

«ЗЕЛЕНА» ЕЛЕКТРОХІМІЯ – МОЖЛИВОСТІ І ПЕРСПЕКТИВА

Тевтуль Ярема

**Чернівецький національний
університет імені Юрія Федьковича**

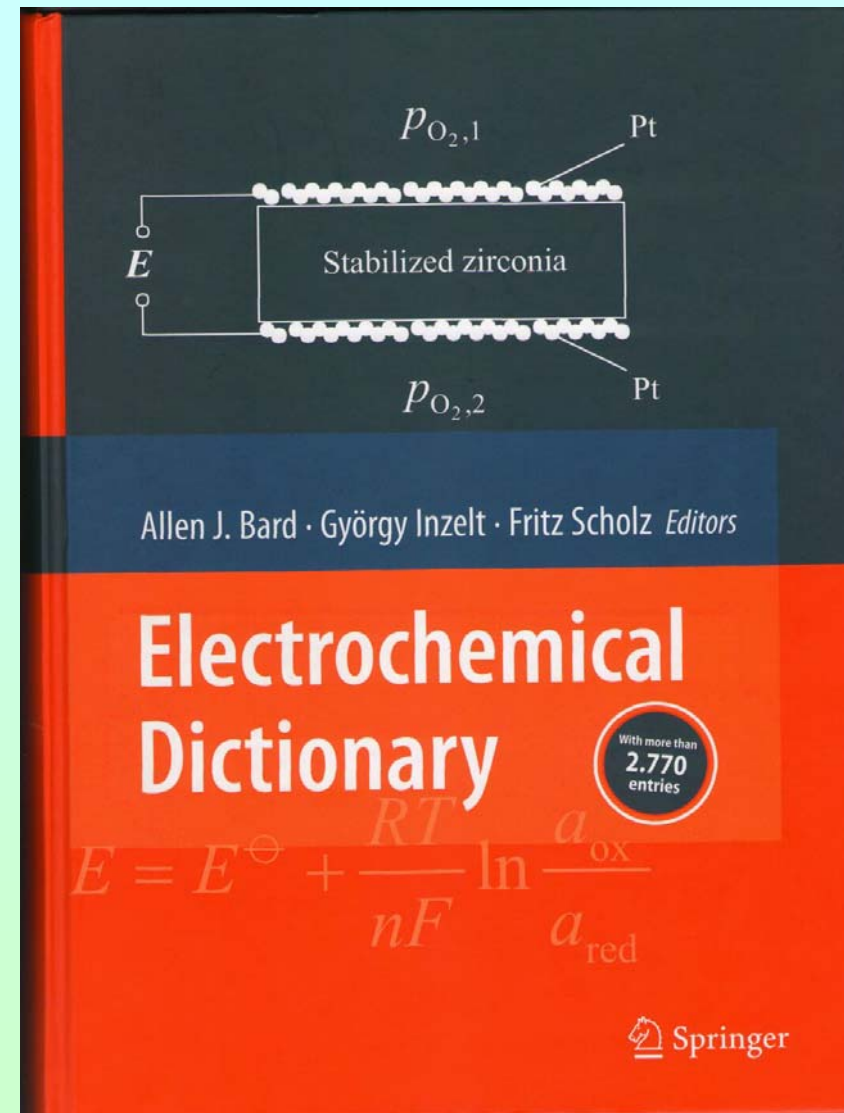
Гутт Соня, Гутт Георгій

**Сучавський «Штефан чел Маре»
університет, Румунія**

- Коли мовиться про «зелену» хімію, «зелені» технологія, то вважають, що це стосується екологічно безпечних хімічних перетворень й хімічних речовин, екологічно безпечних технологій, реалізація яких не чинить антропогенного тиску, не пригнічує розвиток організмів, не впливає негативно на здоров'я людини.
- Зрозуміло, що будь-яка наука не може бути екологічно небезпечною. А от наслідки використання об'єктів чи предметів дослідження науки можуть бути причиною багатьох негараздів у навколишньому природному середовищі, у суспільстві.

- Електрохімія – наука багатовекторна, але офіційного терміну “зелена електрохімія” я не знайшов. Звернув свій погляд на сучасну УДК.
- У 2000 р. Книжна палата України створила україномовну версію УДК [1]. Електрохімія (УДК 544.6) – розділ фізичної хімії (УДК 544). Основні розділи, що відображені в УДК: - явища перенесення і їх показник; - явища та процеси в електролітно-електродній системі; - нерівноважні електрохімічні системи в цілому; - перетворення на поверхні поділу електроліт-електрод; - електродні процеси.
- Низку розділів об’єднують під назвою «технічна електрохімія». На ньому й зосередимо свою увагу, говорячи про «зелену» електрохімію.

Розділи електрохімії,
окреслені в УДК, збігаються
з короткими описами
понять, явищ і процесів в
сучасному
Електрохімічному словнику
[2].



- Чи актуальна проблема «ЗЕЛЕНОЇ ЕЛЕКТРОХІМІЇ», чи потрібно зосереджувати увагу на цьому?
- Офіційно визнано, що в Україні існує екологічна криза. Концентрації шкідливих речовин у воді, атмосферному повітрі і продуктах харчування перевищують норми Всесвітньої Організації охорони здоров'я (ВООЗ) [3], не відповідають вимогам безпечного існування організмів і негативно впливають на стан здоров'я людини.
- Щодо України, то нарощування непотребу жахливе: на одного громадянина держави припадало в 1980, 1990, 2000 і 2005 роках
 - по 240, 318, 430 і 480 тонн
 - нагромаджених відходів [4].

- В Україні накопичено 25 млрд. тонн твердих промислових відходів, вони займають площу 1600 км² або рівну п'ятій частині площі Чернівецької області.
- Статистична звітність за останні 10 років свідчить, що на підприємствах України щороку утворюється 1 млрд. тонн твердих промислових відходів.
- З них 199 млн. тонн токсичних, а 2,5 ÷ 3,5 млн. тонн високотоксичних, які за європейськими стандартами належать до першого класу небезпеки.

- Кількість підприємств, на яких фіксують токсичні відходи перевищує 2500.
- У нашій державі нараховується близько 300 накопичувачів твердих токсичних відходів, які побудовані без належного технічного захисту і стали джерелом екологічної небезпеки [5].
- Щороку на підприємствах України утворюється 10-12,5 тис. тонн гальванічних шламів [6].
- Є інформація, що загальна площа всіх зареєстрованих звалищ відходів в Україні дорівнює 12000 км², а це можна порівнювати з територіями Кіпру (9251 км²) чи Чорногорії (13812 км²).

- Природно, що майне думка: «Гальванічних підприємств в Україні мало, відходів від хіміко-технологічної підготовки і електрохімічної обробки деталей обмаль».
- Ось деяка інформація.
- 161 підприємство України пропонує послуги цинкування – електрохімічного і гарячого. Щорічно з гальванічних цехів зі стічними водами втрачається 3,3 тисячі тонн цинку.
- 120 підприємств України пропонує послуги міднення. Щорічно з гальванічних цехів зі стічними водами втрачається 0,46 тисяч тонн міді.
- 37 підприємств міст Василькова, Донецька, Запоріжжя, Києва, Краматорська, Кривого Рогу, Луганська, Одеси, Сімферополя, Феодосії, Харкова, Херсона пропонують свої послуги електрохімічного і хімічного нікелювання.
- 8 підприємств пропонує послуги кадміювання.

- Такий перелік можна продовжувати.
- Два приклади нагромаджених гальванічних шламів.
- Рівненська область. м. Рівне:
- радіотехнічний завод – 177,85 тонн (осад з відстійників після реагентного або електрокоагуляційного очищення),
- радіотехнічний завод – 10,83 тонни відходів, що містять мідь (відходи помірно небезпечні);
- завод високовольтної апаратури – 23,71 тонни, гальванічні шлами (помірно небезпечні);
- завод тракторних агрегатів – 10,25 тонн, шлами гальванічні (небезпечні).
- Відходи зберігають у металевих контейнерах; але ж так не може бути вічно.

- Вінницька область. Найгірша ситуація з відходами, накопиченими роками на збанкрутілих підприємствах, де їх не утилізували.
- На території заводу «Термінал» – 120,36 тонн відходів гальванічного виробництва,
- на колишньому заводі «Ореол» – 20 тонн відходів,
- на «45 експериментальному механічному заводі» – більше 100 тонн відходів – продуктів травлення алюмінію, гальванічні шлами та інше.

- Ні в кого не викликає сумнів твердження, що відходи необхідно утилізувати. Позитивний досвід є.
 - В Україні близько 25 % вироблених відходів використовують повторно.
 - У багатьох країнах світу є хороший досвід рециркуляції металів, що містяться у відходах, зокрема, гальванічних виробництв.
 - У ФРН повторне використання заліза досягає 38 %, олова – 34 %, цинку – 33 %;
 - в США – міді – 43 %, у Великобританії – свинцю – 60 %, алюмінію – 33 %.
- Вважають, що процеси рециркуляції металів з відходів економічно вигідні в тих випадках, коли їх концентрація досить велика, а технології переробки малоенергоємні.

- Найбільш небезпечні відходи гальванічних виробництв містять хімічні сполуки Кадмію, Меркурію, Хрому, Вісмуту, Плюмбуму, Купруму, Нікелю, Феруму, Цинку, Стануму та інші.
- У відходах різних виробництв концентрація сполук важких металів коливається в межах:
- цинк – 100÷5740, нікель – 2÷200,
- хром – 50÷5020, свинець – 137÷600,
- мідь – 500÷5600, кобальт – 8÷30,
- олово – до 72600, вісмут – близько 100, кадмій – близько 54, ртуть – близько 0,01, залізо – близько 1100, сурьма – близько 200 мг/кг.

- Технічно розвинуті країни продукують більшу частку небезпечних відходів. Населення США, яке сягає 4,7 % населення світу, створює 80 % небезпечних відходів [4].
- Токсикологія та екотоксикологія сполук важких металів (хімічних сполук елементів Меркурію, Плюмбуму, Кадмію, Купруму, Цинку, Алюмінію, Нікелю), зокрема, загальні уявлення про механізм взаємодії сполук важких металів з організмом людини відображено у багатьох книгах. Одна із останніх: [7].



- Ефективне вирішення всього комплексу питань, пов'язаних з ліквідацією чи обмеженням негативного впливу токсичних відходів на навколишнє природне середовище та здоров'я людини можливе на основі реалізації законів України «Про відходи» та «Про загальнодержавну програму поводження з токсичними відходами», якими передбачається:
 - - послідовне скорочення обсягів накопичення твердих токсичних відходів шляхом утилізації, знешкодження та видалення;
 - - обмежене утворення твердих токсичних відходів шляхом реорганізації виробництва, впровадження маловідходних технологій та процесів замкнутого циклу;
 - - очищення забруднених територій від твердих токсичних відходів;
 - - створення мережі спеціалізованих підприємств утилізації та видалення твердих токсичних відходів;

- - будівництво ряду заводів на базі типових модульних комплексів з утилізації та видалення твердих промислових відходів;
- - знешкодження небезпечних місць розміщення твердих промислових відходів в обсягах, що визначаються економічними та технологічними можливостями;
- - розробка та впровадження технологічних рішень, щодо утилізації та знешкодження відходів гальванічних виробництв;
- - розроблення базових технологій, проектних рішень та устаткування у сфері поводження з твердими промисловими відходами;
- - розроблення та впровадження технологічного обладнання для переробки гальванічних шламів, рекуперації хрому у виробництві шкіри.

- Існує думка, що вирішення цих задач знаходиться в стадії виконання [8].
- Така думка вельми оптимістична і необґрунтована.

- Крім означених вище заходів, доцільно додати ще й такі:
- - заміна високотоксичних компонентів розчинів на менш токсичні;
- - підвищення рівня екологічної освіти й екологічного виховання громадян держави;
- - введення жорсткіших санкцій, аж до закриття підприємств, за незавершеність хіміко-технологічної обробки металів і сплавів, відсутність чи неефективну роботу станцій нейтралізації відпрацьованих рідин, технологій переробки чи знешкодження шлаків.

- Щоб вирішити весь комплекс питань, пов'язаних з небезпечними відходами, [Міністерство](#) охорони навколишнього природного середовища розробило проект «Програми переробки небезпечних відходів».
- Програмою визначена стратегія й основні напрями у сфері переробки токсичних відходів.
- Проблема розглядається на трьох рівнях — загальнодержавному, регіональному, місцевому (об'єктному).

- Методи переробки відходів залежать від їх вмісту і включають термічну обробку, поховання у відведених місцях, скидання в море. Токсичні відходи звичайно захоронюють або топлять у морі, що однак не усуває небезпеку зараження.
- Промислові відходи, які затоплює, наприклад, Англія в Північному морі, становлять 550 тис. тонн попелу з теплових станцій.
- В Ірландському морі затоплюють 80 тонн урану на рік і 300 млн. галонів побутових відходів щодня; їх токсичність досить велика.
- Найперспективнішим шляхом подолання негативного впливу відходів на навколишнє середовище є перехід від полігонного захоронення до промислової переробки [9].

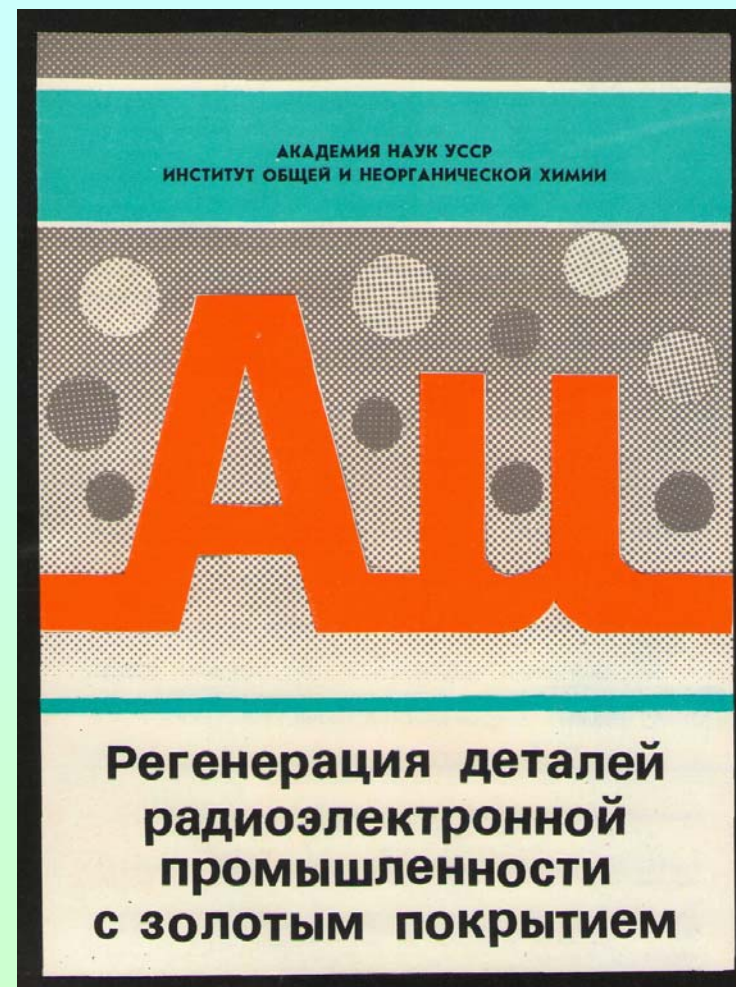
- Оскільки говоримо про «зелену електрохімію», то потрібно акцентувати увагу на її можливостях.
- Електрохімічні методи знешкодження токсичних розчинів, вилучення корисних компонентів досить повно описано в літературі [10, 11].
- Говорячи про знешкодження й переробку відходів гальванічних виробництв можливо їх потрібно розділити на дві групи:
 - ----ті, що існують і накопичувалися роками;
 - ----ті, що утворюються тепер.

- Електрохімічні методи поділяють на групи:
- - анодне окиснення (електрохімічна деструкція розчинених речовин) – наприклад, для знешкодження ціанід- і роданід-іонів, окиснення спиртів, формальдегіду, органічних кислот (схеми подано нижче);
- - катодне відновлення – для очищення розчинів від іонів, наприклад, плюмбум(II), станум(II), меркурій(II), купрум(II), чи сполук, що містять хром(VI), нітрату амонію, тощо;
- - електрокоагуляція з нерозчинними або розчинними анодами, для очищення рідин від емульсій нафтопродуктів, мастил, жирів;
- - електрофлотація – для вилучення зі стічних вод завислих частинок;
- - електродіаліз – для зменшення вмісту солей у стічних промислових водах, знесолення розчинів;

- - електрофільтрування – для очищення рідини від завислих мікрогетерогенних частинок; електричне поле призводить до поляризації нерозчинних домішок, за певних умов відбувається коагуляція і агрегація частинок та їх затримка на поверхні іонообмінних мембран [11].
- - дегазація (вилучення розчинного кисню з рідин) – здійснюють у електролізерах з розчинними залізними або алюмінієвими електродами для електрокоагуляційного очищення води від колоїдно-дисперсних домішок [11].

- З 90–х років минулого століття відбулося чимало конференцій з питань екології гальванічних виробництв. Зокрема, у містах Куйбишеві [12], Ужгороді [13], Пензі [14], Севастополі [15, 16], Хмельницькому [17], Львові [18], Києві та інших.
- Екологічні проблеми електрохімічних виробництв й шляхи їх подолання обговорювали на всіх з'їздах з електрохімії в Україні.
- У минулому сторіччі було розроблено і впроваджено чимало технологій регенерації технологічних розчинів, створення безвідходних виробництв й попередження забруднення навколишнього природного середовища. Велику частину з них було створено в Інституті загальної та неорганічної хімії НАН України. Ось деякі з них:

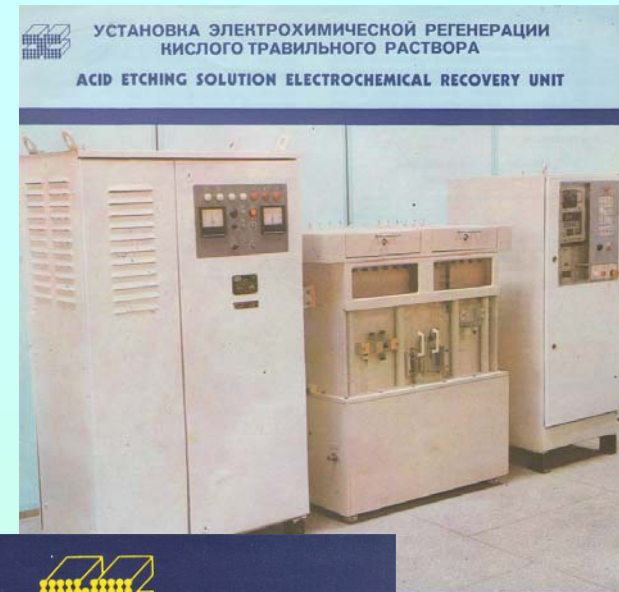
- 1. Регенерація деталей радіоелектронної апаратури із золотим покриття; забезпечено селективне розчинення золота без зміни геометричних і фізико-технічних параметрів деталей; (Волков С.В., Фокіна З.А., Тимощенко Н.І., Машкова Е.М.).



- 2.Технологія та установка електрохімічного очищення й регенерації відпрацьованих хромових розчинів гальванічного виробництва;
- У ванні, з розділеними анодним і катодним просторами, електролізом очищали ужиті розчини від шкідливих домішок сполук важких металів (заліза, міді, нікелю тощо), а регенований розчин після коректування можна було повторно застосовувати;
- цим досягалося ресурсозбереження й попередження забруднення навколишнього природного середовища; (Афонський С.С., Губська О.С., Фролов А.І.).

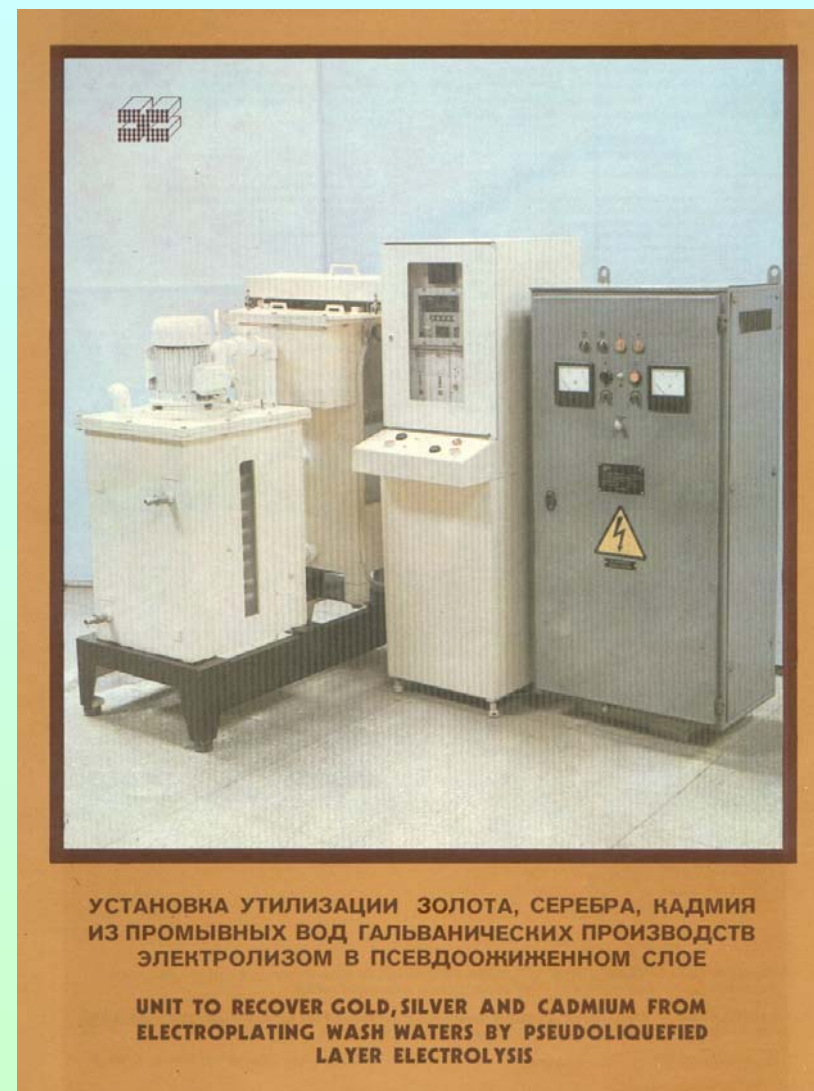


- 3. ОКБ РМ «Титан» і завод «Темп» (м. Хмельницький) пропонували установки для електрохімічної регенерації кислого і лужного розчинів травлення міді з дотриманням вимог екологічної безпеки.



ity of PCB etching
etching and neutralizing agents, electric power
of process mechanization and automation,
during performances of PCB fabrication,
ation of used solution, nor need in auxiliary
for recovery of copper involving subsequent
n of residues
both independent and ganged-up etching

- 4. ОКБ РМ «Титан»
і завод «Темп»
(м. Хмельницький)
разом з ІЗНХ НАН
України створили
установки для
утилізації золота,
срібла і кадмію з
промивних вод
гальванічних
виробництв у
псевдозрідженому
шарі часток.



- 5. В Українському інституті інженерів водного господарства, Науково-інженерному центрі «Потенціал» створено низку комплексів і пристроїв:
- - «ЕЛІОН» - для очищення промивних вод гальванічних виробництв, утилізації іонів важких металів;
- - «ОТР і Е» - для знешкодження відпрацьованих розчинів та електролітів, вилучення деяких металів (мідь, нікель, цинк, олово, свинець, кадмій) або їх оксидів;
- - «УКІМ» - локальні установки для переробки деяких відпрацьованих розчинів і електролітів безпосередньо у гальванічному цеху з виділенням металів (мідь, нікель, цинк інше);
- - «РЕТРА» - локальні пристрої регенерації розчинів травлення мідних плат.

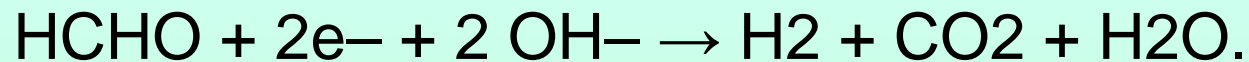
- 6. У Кіровоградському національному технічному університеті (кафедра хімії та основ екології) розроблені електроліти на основі нікель сульфату й нетоксичних недефіцитних добавок для блискучого нікелювання деталей з латуні і сталі за кімнатної температури.

- Деякі процеси анодного окиснення (електрохімічної деструкції розчинених речовин) зображають такими схемами [11]:

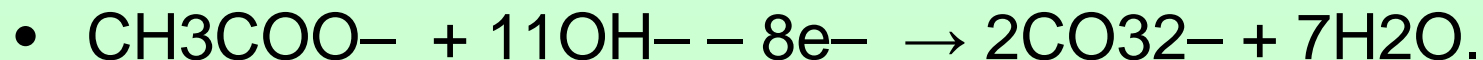
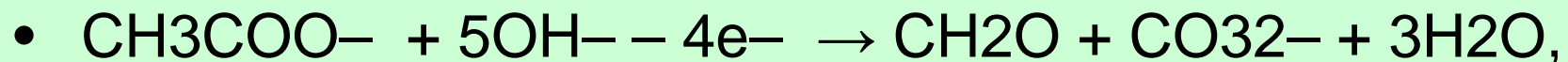
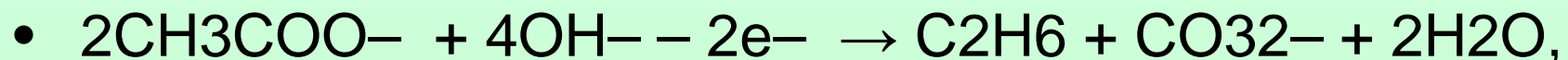
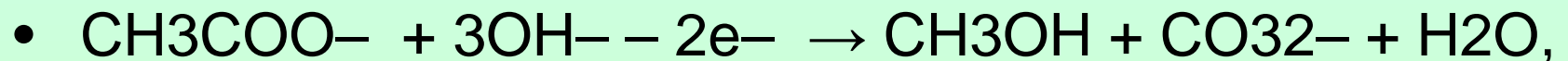
- 1. окиснення спиртів



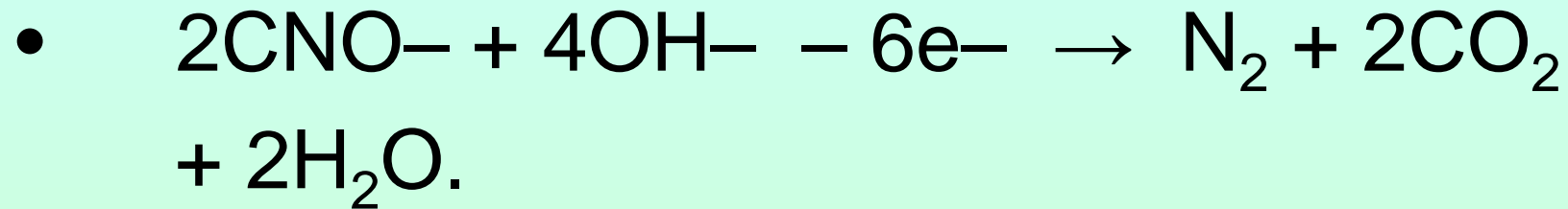
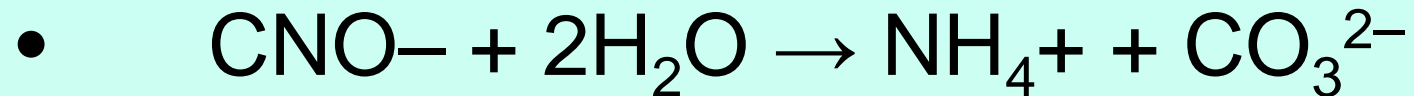
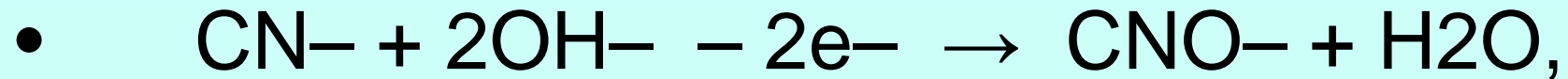
- 2. перетворення формальдегіду до карбонатної кислоти



- 3. електрохімічну деструкцію ацетат-аніонів (ацетатна кислота – джерело фотосмогів) у лужному середовищі описують декількома схемами:



- 4. Окиснення ціанід-іонів зображають так:



- Деструкція ціанід-іонів може відбуватися і за участі хлору, який утворюється на аноді.

- У Чернівецькому університеті питаннями «зеленої» електрохімії займалися давненько – з 1990 року. Перші роботи стосувалися вилучення іонів нікелю з відпрацьованих розчинів хімічного нікелювання. На той час ця проблема була вельми актуальною.
- Розчини у більшості випадків не коректували; після завершення хімічного нікелювання вміст солей нікелю сягав 5 г/л.
- “Хімічного” нікелю наносили досить багато. Якщо у Чернівцях на заводах за зміну утворювалося десятки літрів, то у м. Подольськ – тисячі. В останньому прикладі – розчини зливали у струмочки і річки.
- У Чернівцях відпрацьовані розчини висушували, а залишки солей відправляли на комбінат «Североникель» для переробки. Свої доробки ми доповідали на конференціях у Ленінграді [19].

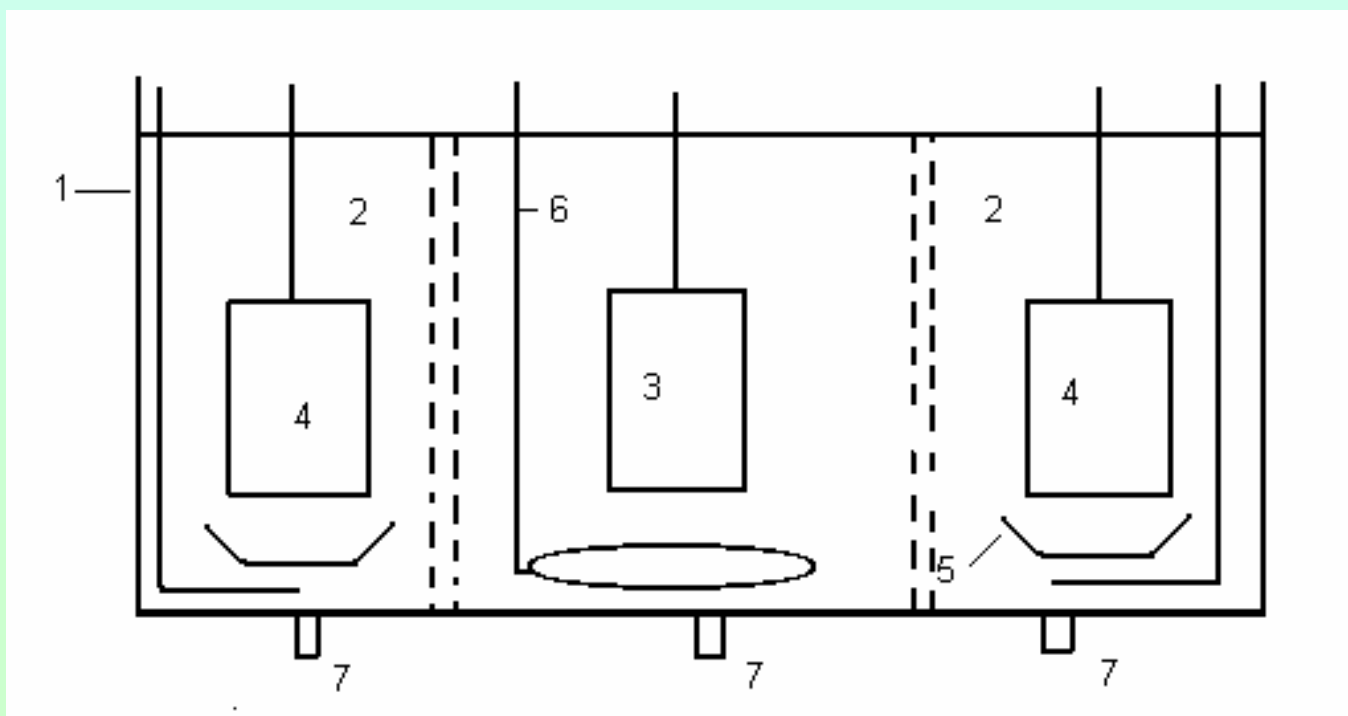
- Суть методу полягає у створенні нестабільності системи і відновлення іонів Нікелю на нікелевому порошковому каталізаторі [20,21]. Нестабільність відпрацьованого розчину хімічного нікелювання досягали шляхом доведення рН розчину до 6,0 ÷ 7,0 і нагрівання до 343 К.
- За наявності нікелевого каталізатора відбуваються процеси:
- $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}^+ + \text{Hads} + e^-$,
- $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$, $\text{H}^+ + \text{Hads} + e^- \rightarrow \text{H}_2$,
 $\text{H}_2\text{PO}_2^- + e^- \rightarrow \text{P} + 2\text{OH}^-$.

- Якщо не вводити каталізатор, то індукційний період великий і він зумовлений малою швидкістю реакції:
- $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+$.

Такий спосіб дозволяє
вилучити з розчину іони
нікелю до гранично
допустимої концентрації у
водах, що
використовують для
розведення і
вирощування риби [22]



Для вилучення іонів Нікелю з промивних вод запропоновано використовувати електроліз з «протічними» електродами з волоконного карбонового матеріалу



- Вельми потужним полютантом для організмів і об'єктів довкілля є іони Купруму. Процеси травлення і рафінування міді, міднення досить поширені. На багатьох підприємствах радіоелектронної промисловості тривалий час використовували розчин травлення, який містив купрум(II) хлорид, гідроген пероксид і хлоридну кислоту до 350 г/л. Станції нейтралізації з великим напруженням обробляли відпрацьовані розчини або відмовлялися їх приймати. Тоді виникла нагальна потреба регенерації відпрацьованих розчинів травлення. Ми також долучилися до цієї справи. Було проведено низку досліджень з електрохімічної регенерації таких розчинів травлення [24].

- Для попередження виділення хлору на аноді запропоновано застосовувати мембранний електролізер з катіонообмінною мембраною.
- Католіт – відпрацьований хлоридний розчин травлення міді,
- аноліт – розчин натрій сульфату [25, 26].
- Серія таких робіт завершилася впровадженням у м. Чернівці пристрою для електрохімічного вилучення іонів купруму(II) з відпрацьованих розчинів травлення міді [27].

- Аноліт і католіт розділені катіонообмінною мембраною МК-40; аноліт – 10 % (мас.) розчин натрій сульфату;
- аноди нерозчинні – титандиоксидрутенієві, катодна густина струму біля 12 А/дм².
- Для попередження розчинення порошку міді, який осипався, під катодом розміщено піддон, який приєднано до катодної штанги. Густина струму на піддоні біля 5 А/дм².
- Після зменшення у розчині вмісту іонів купруму(II) до 35 г/дм³, його знову можна використовувати для травлення.
- Швидкість травлення міді у свіжоприготовленому і регенерованому розчинах збігаються.



УКРАЇНА
(19) (UA)

(11) 11856

(51) МПК (2006)
G01N 25/20
C25D 17/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

Декларційний патент на корисну модель

видано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності

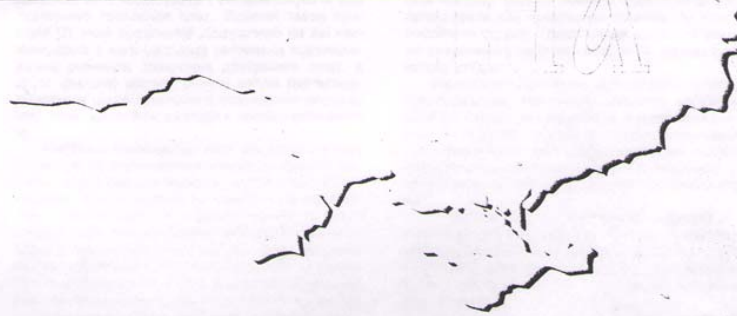


М. Паладій

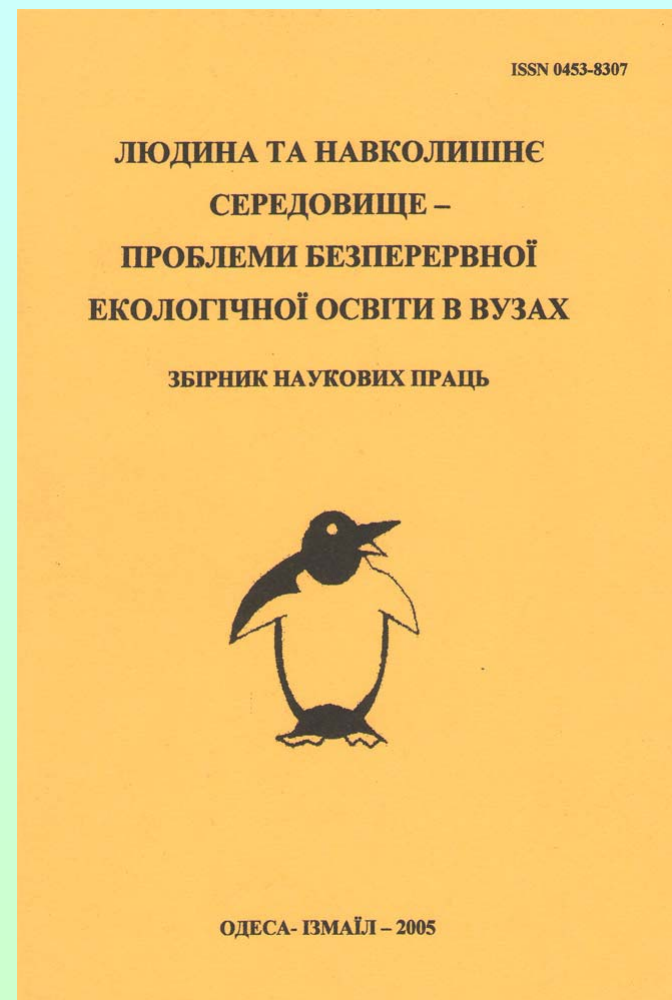
(21) u 2005 06395
(22) 29.06.2005
(24) 16.01.2006
(46) 16.01.2006. Бюл. № 1

(72) Тевтуль Ярема Юрійович, Храб Ольга Валеріївна
(73) ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

(54) ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ КУПРУМУ (II) З
ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ ТРАВЛЕННЯ МІДІ



Більше десяти років питання створення екологічно безпечних технологій обговорювали на Республіканських конференціях «Людина та навколишнє середовище – проблеми безперервної екологічної освіти в ВУЗАХ», яку проводили на базі Одеської державної академії холоду



- Деякі роботи останніх років у галузі електрохімії, спрямовані на попередження забруднення навколишнього природного середовища:
- - використання екологічно привабливих солей хрому(III) замість токсичних сполук хрому(VI) для процесів хромування, зокрема, застосування хром(III) метансульфонату [29 Данілов Ф.И., Кітик А.А.].
- - метилсульфонатні електроліти, як менш токсичні, придатні для електрохімічного осадження нікелю та його сплаву нікель-залізо, можна створювати малонапружені товсті покриття [30 Данілов Ф.И., Скар І.В.];
- - вельми ефективним з екологічної точки зору виявилось використання метилсульфонатних електролітів для осадження сплавів свинець-олово і свинець-олово-мідь замість розчинів на основі токсичної і агресивної флуорборатної кислоти. Вдалося створити нову високоефективну екологічно безпечнішу технологію нанесення антифрикційних покриттів на Мелітопольському заводі підшипників ковзання [31 Данілов Ф.И., Васильєва О.О.].

- - у Чернівецькому державному університеті ми також займалися проблемою осадження хрому з розчинів на основі солей хром(III).
- Спільно з Виробничим об'єднанням «Електростальважмаш» і Експериментально-конструкторським і технологічним інститутом автомобільної промисловості створено електроліт хромування [32].
- Електроліт містив хром(III) сульфат або хромокалієві квасці, борну кислоту, мурашину кислоту, аміак, диметилсульфоксид, сіль Мора, стеарокс.
- Електроліт використовували за кімнатної температури, катодна густина струму $10 \div 40 \text{ А/дм}^2$, швидкість осадження хрому $0,2 \div 0,78 \text{ мкм/хв.}$, криюча здатність (у комірці Хулла) $84 \div 96 \%$; товщина блискучого покриття до 8 мкм, а напівмолочного – до 18 мкм.



- - відомі токсичність і окислювальна здатність хімічних сполук, що містять хром(VI). Це висуває певні вимоги до їх вилучення зі стоків гальванічних виробництв. Класичний метод відновлення хрому(VI) і осадження малорозчинного хром(III) гідроксиду відомо.
- Для вилучення із розбавлених розчинів сполук хрому(VI) запропоновано використовувати неорганічні іоніти і мембрани на основі гідратованого цирконій діоксиду. Зокрема виявлено оптимальні умови поглинання сполук хрому(VI) на дисперсному гідратованому цирконій діоксиді, за яких досягається найбільша рухливість сорбованих іонів у фазі іоніту. За інформацією авторів, створені матеріали дозволяють вилучити з розчину, що містить $0,1 \text{ M/m}^3$ сполуки хрому(VI), до ГДК ($0,05 \text{ мг/дм}^3$ [Беляков В.М., Василюк С.Л.]).

- - щодо досягнення екологічної безпеки гальванічних виробництв, то ефективними залишаються методи локального вилучення іонів кольорових металів у складі малорозчинних сполук і подальше їх застосування.
- Гідроксиди кольорових металів можна використовувати для виготовлення чи коректування гальванічних розчинів.
- Продукти термічного розкладу гідроксидів металів – їх оксиди, це хороші барвники в різних галузях промисловості.

- Обмеженість природних викопних енергоресурсів спонукає до раціонального використання накопиченої енергії. Це можливо шляхом створення високо потужних перезаряджуваних джерел електричного живлення на базі суперконденсаторів, що здатні з великим коефіцієнтом корисної дії накопичувати (акумуляувати) та віддавати енергію.
- Суперконденсатори, або конденсатори подвійного електричного шару, порівняно з електричними акумуляторами мають низку переваг, серед яких, велика питома потужність за ККД 90÷95 %, величезну кількість (до мільйона) циклів «заряджання-розряджання», можливість повного розряджання, мінімальне експлуатаційне обслуговування протягом терміну використання, екологічна безпека технології виготовлення й застосування. Світовими лідерами виробництва суперконденсаторів є компанії США, Австралії, Південної Кореї.

- Найбільш перспективні галузі використання суперконденсаторів – це високопотужні імпульсні джерела живлення, а також гібридні джерела живлення, в яких паралельно із суперконденсатором застосовується традиційне джерело енергії, наприклад, літійовий, сонячний або повітряно-цинковий елемент. Суперконденсатори будуть у нагоді як для високопотужних застосувань (автомобілі, потяги, літаки), так і для мікроелектроніки (комп'ютери, мобільні телефони, фотоапарати тощо).
- В Україні проводяться роботи зі створенням суперконденсаторів на основі пористих вуглецевих матеріалів і органічного електроліту (ацетонітрилу) (НТУУ «КПІ», лабораторія молекулярних накопичувачів енергії – суперконденсаторів, к.х.н., ст.н.сп. Ізотов Володимир Юрійович). Запропоновано спосіб захисту алюмінієвих колекторів струму від корозії за допомогою електропровідної полімерної суміші на основі графітенованої сажі та полівінілідендифториду. Створений удосконалений прототип суперконденсатора має питому потужність 2,7 кВт/кг при 95 % ККД, яка в 1,3÷2,8 рази перевищує питому потужність кращих закордонних аналогів. Результати роботи використано на дослідному заводі ТОВ «Юнаско-Україна» для дрібносерійного виробництва суперконденсаторів [34].

- Екологічно спрямованими є роботи зі створення нових неорганічних твердих електролітів для літієвих хімічних джерел струму. Це сприятиме безпечному циклуванню джерел струму як з літієвим електродом, так і з інтеркальованими анодами, розширенню температурного інтервалу експлуатації батарей у бік високих температур.
- Перспективними є розробки нових твердих оксидно-сольових матеріалів і технологій виготовлення джерел струму на їх основі.
- Показано, що введення фторид-іонів (від 5 до 20 % мол.) у склад оксидно-сольових твердих електролітів $\text{Li}_2\text{O-LiF-P}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_2\text{O-LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ збільшує їх електропровідність; максимальна іонна електропровідність відповідає 10 % (мол) літій фториду. Досліджено також вплив вмісту Li_2O на значення іонної електропровідності. Встановлено, що виготовлений твердий електроліт у контакті з електродним матеріалом (MnO_2 , LiMn_2O_4 , графіт) підвищує ефективність роботи літієвого джерела струму в порівнянні з джерелом струму на основі рідких і полімерних електролітів [35 Шембель О.М., Тронь А.В.].

- - Існує думка, що перспективним способом утилізації гальванічних шламів є їх застосування у якості добавок у різних будівельних матеріалах.
- Ось деякі роботи цього спрямування:
- [36] – вивчена можливість утилізувати гальванічні шлами під час виробництва цегли. Властивості отриманих зразків відповідають вимогам Міжнародних стандартів;
- [37] – вивчено фізико-механічні властивості гальванічних шламів. Показана можливість використання шламу як добавки в керамічних сумішей. Оптимізовано склад суміші, яка містить шлам, для виготовлення фасадної плитки.

- Під час виготовлення цегли з глини вміст шламів досягає $3 \div 5$ %, у асфальтобетоні для покриття автомобільних доріг шлами не повинні перевищувати 1,6 %.
- Гальванічні шлами, у кількості $30 \div 40$ %, можна застосовувати як пігменти кольорової глазурі для покриття облицювальних плиток.
- Термічна обробка кольорової глазурі забезпечує надійне зберігання хімічних сполук токсичних важких металів [38].

- Дуже важливе застереження, щодо використання гальванічних відходів у будівельних галузях: вироби, які містять шлами, потребують санітарно-гігієнічної оцінки.
- Наприклад, фундаментні блоки, що містять хром(VI), не можна застосовувати для спорудження житлових приміщень.
- Шлами МОЖНА застосовувати. Але будівельники, автодорожні й керамічні підприємства цим займатися не будуть. Їм потрібна сировина (шлами) зі стабільними характеристиками, прогнозована і стабільна якість продукції.
- Навіть на одному шламосвалищі необхідно провести чималу роботу для усереднення його складу.
- Хто цим буде займатися?

- Окремий великий пласт проблем – поводження з відпрацьованими хімічними джерелами струму. Хімічні джерела струму – це продукт технічної електрохімії [39].
- За правильного використання – це безпечні джерела енергії електричного струму.
- Після того, як вичерпано їх ресурс, вони перетворюються у проблемні відходи.
- Чи багато таких відходів?
- Я торкнуся тільки побутових хімічних джерел струму електричної ємності до 7 А.год. Ілюстрація ринку таких ХДС зображена на слайді

- За даними Держмитслужби України на територію України у 2010 році імпортовано
- 10 млн. мобільних телефонів,
- 300 тисяч портативних комп'ютерів,
- 277 мільйонів елементів живлення (ХДС)
- – це понад 4,5 тисяч тонн ХДС, які після відпрацювання є потенційно небезпечними відходами або, за умов переробки,
 - джерелом цінних ресурсів, кольорових металів та хімічних речовин.

Ринок

53,6 млн мобілок
в користуванні



300 тис. портативних
комп'ютерів -- імпорт
щороку



300 млн.штук
ХДС,
щороку
ВВОЗИТЬСЯ

У вазі це:

> 4,5 тисяч тонн на рік

> 12 тонн на день

У кращому випадку ми викидаємо їх у контейнери для твердих побутових відходів. Масова частка ХДС у контейнерах маленька, а вміст токсичних речовин у відходах збільшується суттєво.

Частка ХДС у побутовому смітті – 0,25 % маси

Частка токсичних речовин від ХДС у побутовому смітті - > 50 %



За рік

40 кілограмів ртуті,

160 кілограмів кадмію,

260 тонн марганцевих сполук,

250 тонн хлоридів...

Частка

А далі, через певний проміжок часу, починається міграція хімічних речовин ХДС ланцюгами харчування

Шляхи



- Вважають, що один «пальчиковий» елемент електричного живлення забруднює біля 20 м² поверхні ґрунту. У лісовій зоні це територія двох дерев, двох кротів, одного їжака і декількох тисяч дощових черв'яків .
- Про вплив компонентів ХДС на організми й здоров'я людини годі й говорити – про це написано чимало [7, 40–44].
- Деякі нормативні акти, що містять інформацію про ХДС, відображені на слайді.

Нормативне

Закони України:

- Про хімічні джерела струму (2006р.)
- Про ліцензування певних видів господарської діяльності
не оперує поняттям “джерела струму”. Переліки визначає Кабмін.
- Про відходи прямо не називає елементи живлення небезпечними відходами

Кабінет Міністрів:

- ПКМУ від 14.11.2000р. №1698 перелік на ліцензування
- ПКМУ від 4.10.2006 №1381 доповнення щодо ліцензування
- ПКМУ від 27лип2011 року №798
з переліку вилучено те, що стосується ХДС

Схема

технологічного циклу переробки малих побутових хімічних джерел струму (батареєк і акумуляторів усіх типорозмірів)



Вихід на одну тону вхідного матеріалу (відпрацьованих побутових батарейок і акумуляторів): 28,9 кг. лому заліза; 15,7 кг. лому цинку; 33,3 кг. двоокису марганцю; 31,7 кг. хлориду амонію; 19,6 кг. електролізного цинку; 56,1 кг електролізного заліза; 16,6 кг. літій металічного; 7,1 кг. нікелю; до 5 грам ртуті; до 20 грам кадмію; інші матеріали. Технологія дозволяє переробляти 8 з 11 груп матеріалу, що постачається із системи збору (80% обсягу) Інші 3 групи підлягають складуванню до відпрацювання технологій. При переробці джерел струму додаткових відходів не утворюється, технологічні реактиви і матеріали використовуються у замкнутому циклі.

Примітка: 1 тонна = 50 тис. штук "пальчикових" батарейок "AA".

Що можна вилучити з 1 тонни побутових ХДС?

- 1 тонна, це приблизно 50 тис. штук «пальчикових» елементів «AA».
- Товарна продукція [45]:
- лом заліза (2,9 %), лом цинку (1,8 %),
- манган(IV) оксид (3,8 %), амоній хлорид (3,2 %),
- електролізний цинк (2,0 %), електролізне залізо (5,8 %),
- літій металічний (0,7 %), нікель (0,7 %),
- інші матеріали (картон, пластик, смола),
- ртуть (< 0,0005 %), кадмій (< 0,002 %).

- 3 1 тонни вихідного матеріалу (відпрацьовані гальванічні елементи, акумулятори) виробляють:
- 28,9 кг лому заліза, 15,7 кг лому цинку,
- 33,3 кг манган(IV) оксиду, 31,7 кг амоній хлориду,
- 19,6 кг електролізного цинку,
- 56,1 кг електролізного заліза,
- 16,6 кг літію металічного,
- 7,1 кг нікелю,
- до 5 г ртуті, до 20 г кадмію.

- Технологія дозволяє переробляти 8 з 11 груп матеріалу, що постачається зі системи збирання (80 % обсягу); інші 3 групи матеріалів підлягають складуванню до відпрацювання технологій.
- Під час перероблення ХДС додаткові відходи не утворюються, технологічні реактиви і матеріали використовуються у замкнутому циклі.
- У Європі є три заводи, що мають обладнання для перероблення ХДС – один із них в Україні, це Львівське державне підприємство «Аргентум». Не налагоджене збирання у населення відпрацьованих ХДС стримує ефективну роботу підприємства, яке може переробляти одну тону ХДС за день.

- До проекту з переробки ХДС причетні:
- - Інститут неорганічної хімії Національного університету "Львівська політехніка";
- - Факультет хімії Львівського національного університету ім. Франка;
- - Комісія [УСПП](#) з проблем охорони навколишнього середовища;
- - Державне підприємства "Аргентум";
- - Регіональна науково-промислова асоціація "Гал-Авто".
- З листопада 2011 року запрацював перший у Львові пункт приймання відпрацьованих ХДС в спеціалізованому магазині "Батарейка".

- До проекту долучилися підприємці, які постачають на ринок ХДС і портативні акумулятори, роздрібні торговці, мережеві торгові центри, громадський рух "Еко-Фан".
- Реалізація такого проекту зусиллями громадськості і підприємців стала можливою завдяки скасуванню ліцензування діяльності із заготівлі і переробки відпрацьованих хімічних джерел струму.
- Цей проект є прикладом того, як нормативна лібералізація дозволяє зацікавленим сторонам ефективно і гнучко вирішувати суспільні проблеми, які роками не знаходили свого розв'язання.

- Станом на жовтень 2012 р. підприємством отримано 1,5 тонни відпрацьованих ХДС і акумуляторів усіх типів. За цей час перероблено у дослідному режимі понад 400 кг матеріалу (**переробка виконується лабораторно-промисловим методом**). Не перероблені ХДС відсортовані і зберігаються на складі.
- ДП "Аргентум" володіє відпрацьованими технологіями переробки основних груп ХДС (80 % обсягу, що збирається) і може, при ритмічних поставках, промислово переробляти близько 1 тонни за день. При зростанні обсягів зібраного матеріалу, до проекту будуть долучені інші підприємства галузі з передачею відповідних технологій.

- Організація промислової переробки можлива на існуючих підприємствах з використанням наявного обладнання. Немає потреби будувати нові заводи чи створювати спеціалізовані виробничі потужності.
- Ключове питання утилізації відпрацьованих ХДС – це організація збору і транспортування матеріалу до місць переробки. Значна роль у цьому відводиться взаємодії громадськості, постачальників і переробників.

- **Контакт**
- ДП "[Аргентум](#)"
- Львівська область,
- м. Львів, вул. Зелена, 115"б",

контактна особа:
директор з інноваційного розвитку
Когут Тарас Романович
тел: +38 067 67 393 01 (прямий)

- Деякі питання екологічної безпеки хімічних джерел струму відображені у навчальному посібнику:
- Вінклер І.А., Тевтуль Я.Ю.
- Екологічна безпека джерел енергії.
Від традиційних до сучасних
і перспективних.
- - Львів :Видавництво “Новий Світ-2000”,
2012. – 277 с.
- Рекомендовано МОН МС України

- Один із напрямків зменшення обсягів токсичних відходів – екологічний аналіз існуючого виробництва, реконструювання гальванічних ліній, впровадження технологій, що зменшують кількість хімічних сполук важких металів у відходах в десятки разів.
- Вельми ефективним вважають централізацію гальванічних виробництв, зменшення їх кількості в регіоні і, як наслідок, скорочення обсягів шкідливих відходів.
- За високої технологічної культури у розвинутих країнах обсяги гальванічних відходів невеликі і не створюють загрози навколишньому природному середовищу.
- Якщо існують замкнуті системи використання води, регенерації відпрацьованих розчинів, то проблеми утворення й утилізації токсичних шлаків не буде.

- У багатьох випадках перероблення гальванічних відходів нерентабельне [46].
- Фінансові затрати, в основному, перевищують вартість вилучених речовин.
- Економічні затрати на перероблення 1 тонни гальванічних відходів, із врахуванням вартості вилучених цінних речовин не перевищує 200 дол. США.
- Вартість безпечного захоронення 1 тонни гальванічних відходів оцінюють у 450 дол. США.
- Порівняння цих фактів свідчить про економічну доцільність перероблення гальванічних відходів.
- Попереду економічної доцільності потрібно поставити соціальну потребу, досягнення сталого розвитку суспільства й збереження здоров'я людей.