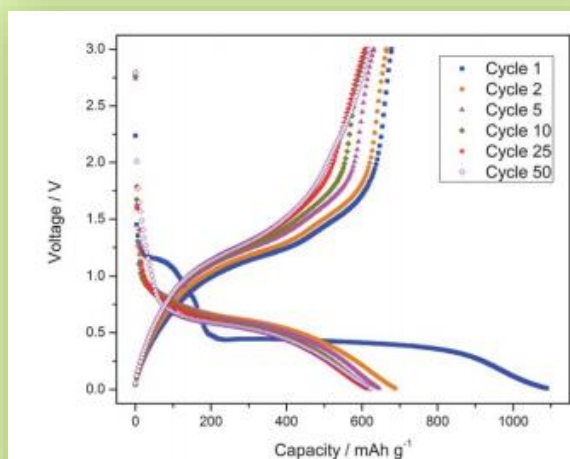
Потім розраховуємо скільки треба взяти Zn та MnO_2 для одержання 5 г $ZnMn_2O_4$, при цьому враховуємо вміст MnO_2 в чорному порошок із батарейки. Розчиняємо цю суміш в азотній кислоті в присутності перексиду водню, одержуємо розчин нітратів цинку та марганцю, осаджуємо содою, фільтруємо, промиваємо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



[33]

Рис.5 Циклічні вольтамперограми для шпінелі $ZnMn_2O_4-700$ C / Li (номери циклів позначені на графіку)

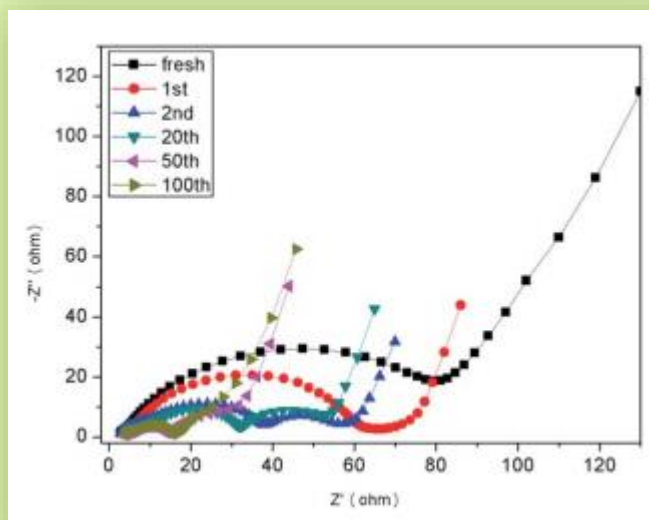


[34]

Рис. 6 Криві розряду та заряду елементу $ZnMn_2O_4-700$ °C / Li при щільності струму 100 mA

Як показано на рис. 6, 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.

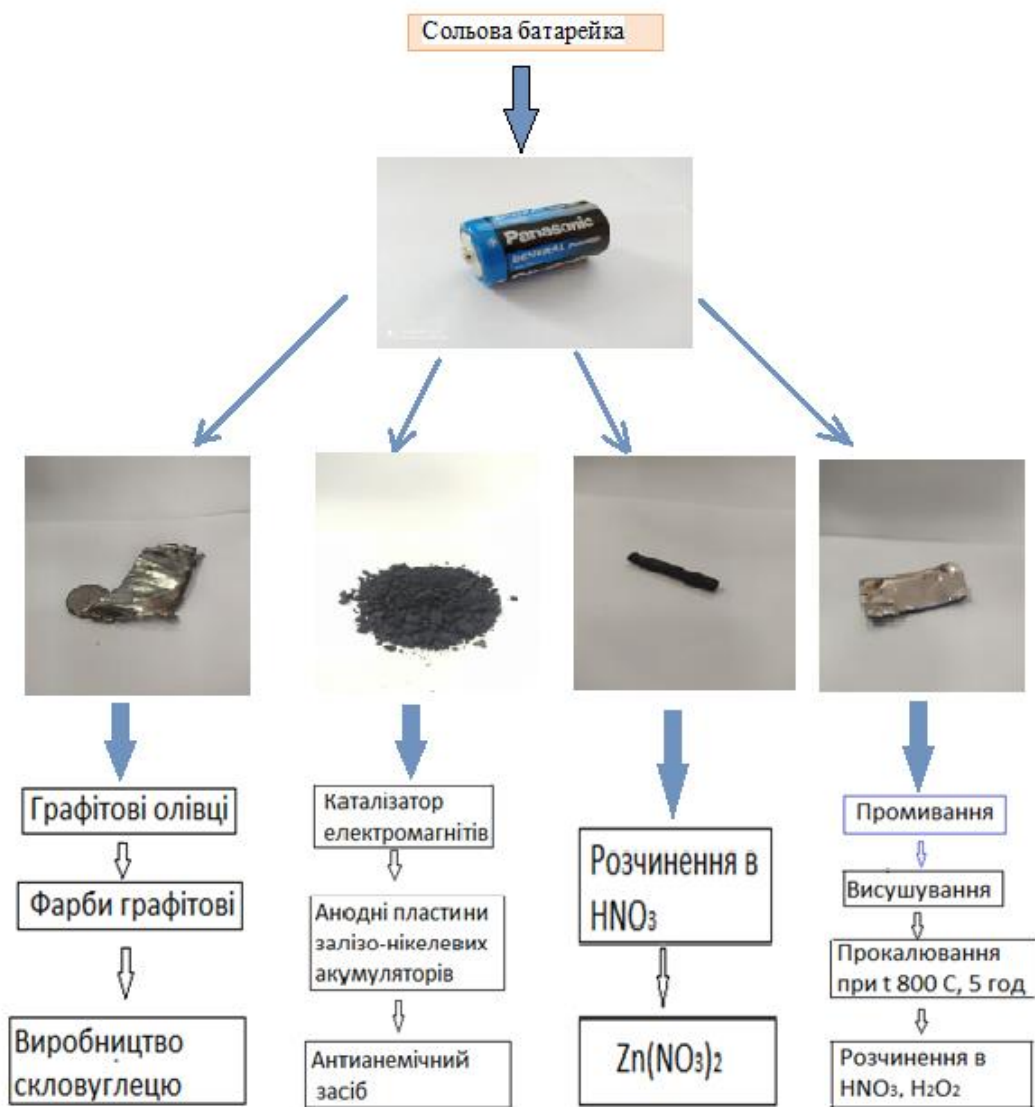


[35]

Рис. 7 Діаграми Найквіста Li / $ZnMn_2O_4$

На рис 7. 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 впереходи 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 електрода $ZnMn_2O_4$.

2.3. Ілюстраційна схема компонентів сольової батарейки та їх переробка.



2.4 Фізико-хімічні методи дослідження

2.4.1. Рентгенографічні дослідження

Фазовий склад та параметри кристалічної ґратки одержаних сполук визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрах ShimadzuLabX XRD-6000 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ – випромінювання, $\lambda = 0,154056$ нм, діапазон кутів $5 \leq 2\theta \leq 90^\circ$), ДРОН-3 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ – випромінювання, $\lambda = 0,154178$ нм, діапазон кутів $11 \leq 2\theta \leq 74^\circ$). Зйомку проводили зі швидкістю $2^\circ/\text{хв}$. Подальші розрахунки одержаних спектрів (віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки) проводили на ПК, використовуючи програми Match, FullProf, X-ray та Difwin. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2).

2.4.2 Трилонометричне титрування

Аналіз вмісту Mn(IV) проводимо за допомогою трилонометричного титрування. Для цього до кислого розчину проби додаємо 10-15 мл розчину триетаноламін хлориду і аскорбінової кислоти на кінчику шпателя нейтралізуючи NaOH і встановлюємо буферним розчином рН 10. Потім додаємо суміш індикатора (ЕХЧ- Т на кінчику шпателя) і титруємо розчином ЕДТА до зміни забарвлення з червоного на блакитний. Аналіз вмісту Zn(II) проводимо за допомогою прямого титрування. Спочатку розбавляємо розчин 5/100 і беремо аліквоту 2 мл, додаємо краплю HNO_3 конц. Для того, щоб перевірити кислотність середовища, занурюємо в розчин бум агуконго після цього вона має зануритись в синій колір. Далі додаємо уротропін (бумага конго забарвлюється в розовий колір) і потім додаємо КСО . Титруємо трилоном Б до переходу забарвлення від червоно- фіолетового в жовтий.

Результати титрування Zn(II) :

$$V_{\text{тр1}} = 2.10 \text{ мл}$$

$$V_{\text{тр2}} = 2.10 \text{ мл}$$

$$V_{\text{трз}} = 2.10 \text{ мл}$$

Розраховуємо концентрацію $Zn(II)$ у розчині:

$$C_{Zn} = \frac{0.05 \cdot 2.10}{2} = 0.0525 \text{ моль}$$

$$C_{Zn} = \frac{0.05 \cdot 2.10}{2} * \frac{100}{5} = 1.05 \text{ моль}$$

$$v(Zn^{2+}) = 0.0525 * 0.1 = 0.00525 \text{ моль}$$

$$m(Zn^{2+}) = 0.00525 * 65.39 = 0.3433 \text{ г}$$

$$W(Zn^{2+}) = 0.3433 * 100\% = 34.33\%$$

2.4.3 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.



Рис.8 Експрес-аналізатори вуглецю АН 7560М та АН 7529М з кулонометричними комірками титрування CO_2 у потоці кисню.

У аналізаторах застосований метод автоматичного титрування за величиною рН. 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%.



Рис 9. Спектрограф ИПС-28

Спектральний аналіз проводили на Спектрографі ИПС-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 1 до 5%, також спектральний аналіз підтвердив наявність Si^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} відсоток яких дорівнює по 0,01%.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для того, щоб повноцінно дослідити якісний та кількісний склад відпрацьованих гальванічних елементів, а саме сольових батарейок в дипломній роботі ми використовували батарейки такого типу: R6AA “VARTA”;

R6AA “SONY”, R03AAA “ENERGYCELL”, R03AAA “BEXEL”. На початковому етапі ми досліджували масовий склад відпрацьованих гальванічних елементів. Потім ми розбирали батарейки на складові до того ж попередньо зважуючи. Після цього фіксували масу: цинкового стаканчика, стержня із графіту, відпрацьованого електроліту, пластику, що виконував ізолюючу функцію, паперу просочений хлоридом амонію, металеву обгортка поверх цинкового стаканчика. Результати масового складу, що були усереднені наведені в таблиці 1. Потрібно звернути увагу, на той факт, що сольових елементах живлення, які належать до типу R6AA, для забезпечення герметичності, складові елементи розміщують у металевому корпусі та ізолюють від цинкового електрода паперовою прокладкою. Аналізуючи таблицю 1 бачимо, що металеві складові у сольових елементах живлення становлять більше ніж третину від їх маси, а відпрацьованого електроліту близько 50%. Можна стверджувати, що простим механічним способом відділяти металеві складові, зокрема цинк, неможливо тому, що поверхня цинкового електрода покрита солями та оксидами продуктів електролізу, які майже не можна відокремити.

Виходячи із отриманих даних обрахованих в таблиці, бачимо що найменший відсотковий вміст цинку має батарейка R6AA “VARTA”, всього 9.21 %, це пов'язано із тим, що у дослідженні були використані батарейки із різним терміном зберігання і тому внаслідок тривалого часу зберігання, почався процес розкладання цинку. Також потрібно звернути увагу на той факт, що у “пальчикових” батарейках R6AA “VARTA”, R6AA “SONY” крім цинкового стаканчика, присутня ще й металева обгортка, яка складає до 20% відсотків від всього вмісту, а у “мізинчикових” батарейках

вона відсутня, цинковий стаканчик вкритий лише гнучкою пластиковою обгорткою.

3.1 Типи відпрацьованих гальванічних елементів живлення та їх складові частини представлені в масових відсотках.

Тип батареї	Маса відпрацьованої батареї, г	Цинковий стаканчик		MnO ₂		Вуглецевий стержень		Металева частина		Пластинки		Обгортка		Папір		Витрати	
		г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
		с	а	с	а	с	а	с	а	с	а	с	а	с	а	с	а
R6AA “VARTA”	16,520	1,522	9,21	8,792	53,22	1,076	6,51	2,843	17,2	0,841	5,09	0,216	1,3	1,114	6,74	0,116	0,7
R6AA “SONY”	15,305	4,480	29,27	8,155	53,28	1,019	6,65	3,010	19,66	0,865	5,65	0,199	1,3	0,303	1,97	0,284	1,85
R03A AA “ENERGY-CELL”	7,664	3,093	40,35	2,936	38,3	0,571	7,45	-	0,2	2,6	0,087	1,13	0,518	6,75	0,259	3,37	
R03A AA “BEXEL”	7,424	2,874	38,71	2,581	34,76	0,548	7,38	-	0,198	2,67	0,095	1,27	0,944	12,72	0,184	2,48	

3.2 Економічні розрахунки

Використовуючи дані, що детально описують складові компоненти відпрацьованих елементів живлення ми провели економічні розрахунки, які показали нам чи варто їх залучати до переробки і вилучати елементи, які є цінними.

За даними сучасних досліджень можна стверджувати, що обсяг відпрацьованих батарейок всіх видів становить близько двадцяти п'яти мільйонів одиниць щорічно. В свою чергу сольові батарейки складають шість мільйонів одиниць. Батарейки, що найбільше вживаються в повсякденному житті – пальчикові, їх середня маса становить 20 грамів. Якщо підрахувати масу відпрацьованих сольових гальванічних елементів у рік, то вона становить 500т. З вище сказаних даних можна стверджувати, що перспектива залучення відпрацьованих сольових гальванічних елементів живлення до вторинної переробки, матиме такі значення кількості вилучених компонентів (в рік): цинк – вісімдесят тон, залізо близько сорока п'яти тон, нікель- десять і відповідно манган, який задіють у вторинній переробці складає дев'яносто дві тони[36].

Табл.2 Економічні витрати

№	Ціна за кг/л	Витрати в дослідженні	Сума:
HNO₃ (конц)	42 грн/л	30мл	1.26 грн
Перекис водню 3%	22 грн/л	200м л	4.4 грн
H₂O (дист)	9 грн/л	400м л	3.6грн

Електроенергія	1.6	3.2	
	8 грн за	кв/год	26.88грн
	Квт/год	*1.68*5	

Світова тенденція робить акцент на тому, що значно зростають ціни на метали та рудну сировину. Тому не лише екологічно вигідно, а й економічно перероблювати відпрацьовані сольові гальванічні елементи.

Для того, щоб перевірити доцільність переробки батарейок, проводимо економічні розрахунки і заносимо до табл. 2

Удослідженні була обрана батарейка, маса усіх компонентів якої складала 85грам. В таблицю були занесені і обраховані всі витрати даної експериментальної роботи. Потрібно лише скоригувати витрати на електроенергію тому, що за один захід в муфельній печі, можна відразу прожарювати близько трьох кілограмів чорного порошку MnO_2 . Виходячи з цього потрібно порахувати скільки електроенергії було витрачено на одну батарейку, взяту на початку дослідження.

Обчислюємо витрати:

1) $28.88 \text{ грн} : 3000\text{г} = 0,00962\text{грн}$ – потрібно витратити електроенергії на переробку одного граму батарейки;

2) $0.00962\text{грн} * 85 \text{ г} = 0.8177 \text{ грн.}$ або 81.77 коп. – потрібно витратити електроенергії на переробку однієї батарейки, що використовувалася в експерименті.

Обчислюємо загальні витрати, що пішли на переробку однієї сольової батарейки:

- $1.26 + 4.4 + 3.6 + 0,8177 = 10.0777 \text{ грн.}$

Отже, робимо висновок для того щоб переробити одну батарейку масою 85 грамів, потрібно витратити близько 10 гривень.

Більшість батарейок, що переробляються у світовому виробництві є пальчиковими і їх середня маса становить близько 20 грамів. Тому по пропорції перерахуємо витрати на одну пальчикову батарейку:

85г – 10 грн.

20г – x грн.

x грн = $20 \cdot 10 : 85 = 2.35$ грн (потрібно витратити на переробку однієї пальчикової батарейки)

Як було вище зазначено обсяг відпрацьованих сольових батарейок, складає 6 млн. штук на рік.

Тепер порахуємо скільки коштів потрібно витратити на переробку річної кількості батарейок:

$6 \text{ млн} \cdot 2.35 \text{ грн} = 14.1$ мільйонів гривень

Тому потрібно залучати людей, відносити батарейки у спеціальні пункти прийому. Адже перероблювати незначну частину відпрацьованих сольових гальванічних елементів буде не вигідно. На даний час в Україні до пунктів збору надходить лише 1% від усієї кількості використаних батарейок.

Робимо висновок, що переробка відпрацьованих сольових батарейок буде доцільною і рентабельною лише у великих масштабах.

ВИСНОВКИ

В результаті проведеного експериментального дослідження, було синтезовано шпінель $ZnMn_2O_4$, після утилізації сольових гальванічних елементів. Методика проведення експерименту, дозволяє отримувати шпінель із заданим хімічним складом.

Синтезована шпінель $ZnMn_2O_4$, була отримана осадженням нітратів цинку і мангану, осадженням содою і прожарюванням осаду при температурі $600-700^{\circ}C$ протягом 5 годин. Використовуючи рентгенофазовий та елементний аналіз було визначено точний відсотковий склад елементів в аналізованому порошку.

Детально аналізуючи дану експериментальну методику, можна зробити висновок, що вона вдало підходить, для переробки сольових батарейок і синтезу анодного матеріалу для літій іонних батарейок. Літій має привабливу продуктивність зберігання, а це говорить про те, що зразок $ZnMn_2O_4$ є перспективним анодним матеріалом для потужних та високоенергетичних літій іонних батарей. Адже це вигідно не лише у економічному плані, а й у екологічному. Тобто синтез недорогий і екологічно безпечний. На даний момент, проблема по переробці відпрацьованих сольових гальванічних елементів гостро стоїть в Україні і потребує рішення.

Отже, для досягнення бажаного результату, потрібно споруджувати установи по утилізації відпрацьованих батарейок в Україні. Це дозволить знизити негативний вплив на навколишнє середовище і здоров'я людини. Необхідною умовою якісної роботи є створення розширених систем збору, з пунктами прийому. Також потрібно більш повно дослідити вплив відпрацьованих гальванічних елементів.

Потрібно, щоб кожен із нас свідомо до цього відносився і робив хоч невеликий вклад у вирішення проблеми.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бондаренко І.М., Прилади та пристрої інтегральної електроніки. Частина 1: Навч. посібник / І.М. Бондаренко, О.В. Бородин, В.П. Карнаушенко, Ю.С. Васильєв // Харків: ХНУРЕ. 2020. – 228с.
2. <https://recyclemag.ru>
3. http://epbaeurope.net/EPBA_Product%20Information_10112015.
4. <https://teslabatteries.kiev.ua/kak-rabotaet-batarejka>
5. Ермак Н.Б. Социально - Экологическая характеристика утилизации портативных химических источников тока. Ермак Н.Б. Метгулиева А.В. Уфа международный центр инновационных исследований «ОМЕГА САЙНС» - Підручник. Харків: НТУ“ХПІ”, 2003. -174 с.
6. Афанасьев К.: Топливные элементы- батареи будущего. Радиолюбитель 2005. №2. 26-29с.
7. Кромптон Т. Первинні джерела струму. - М.: Мир, 1986. - 326с.
8. Кромптон Т.: Вторинні джерела струму. - М.: Світ, 1985. - 301с.
9. <https://domel.com.ua/ua/raznovidnosti-batareek-vidy-i-razmery>
10. <https://www.itbox.ua/ua/blog/Batareyki-ta-akumulyatori-osnovni-tipi-priznachennya-poradi-schodo-viboru>.
11. <https://mosclock.ru/clock/o-garantii/zamena-batareek/whatandwhy>
12. Байрачний Б. І.: Технічна електрохімія. Ч.2 Хімічні джерела струму.
13. Hoboken, NJ: John Wiley Sons, Reuse and recycling of lithium-ion power batteries: Singapore, 2017. – 417 с.
14. Срібний В. М., Зозуля Г. І., Буклів Р.Л.: Допитання можливості утилізації відпрацьованих елементів живлення сольової талужної природи – Дніпродзержинськ, 2008. 326–327с.
15. Купряков Ю.П.: Виробництво тяжких кольорових металів з ломів та відходів. Харків, ізд. ”Основа ” при Харківському держ. Університет, 1992, 269с.

16. 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.p.
17. Лабораторная работа №1 Марганцево-цинковые солевые и щелочные элементы.
18. Fierro G, Jacono ML, Dragone R, Ferraris G, Andreozzi GB, Graziani G. Fe-Zn манганітові шпінелі та їх карбонатні попередники: підготовка, характеристика та каталітична активність. 2005 рік; 57 : 153–165с.
19. С. Гіллемет-Фріч , К. Шанель , Дж. Сарріас , С. Байон , А. Руссе , Х. Алкобе та М.Л. МартінесСарріон : Будова, термічна стабільність та електричні властивості марганітів цинку, Тверда тверда іоніка , 2000, 128 , 233 —242с.
20. Ferraris G, Fierro G, Jacono ML, Inversi M, Dragone R: Дослідження каталітичної активності кобальт-цинкових манганітів для відновлення NO вуглеводнями. ApplCatal B Environment. 2002; 36 : 251–260с.
21. Чень ЖП, Соренсен СМ. Залежність від розміру магнітних властивостей тонких частинок $MnFe_2O_4$, синтезованих спільним осадженням .PhysRev B. 1996.
22. Ю.Х., ЧеньДж.Х: Підвищення ефективності використання сонячних елементів за допомогою 1-D наноструктур. NanoscaleResLett. 2009; 4 : 1–10с.
23. Н. Го , ХоВей , ХЛ Ден і ХJ Сю: Синтез і властивості шпінелі пористого $ZnMn_2O_4$ мікросферами, Appl. Серфінг. Наук. , 2015, 356 ,1127 —1134с.
24. Barth S, Hernandez-Ramirez F, Holmes JD, Romano-Rodriguez A. Синтез та застосування одновимірних напівпровідників. ProgMaterSci. 2010 р .; 55 : 563–627с.
25. Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D. Zener: Опис моделі феромагнетизму в змішаних цинком магнітних напівпровідниках. Наука. 2000; 287 : 1019–1022с.
26. Вентилятор НМ, Yi JB, Yang Y, Kho KW, Tan HR, Shen ZX, Ding J, Sun XW, Olivo MC, Feng YP: Нанотрубки / нанокристалічні монокристалічні

MFe₂O₄, синтезовані методом термічного перетворення для біологічних застосувань. ACS Nano. 2009; 3 : 2798–2808с.

27. Селім М.М., Дераз Н.М., ЕльшафейО.І., Ель-Асмі А.А: Синтез, характеристика та фізико-хімічні властивості нанорозмірної системи оксидів Zn / Mn. J AlloysCompd. 2010р .; 541–547с.

28. ЧухряяФ. В Бонштедт-Куплетская. Е.М. : Мінерали. Довідник. Випуск3. Складні оксиди, титанати, ніобати, танталат, антімонати, гідроокисли. - Москва: Наука, 1967. - С. 95-97. - 676 с.

29. Л. Сяо, Ю. Ян, Й. Інъ, К. Лі, Л. Чжан, Дж. Джерела енергії.2009р. 194, 1089с.

30.Z. Bai, N. Fan, C. Sun, Z. Ju, C. Guo, J. Yang, Y. Qian, Nanoscale, 2013р. 5, 2442с.

31. Д.А. Балаев, О.А. Булавченко, А.А. Дубровский, С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова, Е.Ю. Герасимов, К.А. Шайхутдинов:"Особенности структуры, микроструктуры и магнитных свойств марганецалюминиевых шпинелей, полученных при различных условиях термообработки", Физика твердого тела, 2013, т.55, вып.7.

32. J. Mater. Chem., Journal of Materials Chemistry 2011, 21, 11987.

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

34. 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.

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

36. Яворський В. Т., Зозуля Г. І., Буклів Р. Л., 2014 Утилізація цінних компонентів із відпрацьованих малих джерел електричного струму.