

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України  
Київський національний університет будівництва і архітектури

**БАШЕВА ТЕТЯНА СЕРГІЇВНА**

УДК 504.064.4:658.567.1

**ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА ТЕХНОЛОГІЯ РЕЦИКЛІНГУ  
ВІДХОДІВ АКУМУЛЯТОРНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ**

21.06.01 – екологічна безпека

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі прикладної екології і хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, професор  
**СЕРДЮК Олександр Іванович,**  
Донбаська національна академія  
будівництва і архітектури,  
професор кафедри прикладної екології і хімії.

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**КОЧЕТОВ Геннадій Михайлович,**  
Київський національний університет  
будівництва і архітектури,  
професор кафедри хімії;

кандидат технічних наук, доцент  
**ЛУНЬОВА Оксана Володимирівна,**  
Донецький національний технічний університет,  
доцент кафедри природоохоронної діяльності.

Захист відбудеться « 14 » грудня 2011 р. о 13<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.056.05 “Основи та фундаменти. Будівельні матеріали та виробн. Екологічна безпека” Київського національного університету будівництва і архітектури за адресою: 03680, м. Київ, вул. Повітрофлотський проспект, 31, ауд. 466.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Київського національного університету будівництва і архітектури за адресою: 03680, м. Київ, вул. Повітрофлотський проспект, 31.

Автореферат розісланий «\_\_\_» листопада 2011 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.056.05,  
к.т.н., доцент

М.В. Суханевич

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Територія України характеризується напруженим екологічним станом і проблема забруднення навколишнього середовища хімічними речовинами техногенного походження є надзвичайно гострою. В даний час рівні накопичення відходів виробництва і споживання у спеціально відведених місцях та на території підприємств України досягають 13,2 млрд. т. При цьому спостерігається високий темп збільшення відходів: лише протягом 2010 року на підприємствах країни утворилося 419,2 млн.т небезпечних відходів.

Відходи електроліту свинцево-кислотних акумуляторів (СКА) відносяться до відходів споживання, мінімізувати кількість яких не представляється можливим через те, що в даний час, як і 100 років тому, свинцевий (кислотний) акумулятор є основним автомобільним джерелом струму і, як вказують прогнози вчених, залишиться в цій якості і в 21 столітті. Проблема актуальна для України, де щорічно утворюється понад 20 тис. тонн відходів електроліту, якщо рахувати тільки акумулятори для автомобільного транспорту. Технологічні схеми знешкодження відходів акумуляторного електроліту, які використовуються у даний час в Україні, не відповідають концепціям збалансованого розвитку та «життєвого циклу продукції». Єдиним застосовуваним в Україні методом знешкодження сірчано-кислих відходів СКА є нейтралізація. Але при цьому знову утворюється значна кількість рідких відходів менш токсичних за своїм складом. Тобто існуючі технології утилізації відходів сприяють утворенню нових відходів. Отже, єдино можливим шляхом зменшення впливу на біосферу відходів акумуляторного електроліту є розробка технологій які дозволяють їх повторне використання, що відповідає постановам ВР «Про Основні напрями державної політики України у галузі охорони довкілля, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки» та «Стратегії Державної екологічної політики України на період до 2020 року».

У зв'язку з цим у роботі вирішується актуальна науково-технічна проблема, кінцевою метою якої є створення екологічно безпечної технології рециклінгу відходів електроліту СКА, що відповідає концепції оцінки життєвого циклу і забезпечує збалансований розвиток природних і соціально-економічних систем.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана відповідно до Постанови КМ України «Програма використання відходів виробництва та споживання на період до 2005р.» №668 від 26.08.97р., наказів Міністерства промисловості України №158 від 06.09.96р., Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України за пріоритетним напрямком №4 «Екологічно чиста енергетика і технології, що зберігають ресурси», програми «Збереження навколишнього середовища і сталий розвиток Донбасу».

Правовою основою для виконання досліджень за обраною темою є Закони України «Про хімічні джерела струму» від 23 лютого 2006 року №3503-IV, «Про відходи», «Про охорону навколишнього природного середовища», «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення», а також

«Положення про порядок збирання та переробки відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів» № 12/1816 від 27 січня 1997 р., та Постанова Верховної Ради України «Про основні напрями державної політики України у галузі охорони довкілля, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки» №188/98-ВР від 5 березня 1998 року.

Робота є складовою частиною досліджень, які здійснюються за тематичними планами Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України в межах виконання НДР:

- "Розробка та обґрунтування нових технологій очищення та переробки відходів промислових підприємств" Завдання 1: «Регенерація електроліту відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів» (держ. реєстр №0106U002953);

- "Підвищення екологічної безпеки при переробці промислових та будівельних відходів" (держ. реєстр. №0107U000091).

**Метою дисертаційної роботи** є обґрунтування і розробка екологічно безпечного процесу рециклінгу відходів електроліту свинцево-кислотних акумуляторів, спрямованого на збереження навколишнього середовища та забезпечення збалансованого соціально-економічного розвитку.

**Для досягнення поставленої мети розв'язувалися наступні завдання:**

- екологічний аналіз застосовуваних в Україні схем поводження з відходами акумуляторного електроліту на підставі стратегії державної екологічної політики;
- визначення екологічних критеріїв ризику при поводженні з відходами сірчаноокислих акумуляторних батарей (АБ);
- розробка інтегрального критерію екологічності та оцінка з його допомогою технологій поводження з відходами АБ;
- обґрунтування критеріїв екологічно безпечної переробки відходів акумуляторного електроліту шляхом вивчення існуючих способів утилізації сірчаноокислих відхідних розчинів, подібних за складом з сірчаноокислим електролітом;
- експериментальне встановлення математичних залежностей, які описують вплив технологічних параметрів на результати процесу рециклінгу відходів акумуляторного електроліту, та визначення раціональних технологічних параметрів процесу, що забезпечують підвищення коефіцієнта безвідходності процесу;
- розробка технологічної схеми рециклінгу відпрацьованого акумуляторного електроліту, яка дозволяє мінімізувати кількість відходів, що утворюються;
- оцінка рівня впливу розробленої маловідходної технології утилізації на природну і соціально-економічну систему та відповідність вимогам екологічної безпеки;
- оцінка величини еколого-економічного збитку і екологічного ризику при використанні розробленої технології рециклінгу відходів електроліту АБ.

*Об'єкт дослідження* - сірчаноокислі відходи акумуляторних батарей.

*Предмет дослідження* – розробка технологічної схеми рециклінгу відходів акумуляторного електроліту відповідно до вимог екологічної безпеки на підставі встановлених технологічних параметрів процесу, яка дозволяє знешкодити небезпечні для навколишнього середовища відходи, і створити умови їх повторного використання.

*Методи досліджень.* Аналіз і узагальнення наукових результатів, отриманих іншими авторами, теоретичне моделювання процесу рециклінгу відпрацьованих сірчаноокислих розчинів, експериментальні методи дослідження реальних і модельних об'єктів, статистичні методи обробки експериментальних даних.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

- запропоновано наукові підходи для розробки технології рециклінгу акумуляторного електроліту, що дозволяє мінімізувати вплив відходів на навколишнє природне середовище та витягати з них цінні компоненти;
- розроблено та розраховано інтегральний критерій екологічності технологій поводження з відходами та обґрунтовані інтервали значень даного критерію для екологічно безпечних технологій;
- розроблено алгоритм оцінки технологій поводження з відходами на їх відповідність вимогам екологічної безпеки;
- уточнено методику розрахунку ризику виникнення екологічно несприятливої ситуації для відходів акумуляторних батарей;
- отримано математичні залежності, що описують вплив технологічних параметрів (густина струму, тривалість процесу, енерговитрати, утворення газоподібних і рідких відходів) на ефективність процесу рециклінгу рідких відходів акумуляторних батарей та встановлені їх оптимальні значення;
- теоретично і експериментально обґрунтовано необхідність проведення процесу електрохімічної обробки відходів у дві стадії при двуступеневом процесі вилучення сульфат-іонів у розробленій технології рециклінгу.

**Практичне значення одержаних результатів:**

- розроблено алгоритм для кількісної оцінки технологій поводження з відходами на відповідність їх вимогам екологічної безпеки;
- розроблено на пріоритетному рівні і впроваджено в практику принципово нову технологію рециклінгу рідких відходів акумуляторних батарей, екологічна безпека якого забезпечується маловідхідністю процесу (коефіцієнт безвідходності дорівнює 0,92). При цьому витягнуті цінні компоненти, які містилися у відходах електроліту, повертаються у виробництво свинцевих акумуляторів, що забезпечує реалізацію концепції оцінки життєвого циклу. При реалізації запропонованої технології не утворюються небезпечні для довкілля відходи;
- встановлені раціональні технологічні параметри процесу рециклінгу, які забезпечують отримання позитивного екологічного і технологічного ефекту при раціональних витратах енергії;
- проведено промислову апробацію у ВАТ "ДонецькАВТО" Макіївського автоцентру (м. Макіївка) і ВАТ "Граніт" (м. Макіївка);
- впроваджено результати дисертаційної роботи в навчальний процес Донбаської національної академії будівництва і архітектури.

**Особистий внесок здобувача.** Автором самостійно проведено аналіз літературних даних за темою дослідження, поставлена мета та визначені основні завдання дослідження, проведено критичний аналіз способів поводження з сірчаноокислими відходами АБ, що існують в Україні та в світі [3,8,29,34], встановлена залежність між умовами збору цього виду відходів, способом утилізації і кількістю, а

також токсичністю відходів, що поступають у довкілля [2]; проведена оцінка впливу відходів на навколишнє середовище [4,28,31,32,33], здійснено підбір методів і методик для проведення досліджень, розроблено інтегральний критерій екологічності [2,3,34], розроблена теоретична модель процесу рециклінгу [6], проведені експериментальні дослідження для визначення особливостей поведінки іонів металів-домішок в процесі рециклінгу відходів акумуляторного електроліту і обґрунтовані раціональні параметри проведення процесу рециклінгу [1,5,9,10,11,12, 14,15,16,17,18], розроблена екологічно безпечна технологія рециклінгу [5,6,13,19, 21,23,24,25,30], проведена оцінка впливу розробленої технології рециклінгу на навколишнє середовище [7,20,27], виконана обробка експериментальних даних за допомогою методів статистичного аналізу, проведено науковий аналіз отриманих результатів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи й матеріали досліджень доповідалися та обговорювалися на: II-V, VII Міжнародних наукових конференціях аспірантів та студентів “Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів” (м. Донецьк, 2003-2006,2008 рр.); VI Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих вчених "Екологія. Людина. Суспільство" (м. Київ, 2003 р.); I Міжнародній науково-практичній конференції "На шляху до сталого розвитку регіонів. Екологічні та соціально-економічні аспекти" (м. Полтава, 2004 р.), 26-27 Міжнародних наукових конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених “Будівлі та споруди із застосуванням нових конструкцій та матеріалів” (м. Макіївка, 2000-2001рр.); V науково-методичній конференції з міжнародною участю «Безпека життя й діяльності людини - освіта, наука, практика». (м. Харків, 2006 р.), Міжнародній науково-практичній конференції “І всеукраїнській з’їзд екологів”(м. Вінниця 2006р.); IX Всеукраїнській науковій конференції студентів, магістрантів і аспірантів «Екологічні проблеми регіонів України» (м. Одеса, 2007); Міжнародному симпозиумі «Міжрегіональні проблеми екологічної безпеки»(м. Одеса, 2007); III Міжнародній конференції “Стратегія якості в промисловості та освіті”(м. Варна, Болгарія, 2007); Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених і студентів «Підвищення ефективності використання водних, теплових та енергетичних ресурсів та охорона навколишнього середовища» (м. Київ, 2009); Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2009); Міжнародної наук.-практичної конференції «Екологія та освіта: актуальні проблеми збереження та відновлення природних ресурсів» (м. Черкаси, 2009); Міжнародної наук.-практичної конференції молодих вчених і студентів «Сучасні екологічно безпечні та енергозберігаючі технології в природокористуванні» (м. Київ, 2010-2011); Міжнародної наук.-практичної конференції «Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях» (г. Москва, 2011).

**Публікації.** Основні положення дисертації наведені автором в публікаціях у співавторстві з науковим керівником. За темою дисертаційної роботи опубліковано 34 роботи, у тому числі 12 статей у журналах, рекомендованих ВАК України, 21 тези доповідей, отримано 1 патент на корисну модель.

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та 6 додатків. Дисертація має загальний обсяг 201 сторінку, у тому числі 154 сторінки основного тексту, що складає 6,45 авторських аркушів, 17 таблиць, 36 рисунків, список використаних джерел з 276 найменувань на 30 сторінках і 10 сторінок додатків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета і задачі дослідження, наведено основні наукові результати, показано їх практичне значення та галузь реалізації.

У **першому розділі** проаналізовано стан питання щодо поводження з небезпечними для довкілля відходами електроліту акумуляторних батарей та наведено наукові передумови дослідження.

Значний вклад до вирішення проблеми екологічної безпеки держави та захисту біосфери від відходів внесли такі вчені як А.М. Касимов, В.С. Волошин, М.Є. Краснянський, Г.М. Кочетов, М.С. Мальований, В.М. Шмандій, І.А. Шеренков, та багато інших. Проблемою утилізації та знешкодження відходів СКА в Україні займалися такі вчені як В.О. Дзензерський, О.І.Сердюк, у Росії - З.І. Вайсгант. При цьому слід зазначити, що роботи переважно присвячені вирішенню проблеми утилізації свинецьвмісних компонентів акумуляторних батарей. Питання знешкодження відходів сірчанокислового електроліту розкриті недостатньо.

Вивчено законодавчу, нормативну та науково-технічну літературу щодо питання поводження з відходами акумуляторного електроліту, які, згідно держкласифікатору відходів ДК 005-96, відносяться до "відходів, пов'язаних з послугами транспорту". Проаналізовано поводження із сірчанокислими відходами АБ у країнах Західної Європи, Японії, США, у країнах СНД та Україні. Встановлено, що в Україні, незважаючи на існуючі економіко-правові акти, що регулюють поводження з даним видом відходів, зливання сірчанокислового електроліту в ґрунт - є правилом: за результатами проведеного нами анкетування визначено, що до спеціалізованих пунктів прийому відпрацьовані АБ здають тільки 0,3% автовласників.

Проведена оцінка впливу на навколишнє середовище рідких відходів АБ дала можливість встановити, що при неконтрольованому скиданні акумуляторного електроліту надається додаткове навантаження, величина якого залежить від місця скидання та природного стану регіону. Найбільший вплив спричиняється педосфері, при цьому утворюються деградовані ділянки ґрунту, які характеризуються підвищеною кислотністю, збільшенням вмісту сульфат-іонів і рухливих форм важких металів, що супроводжується зміною біологічного й хімічного складу ґрунтів; зменшенням вмісту гумусу; зниженням урожайності сільськогосподарських рослин; анатомічними, морфологічними змінами або знищенням багаторічних рослин; а в умовах посиленого кислотного впливу - вивітрюванням первинних мінералів і утворенням техногенних пустель. Незначна пружність парів сірчаної кислоти унеможливорює перехід її з

поверхні електроліту в атмосферу, що сприяє зменшенню її забруднення.

Аналіз державних та міжнародних нормативних документів таких як закон «Про відходи», постанови ВР «Про Основні напрями державної політики України у галузі охорони довкілля, використання природних ресурсів та забезпечення екологічної безпеки» та «Стратегія Державної екологічної політики України на період до 2020 року», «Порядок денний на XXI століття» та інших показав, що для збереження навколишнього середовища та зменшення впливу на нього, в сфері поводження з відходами, слід відмовитися від технологій поховання та знешкодження, й перейти до технологій, що дозволяють вилучати цінні компоненти з відходів і повторно їх використовувати, тобто до технологій рециклінгу. Проведений аналіз технологічних схем і способів поводження з відходами акумуляторного електроліту, що застосовуються на підприємствах з переробки відпрацьованих АБ, на підприємствах усіх форм власності, відходи яких підлягають державному екологічному контролю, а також способів застосовуваних приватними автовласниками, показав, що технологічні схеми утилізації відходів електроліту використовувані в Україні знижують токсичність відходу, але не дозволяють використовувати даний вид відходів в якості вторинної сировини.

Для розробки технології рециклінгу проведено аналіз існуючих методів утилізації та рециклінгу відпрацьованих сірчаноокислих розчинів, які містять домішки металів, та встановлено, що їх можна поділити на 2 групи: перші спрямовані на вилучення кольорових металів, другі - на концентрування сірчаної кислоти. Для вилучення цінних компонентів з відпрацьованих сірчаноокислих розчинів частіше використовують фізико-хімічні способи, такі як сорбція, екстракція, електроліз, електродіаліз.

**У другому розділі** наведені характеристики об'єктів дослідження, методики проведення експериментів та оцінки відповідності вимогам екологічної безпеки.

Для кількісної оцінки впливу на навколишнє середовище відходів акумуляторного електроліту використовувалися методики розрахунку еколого-економічного збитку від забруднення навколишнього середовища, розрахунку індексу токсичності відходів. В роботі уточнена методика розрахунку ризику виникнення екологічно несприятливої ситуації для рідких відходів акумуляторних батарей, що відносяться до відходів від надання послуг та поводження з якими важко контролювати.

Відповідно до проведених експериментів, відходи електроліту СКА являють собою 18-34% розчин сірчаної кислоти, що містить домішки важких металів заліза 100-600 мг/кг; міді 7-15 мг/кг; марганцю 0,7-1,5 мг/кг; свинцю (у завислому стані) 2-20 г/кг, свинцю (у розчиненому стані) 5-10 мг/кг. Відпрацьований розчин містить 99,7% іонів свинцю в завислому стані у вигляді сульфату свинцю і 0,3% - у розчиненому стані. Домішки заліза, міді, марганцю перебувають в електроліті в розчиненому стані.



При вирішенні поставлених у роботі завдань використовувався класичний метод, коли експерименти проводилися послідовно, шляхом зміни одного з факторів при незмінних інших. Критеріями якості процесу рециклінгу відходів акумуляторного електроліту були: концентрації іонів заліза, міді, марганцю, свинцю і вміст сірчаної кислоти. Викладено методи визначення іонів домішок, що входять до складу відпрацьованого електроліту і сірчаної кислоти. Лабораторні експерименти та пілотні дослідження проводилися з реальними відходами акумуляторного електроліту та модельними розчинами, що містили один, або всі досліджувані елементи домішок. Екологічна ефективність розробленого способу рециклінгу оцінювалася за кількістю і складом рідких і газоподібних відходів, що утворюються. Описано методики проведення досліджень щодо визначення кількості шкідливих речовин, які виділяються у повітря в процесі рециклінгу відпрацьованого електроліту. Розрахунок розсіювання забруднюючих речовин у приземному шарі

атмосфери виконано з використанням автоматизованої системи розрахунку забруднення атмосфери «ЭОЛ-2000».

У третьому розділі проведено екологічну оцінку сірчаноокислих відходів акумуляторних батарей як джерела екологічної небезпеки природних і соціальних систем та теоретичне обґрунтування параметрів екологічно безпечної технології рециклінгу даних відходів.

Мірою екологічної безпеки є величина ризику виникнення екологічно несприятливої події. Проаналізовано ситуації виникнення екологічно несприятливої події екодеструктивного впливу відходів акумуляторного електроліту на довкілля та встановлено, що величина ймовірності її виникнення перевищує значення характерні для основних галузей промисловості України і коливається в межах 55%-83%. Екологічний ризик розрахований для Донецької області на підставі уточненої методики розрахунку дорівнює 5,42-8,14 млн. грн/рік.

Аналіз існуючих нормативних документів показав, що основним критерієм, використовуваним при характеристиці відходів, а також при оцінці способів їх знешкодження, які призводять до усунення



Рис. 1. Алгоритм оцінки технологій поводження з відходами на відповідність вимогам екологічної безпеки

або значного зменшення негативного впливу відходів на біоценоз об'єктів навколишнього середовища, і характеризує зниження токсичності залишкових відходів, є «клас небезпеки», який визначається, виходячи з індексу токсичності ( $K_i$ ). Але поряд з тим, що відходи є одним з найбільш значних факторів забруднення довкілля, з іншого боку, відходи виробництва та споживання є одним із джерел первинної сировини та матеріалів. Тобто при оцінці технологій та способів поводження з відходами слід враховувати кількість відходів, що використано в якості вторинних матеріальних ресурсів (ВМР).

Нами розроблено інтегральний критерій екологічності  $B_{ек}$ , який враховує токсичні характеристики відходів, що утворюються, і частку відходів, які використовуються в якості ВМР:

$$B_{ек} = \frac{\sum_{i=1}^k \frac{C_i}{W_i}}{1 - \left( \frac{\sum_{i=1}^k M_{Pi}}{M_0} \right)}$$

де  $C_i$  - концентрація токсичного компонента у відході, мг / кг;

$W_i$  - коефіцієнт ступеня небезпеки компонента у відході;

$M_{Pi}$  - маса  $i$ -го компоненту, витягнутої з відходів, т;

$M_0$  - загальна маса відходів, т.

Таблиця 1

**Екологічний аналіз схем поводження з рідкими відходами АБ, що застосовуються в Україні**

Характеристика схеми поводження з відходами АБ	ДСанПіН 2.2.7.029-99		Рекомендовані автором			
	Індекс токсичності, $K_i$	Клас небезпеки	Коефіцієнт токсичності $K_C$	Коефіцієнт безвідхідності $K_B$	$B_{ек}$	Відповідність вимогам екологічної безпеки
№1. Відходи без знешкодження потрапляють на поверхню ґрунту. Склад: кислота сірчана, свинцю сульфат, заліза сульфат, міді сульфат, марганцю сульфат	4,39	помірно небезпечні	35,41	0	35,41	$K_C > 1$ екологічно небезпечно
№2. На пром'ягдприємствах: відходи нейтралізуються лугом і зливаються в міську каналізаційну мережу. Склад: кальцію сульфат, свинцю гідроокис, заліза гідроокис, міді гідроокис, марганцю гідроокис	6,32	помірно небезпечні	27,46	0	27,46	$K_C > 1$ екологічно небезпечно
№3. На підприємствах з переробки хімічних джерел струму: нейтралізація відходів з одержанням напівводного технічного гіпсу або сульфату натрію. Склад: кальцію гідроокис, кальцію сульфат	2114	мало небезпечні	$0,51 \times 10^{-3}$	0,22	$0,64 \times 10^{-3}$	не відповідає, не виконується умова $\frac{K_1}{0,2} \leq B_{ек} \leq \frac{K_2}{0,03}$

На підставі розрахунку інтегрального критерію екологічності  $B_{ек}$  нами розроблено алгоритм оцінки технологій поводження з відходами на їх відповідність вимогам екологічної безпеки (рис.1). Проведено порівняльний аналіз (табл.1) схем поводження з рідкими відходами АБ, що застосовуються в Україні з використанням індексу токсичності ( $K_i$ ) та інтегрального критерію екологічності ( $B_{ек}$ ). Доведено, що для підвищення рівня екологічної безпеки технологій поводження з відходами електроліту АБ слід процес утилізації цих відходів замінити на процес рециклінга, який буде задовольняти наступним вимогам: мінімальна кількість токсичних компонентів у складі відходів; мінімальна кількість відходів, які не мають подальшого застосування, тобто потрапляють у навколишнє середовище; максимальний витяг цінних компонентів з відходів. Оцінивши екологічну значущість способів поводження із сірчаноокислими відходами, можна зробити висновок, що технологічні схеми (№2 і №3), котрі використовуються в Україні, знижують токсичність відходу, але є "рядовими" відповідно до класифікації технологій за коефіцієнтом безвідходності, тому що  $K_6 < 0,8$ .

Знешкодити небезпечний відхід та досягти високого значення коефіцієнта безвідходності можна при використанні безреагентного електрохімічного методу. Проведено аналіз можливих електрохімічних технологій рециклінгу відпрацьованих сірчаноокислих розчинів (прямий електроліз, електролізне вилучення металів імпульсним струмом, анодне окислювання у завислому шарі каталізатора, електродіаліз) і встановлено, що електрохімічний спосіб очищення вимагає індивідуального підходу до різних типів відпрацьованих сірчаноокислих розчинів, тому що параметри цього процесу визначаються складом стоків і можуть бути встановлені тільки експериментальним шляхом. Сірчаноокислотні відходи акумуляторних батарей відрізняються від загальнозаводських стоків, наприклад, розчинів травильних відділень, значно більш високим вмістом кислоти та зниженим

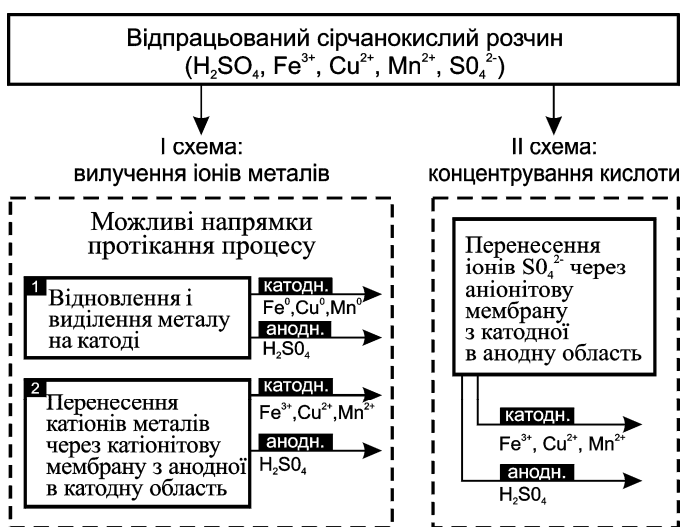


Рис. 2. Схема теоретичної моделі рециклінгу відходів сірчаноокислого електроліту

вмістом іонів важких металів. Відзначено, що в літературі відсутні дослідження з електрохімічної реутилізації концентрованих сірчаних розчинів (ідентичних акумуляторному електроліту) при спільній присутності в них іонів заліза, міді, марганцю.

За результатами теоретичного аналізу розроблені дві можливі схеми процесу рециклінгу електрохімічним методом (рис.2). Перша схема спрямована на вилучення іонів металів, які забруднюють електроліт, друга - на концентрування сірчаної кислоти. При вилученні іонів металів з відпрацьованого акумуляторного

електроліту можливі наступні напрямки протікання процесу: відновлення металів на катоді, перенесення іонів металів через катіонітову мембрану й концентрування їх у катодній камері. Встановлено, що розчини відпрацьованого акумуляторного електроліту, в якому концентрація іонів водню в 3000 разів перевищує концентрацію іонів металів ( $C_{H^+} \gg C_{Me^{n+}}$ ), не можуть являти собою електроліти, придатні для традиційного електрохімічного вилучення іонів металів з водяних розчинів у вигляді металевих відкладень або порошку. Основними факторами, що впливають на ефективність процесу рециклінгу відходів АБ електрохімічним методом, є: рівень впливу на навколишнє середовище, густина струму, тривалість ведення процесу, вихідна та кінцева концентрації домішкових металів і сірчаної кислоти. Визначено межі варіювання цих факторів.

**Четвертий розділ** присвячено аналізу експериментальних даних та визначенню технологічних параметрів процесу рециклінгу відходів акумуляторного електроліту.

Першим етапом зниження токсичності відходів електроліту є вилучення завислих сполук свинцю з сірчаноокислого розчину електроліту методами відстоювання та видалення на центрифугі. При реалізації даних методів ефективність становить 99,4-99,9%. Показана недоцільність застосування флокулюючих добавок для підвищення ефективності процесу осадження (табл. 2).

Таблиця 2

**Порівняльна характеристика процесів осадження завислого свинцю**

Умови осадження		Осадження без застосування флокулянтів	Осадження із застосуванням флокулянта марки Sedipur AF403	Осадження із застосуванням флокулянта Придніпровського заводу
Вміст завислих речовин через 1 годину відстоювання, %		61	24	39
Середня швидкість осадження частинок на різних стадіях, мг/г	1	456,1	475,0	456,8
	2	17,6	8,2	16,0
	3	2,8	2,6	2,8
Ефективність осадження, %		99,4	99,9	99,9
Час відстоювання, год		24	22	22,5

Введення флокулянтів ефективно тільки на початковому етапі процесу осадження і незначно впливає на кінетичну картину всього процесу осадження. Аналіз кінетичних кривих осадження сполук свинцю довів, що основна маса завислих речовин (91%) осідає впродовж чотирьох годин відстоювання. Тривалість видалення з розчину сполук завислого свинцю методом відстоювання, становить 24 години при ефективності процесу 99,4%. Застосування методу центрифугування значно підвищує швидкість вилучення завислих сполук свинцю. Тривалість процесу осадження обернено пропорційно залежить від частоти обертання ротора центрифуги і становить 10 та 30 хвилин відповідно для 3000 і 1000 об/хв. При цьому

ефективність очищення становить 99,9%. Вміст свинцю у розчині після застосування зазначених методів складає 10мг/кг (0,001%мас). При цьому переважно всі сполуки свинцю в розчині очищеного електроліту перебувають в розчиненому стані. Спрощується процес утилізації твердих відходів: осад, що утворився після обробки розчину електроліту, складається з чистого (без домішок) сульфату свинцю, який без додаткової обробки, в порівнянні з прийнятою в світі технологією PLACID, може бути використаний в процесах рафінування свинцю.

Визначено та обґрунтовано необхідні для розробки технологічної схеми рециклінгу ефективні технологічні параметри процесів і конструктивні особливості. Раціональними параметрами процесу вилучення сірчаної кислоти з відходів є густина струму -  $800 \text{ A/m}^2$  (рис.3) і тривалість процесу - 8-15 годин (рис.4). При цьому досягається концентрація рецикльованої кислоти в анодній камері електродіалізатора відповідно 27-31,5%. Швидкість вилучення при підвищенні густини струму від 500 до  $1000 \text{ A/m}^2$  збільшується за рахунок збільшення швидкості переходу сульфат-іонів через аніонітову мембрану за логарифмічною залежністю:  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 9,54 \text{ Ln}(i_k) + 15,8$ .

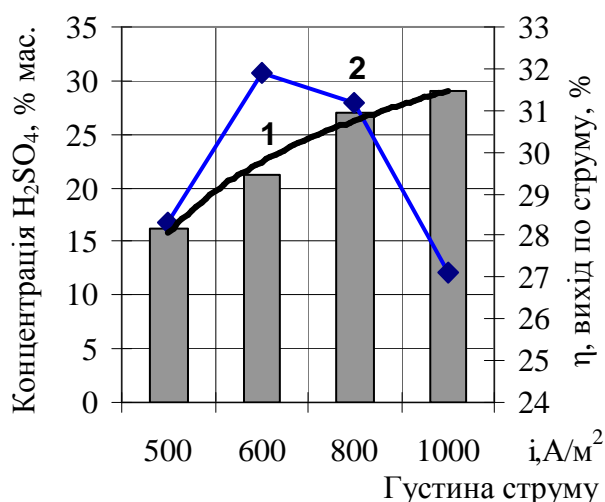


Рис. 3. Залежність виходу очищеної кислоти від густини струму: 1 - концентрація іонів сірчаної кислоти в анодній області електродіалізатора; 2 - вихід по струму.

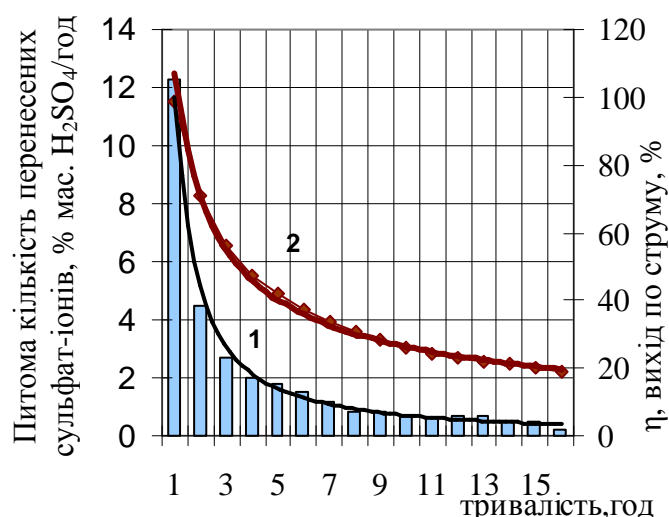


Рис. 4. Кінетична характеристика процесу вилучення з відходів сульфат-іонів: 1 - питома кількість перенесених через мембрану іонів сульфату; 2 - вихід по струму процесу вилучення сірчаної кислоти.

Ефективність рециклінгу відходів електроліту шляхом відновлення іонів тривалентного заліза до двовалентного, не залежно від початкової концентрації в розчині, становить 44% за 150 хвилин ведення процесу (дослідження проводилися в діапазоні концентрацій 60-240 мг/л). Оптимальною є густина струму  $300 \text{ A/m}^2$  (рис.5), що обумовлено невисокою концентрацією іонів металу й високим вмістом іонів водню. Наведена густина струму найбільш вигідна і з точки зору скорочення

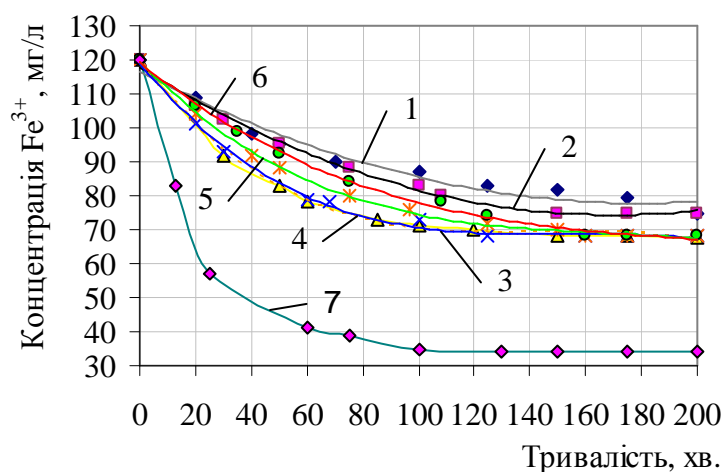


Рис. 5. Залежність концентрації іонів  $Fe^{3+}$  у відходах електроліту, що регенеруються, від часу проведення процесу при різній катодній густині струму (1-100 А/м<sup>2</sup>, 2 – 200 А/м<sup>2</sup>, 3 – 300 А/м<sup>2</sup>, 4 – 400 А/м<sup>2</sup>, 5- 500 А/м<sup>2</sup>, 6 – 600 А/м<sup>2</sup>, 7 – 300 А/м<sup>2</sup> і 5% сірчана кислота)

витрат енергії. Вміст сполук заліза у відходах електроліту знижується на 10 - 17,5% при густині струму 100 - 800 А/м<sup>2</sup> за рахунок перенесення 10 - 15% іонів заліза в аноліт через аніонітову мембрану, що обумовлено утворенням в сірчаноокислому середовищі аніонних комплексів заліза, і перенесення 2,5-3% - у катодну камеру через катіонітову мембрану. Невелика кількість перенесених в католіт іонів заліза пояснюється конкуруючою дією більш рухливих іонів водню: рухливість іонів  $H^+$  в 6 разів більша ніж іонів металів. Через те, що однією з задач технології рециклінгу є отримання сірчаної кислоти, що повертається у

виробництво АБ проведена оцінка швидкості окислювання двовалентних іонів заліза в тривалентний стан при роботі СКА та при зберіганні реутилізованого електроліту. Швидкість окислювання відновлених іонів заліза в умовах експлуатації реутилізованого розчину в СКА в 3 рази вища, ніж при зберіганні електроліту. При роботі СКА на протязі шести місяців іони заліза у реутилізованому розчині окислюються на 80% від загальної маси.

Експериментальним шляхом встановлено, що доцільно проводити очищення від іонів міді при щільності струму 300-600 А/м<sup>2</sup>. Виходячи з умов мінімізації витрат енергії та впливу на повітряне середовище, раціонально проводити процес очищення від іонів міді при щільності струму 300 А/м<sup>2</sup> і тривалості 100 хвилин. При даних технологічних параметрах концентрація сполук міді в регенованому електроліті знижується на 83% за рахунок утворення негативно заряджених комплексів міді та їх міграції в анодну область через аніонітову мембрану.

Максимальний ступінь очищення сірчаноокислого акумуляторного розчину від іонів марганцю – 20-31%. Спостерігається електроміграція сполук марганцю до анодної і катодної камери через іонообмінні мембрани. Кількість іонів, що перейшли, залежить від густини струму та тривалості протікання процесу. Максимальна кількість іонів, що перейшли, до встановлення стану рівноваги при густині струму 300-600 А/м<sup>2</sup> становить: в анодну область – 12-14%; у катодну – 8-17%. Масовому переходу іонів  $Mn^{2+}$  у катодну область заважає конкуруюча дія іонів  $H^+$ . Перенос іонів  $Mn^{2+}$  через аніонітову мембрану відбувається при утворенні негативно зарядженого комплексу із сірчаною кислотою. Тривалість виходу процесу на стаціонарний режим - 300 хвилин. За більшої тривалості процесу концентрація

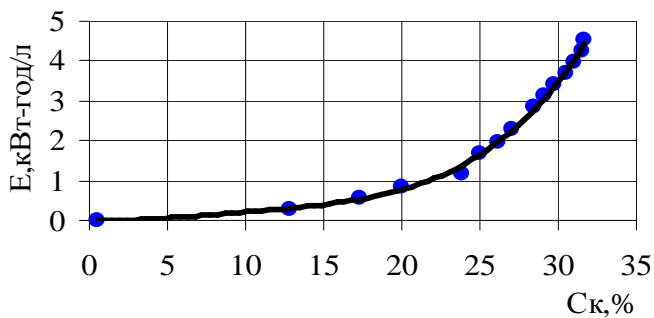


Рис. 6. Витрати енергії в процесі рециклінгу

іонів марганцю знижується на 1-2%.

Згідно до отриманих даних (рис. 6), у міру накопичення очищеної кислоти в анодній області зростають і витрати енергії. Основні витрати енергії, припадають на концентрування акумуляторного розчину, що вже доведений електродіалізом до вмісту 24% мас. сірчаної кислоти. Досягти максимального вилучення цінних

компонентів з сірчаноокислих відходів, зменшення тривалості процесу і, як наслідок, зниження загальних енерговитрат в 1,75 разів при високому значенні кількості перенесеної кислоти (табл.3) можливо при застосуванні двоступінчастої схеми концентрування. При цьому питомі енерговитрати, які підраховуються відношенням загальних енерговитрат до маси перенесеної через мембрану сірчаної кислоти, знизилися в 1,98 рази. Зниження концентрації кислоти у залишковому розчині, що надходить на нейтралізацію, веде до зменшення в 4 рази витрат лужних реагентів. Наведені аспекти відповідають ресурсоощадній та безвідхідній спрямованості роботи.

Таблиця 3

### Порівняльна характеристика процесів рециклінгу відходів АБ одноступінчастим і двоступінчастим методами

Схема концентрування	Час, год	Кількість перенесеної кислоти, г/м <sup>2</sup> мембрани	ВТ, %	Загальні енерговитрати, кВт-год/л	Питомі енерговитрати, Вт-год/г	Кислотність розчину, який йде на нейтралізацію г/л (%)
в одну ступінь	8	3122,9	33,5	2,267	6,64	84 (8%)
	15	3518,3	20,1	3,970	11,05	41 (4%)
в дві ступені	8	3717,7	39,9	2,267	5,58	19,2 (1,9%)

**П'ятий розділ** присвячено розробці технологічної схеми рециклінга сірчаноокислих відходів відпрацьованих СКА, яка відповідає вимогам екологічної безпеки, і оцінці впливу запропонованої технології на навколишнє природне середовище.

У результаті проведених теоретичних і експериментальних досліджень розроблена технологічна схема рециклінгу відходів акумуляторного електроліту (рис.7), яка складається з наступних етапів: видалення завислого свинцю (відстоювання, центрифугування) → електрохімічна регенерація рідких відходів АБ → утилізація залишкових відходів. З відпрацьованих СКА зливають електроліт у відстійник (операція 1), в якому він знаходиться не менше 24 годин, тобто часу необхідного для осадження завислого свинцю. Освітлені відходи електроліту, які містять 0,001% мас. сполук свинцю, подаються у вузол електрохімічної обробки (операція 2). Осаджений свинецьвміщуючий шлам збирається, видаляється з

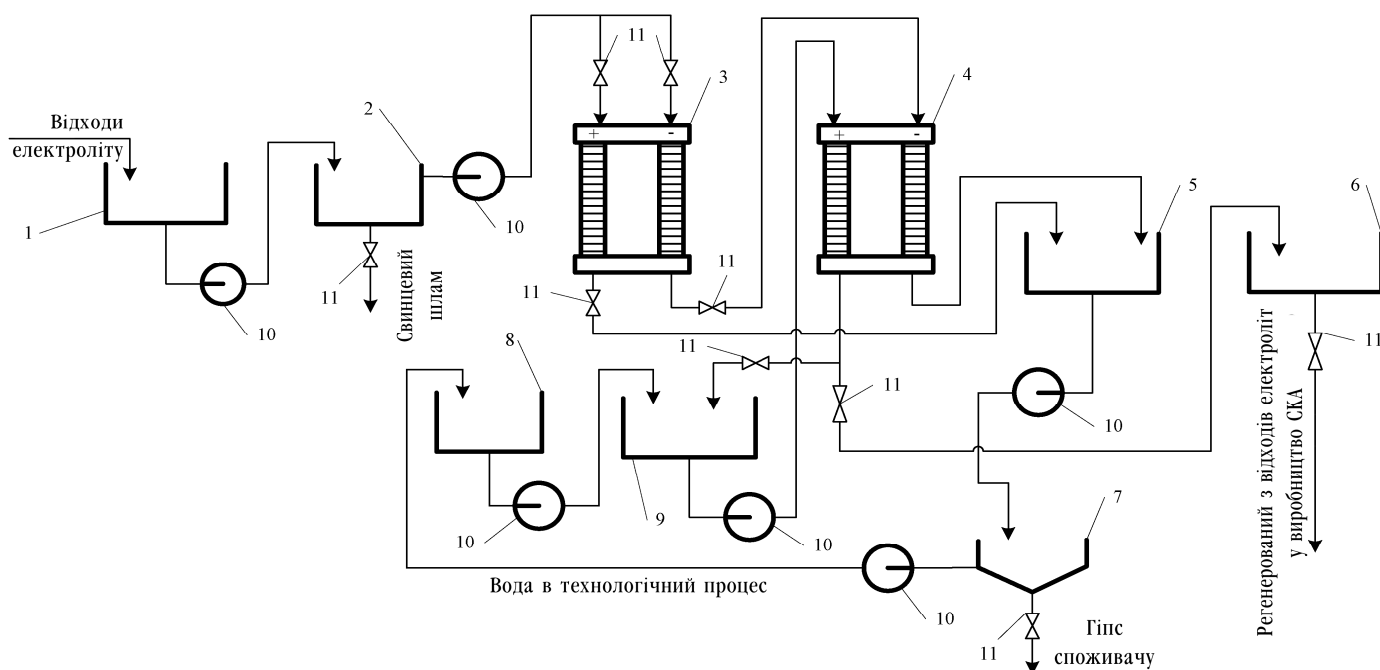


Рис. 7. Принципова схема процесу рециклінгу електроліту відпрацьованих СКА: 1 - резервуар для збору відпрацьованого електроліту, 2 - блок для освітлення розчину електроліту, 3 - електродіалізний апарат першої стадії рециклінгу, 4 - електродіалізний апарат другої стадії рециклінгу, 5 - нейтралізатор, 6 - міксер для коректування складу електроліту, 7 - резервуар для відстоювання нейтралізованого розчину, 8 - бак для збору освітленої води, 9 - змішувач для приготування 0,5% розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 - насос погружний ХП8/18д-П-М-п або гумований Х2/30-Р-СД, 11 - засувка.

відстійника і подається в технологічний процес рафінування свинцевого шламу. Для зниження токсичності та одночасного видалення всіх іонів (заліза, міді, марганцю, свинцю) передбачене двостадійне електрохімічне очищення. Перша стадія очищення – вилучення із сірчаноокислого розчину іонів міді – реалізується при густині струму 300 А/м<sup>2</sup> та тривалості 1,7 годин (100 хвилин). У розчині катодної області вміст іонів міді зменшується до 1,0 мг/кг. Після 8 циклів очищення розчин з прианодного простіру подають на нейтралізацію.

Друга стадія очищення дозволяє вилучати цінні компоненти із сірчаноокислих відходів та реалізується при густині струму 800 А/м<sup>2</sup>. Очищений від іонів міді розчин подається в катодну чарунку електродіалізатора, анодна чарунка якого заповнена 0,5% розчином сірчаної кислоти. Після 15 годин процесу в анодній області отримано прозорий розчин сірчаної кислоти.

Рецикльовані у такий спосіб відходи електроліту надходить у виробництво СКА, тому що вміст домішок у розчині нижчий наведеного у ГОСТ 667-73 «Кислота сірчана акумуляторна» по залізу в 3 рази, по свинцю - в 2,5 рази, по марганцю - в 10 разів, по міді - в 5 разів.

У процесі рециклінгу відходів акумуляторного електроліту утворюються залишкові відходи до складу яких входять у розчиненому стані: залізо 100-400 мг/кг; мідь 7-10 мг/кг; марганець 0,7-1,2 мг/кг; свинець 5 мг/кг. Вміст сірчаної кислоти



залежить від схеми рециклінгу, яка використовується. При концентруванні в одну ступінь вміст сірчаної кислоти становить 4-8%, залежно від тривалості процесу. Використання двоступінчастої схеми дозволяє зменшити кількість сірчаної кислоти у відходах до 1,9%.

Рідкі відходи, які залишаються в процесі рециклінгу відходів електроліту СКА, нейтралізуються шляхом їхньої обробки  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  або  $\text{CaO}$ , що виключає надходження відходів у навколишнє середовище та дозволяє максимально повно вилучити цінні компоненти з відпрацьованих розчинів. При нейтралізації однієї тонни сірчаноокислих відходів утворюється 26 - 111 кг гіпсу залежно від застосовуваної схеми реутилізації (в одну- або дві ступені).

Оцінка розробленої технології рециклінгу згідно до показників екологічної значущості технології поводження з відходами, довела що вона є: маловідхідною, тому що за отриманими експериментальними даними з 1 тонни відходів електроліту (18-34% розчин) у перерахунку на чисту сірчану кислоту може бути отримано 0,92 тонни товарної акумуляторної кислоти; екологічно безпечна, тому що залишкові відходи, які утворюються, не містять токсичних компонентів і можуть бути скинуті в каналізаційні мережі без збитку для навколишнього середовища або використані в технологічних цілях підприємства. Тверді відходи, які утворюються в процесі освітлення електроліту, складаються з чистого сульфату свинцю і можуть перероблятися в процесі рекуперації свинцю без додаткової обробки.

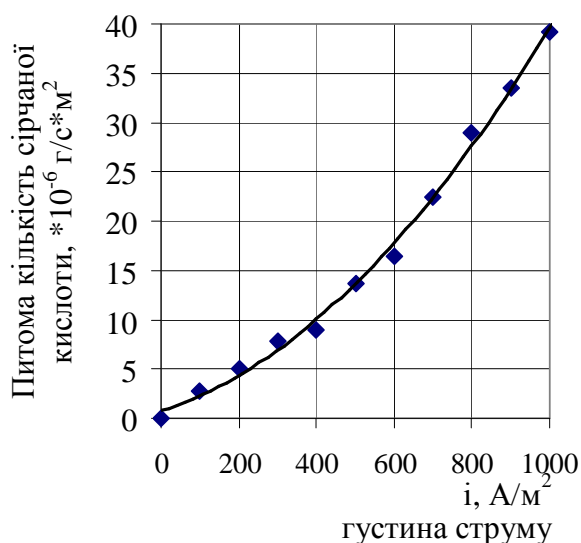


Рис. 8. Питома кількість шкідливих речовин, що утворюються у процесі рециклінгу відходів

Вплив процесу на повітряне середовище (рис. 8) – незначний: у процесі реутилізації 1 тонни електроліту в атмосферне повітря викидається 43 г сірчаної кислоти. Розрахунок розсіювання сірчаної кислоти в атмосферному повітрі з використанням програмного комплексу «ЭОЛ-2000» показав недоцільність застосування газоочисного устаткування, оскільки максимально можлива величина її концентрації у приземному шарі повітря складає  $C_m < 0,1 \text{ГДК}$ . Для зменшення концентрації туману сірчаної кислоти у робочій зоні достатньо застосування конструктивних заходів, зокрема, використання одноборткових відсосів.

Утворення діоксиду сірки ( $\text{SO}_2$ ) у водяних розчинах сірчаної кислоти при температурі до  $45^\circ\text{C}$  не відбувається або протікає вкрай повільно. У процесі рециклінгу відходів акумуляторного електроліту температура розчину змінюється в межах  $+23^\circ - +42^\circ\text{C}$  у залежності від щільності струму і не перевищує  $45^\circ\text{C}$ .

Проведена оцінка екологічних показників розробленого природоохоронного заходу (табл.4). У результаті впровадження технологічної схеми рециклінгу відходів

акумуляторного електроліту величина збитку, який завдається навколишньому природному середовищу, зменшиться при утилізації 1 тонни електроліту на 2,75 – 15,28 тис. грн. залежно від типу території, що підлягає екодеструктивному впливу.

Таблиця 4

**Порівняльна характеристика екологічних показників, які характеризують технології утилізації відходів акумуляторного електроліту**

Характеристика схеми поводження з відходами АБ	Якісна характеристика відходів, що утворюються	Індекс токсичності (клас небезпеки відходів)	Коефіцієнт безвідхідності $K_6$	Інтегральний критерій екологічності $B_{ек}$	Еколого-економічний збиток, У, грн./рік
Існуючий стан	Кислота сірчана, Свинцю сульфат Заліза сульфат Міді сульфат Марганцю сульфат	4,39 (помірно небезпечні)	0	35,41	$9,84 \times 10^6$
При використанні розробленої технології рециклінгу	Кальцію гідроокис Кальцію сульфат	2114 (мало небезпечні)	0,92	$6,37 \times 10^{-3}$	87,8

Розроблена технологія рециклінгу дозволяє вилучити з відходів виробництва цінний продукт - сірчану кислоту та одержувати товарний гіпс в процесі нейтралізації залишкових стоків. Прибуток від реалізації даного виду товарної продукції становить 246,84 грн. на 1 тонну відходів акумуляторного електроліту. Річний еколого-економічний ефект при впровадженні розробленого природоохоронного заходу для Донецької області складатиме 5,3-25 млн.грн/рік.

### ВИСНОВКИ

1. Проведено теоретичне обґрунтування і нове рішення важливої науково-технічної проблеми підвищення екологічної безпеки шляхом розробки технології рециклінгу відпрацьованого електроліту акумуляторних батарей, яка усуває небезпечний для навколишнього середовища відхід, вилучає з нього цінні компоненти, які можуть використовуватися в якості вторинних матеріальних ресурсів (ВМР) у виробництві свинцевих акумуляторів, що відповідає концепції оцінки життєвого циклу та забезпечує збалансований розвиток природних та соціально-економічних систем.
2. Розраховано інтегральний критерій екологічності ( $B_{ек}$ ) для технологій поводження з відходами, який враховує поряд з токсичністю відходів також долю відходів що використовуються в якості ВМР, та розроблено алгоритм оцінки цих технологій на відповідність вимогам екологічної безпеки.
3. Науково доведено, що технології поводження з відходами АБ, які використовуються в Україні, не відповідають вимогам екологічної безпеки.
4. Науково обґрунтовано, що створення ефективної екологічно безпечної технології

рециклінгу можливо шляхом адаптації електрохімічного методу реутилізації для умов сірчаноокислих акумуляторних відходів, які характеризуються високою концентрацією сірчаної кислоти (18-34%) і низьким вмістом іонів домішок (<1г/л).

5. Проведено теоретичні та експериментальні дослідження по вилученню металів-забруднювачів з відходів акумуляторного електроліту: іонів заліза, міді, марганцю - електрохімічним методом і сполук свинцю - методом седиментації. Розроблена технологія дозволяє знизити токсичність відходів за рахунок зменшення в них концентрації сірчаної кислоти в 4-18, а свинцю - в 3000 разів.
6. Розроблено екологічно безпечну технологію рециклінгу відходів сірчаноокислого електроліту акумуляторних батарей:
  - експериментально встановлено, що застосування розробленої технології дозволяє отримати з однієї тонни відходів електроліту 0,92 тонни (в перерахунку на чисту сірчану кислоту) сировини, що може бути використана в якості ВМР у виробництві АБ;
  - розроблено принципову технологічну схему рециклінгу рідких відходів АБ у складі відстійника, апаратів вузла електрохімічної обробки відходів та нейтралізатора;
  - теоретично і експериментально доведено, що застосування двоступеневої схеми концентрування зменшує тривалість процесу в 2 рази і як наслідок знижує загальні витрати електроенергії в 1,75 рази при високому значенні кількості вилучених сульфат-іонів;
  - раціональними параметрами процесу рециклінгу відходів є: - для очищення від завислих сполук свинцю – тривалість  $t = 24$  год.; для першої стадії електрохімічної обробки відходів - густина струму  $i = 300 \text{ А/м}^2$  і тривалість процесу  $t = 1,7$  год.; для першої ступені другої стадії електрохімічної обробки відходів - густина струму  $i = 800 \text{ А/м}^2$  і тривалість процесу - 5 год., для другої ступені другої стадії електрохімічної обробки відходів - густина струму  $i = 800 \text{ А/м}^2$  і тривалість процесу - 3 год.
7. Показано, що при рециклінгу відходів сірчаноокислого електроліту вплив на навколишнє середовище незначний:
  - тверді і рідкі відходи, що не мають подальшого використання, не утворюються;
  - у процесі рециклінгу 1 тонни електроліту в атмосферне повітря викидається 43г сірчаної кислоти. При цьому, за розрахунками розсіювання, концентрація туману сірчаної кислоти в атмосферному повітрі в 10 разів менше нормативних показників.
8. Розроблено природоохоронну технологію, яка дозволяє зменшити еколого - економічний збиток навколишньому середовищі на 24,6 млн. грн/рік (для Донецького регіону).
9. Розроблено і запатентовано технологію рециклінгу відпрацьованого акумуляторного електроліту може бути використана у процесах захисту навколишнього середовища на підприємствах автомобільного транспорту, а також у виробництвах, що мають сірчаноокислі відходи, схожі за складом на акумуляторний електроліт.

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ РОБІТ З ТЕМИ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Башевая Т.С. Разработка способа повторного использования отходов автомобильных аккумуляторов в соответствии с концепцией устойчивого эколого-экономического развития / Т.С. Башевая // Екологічна безпека та природокористування. – 2011. – Вип.8. - С. 148 - 157.
2. Башевая Т. С. Экологические аспекты сбора и утилизации сернокислых отходов аккумуляторных батарей / Т. С. Башевая // Збірник наукових праць Донецького державного університету управління: ”Державні механізми управління природокористуванням”. Серія “Державне управління”. – 2011. – Т.ХІІ, вип.181. – С. 303 - 313.
3. Башевая Т.С. Определение экологической значимости существующих в Украине способов обращения с сернокислыми отходами аккумуляторных батарей / Т.С. Башевая // «Вісті Автомобільно-дорожнього інституту : науково – виробничий збірник / ДВНЗ «ДонНТУ» АДІ. - 2010. - №2 (11). – С. 150 – 157.
4. Фроль А. С. Определение закономерностей распределения свинецсодержащих примесей сернокислого электролита в почвенном горизонте /А. С. Фроль, Т.С. Башевая, А. Г. Яценко // Актуальные проблемы экологии и охраны труда : сборник статей II Международной научно – практической конференции / редкол.: Л.В. Шульга [ и др.]. – 29-30 апреля 2010 года. – Курск: Курск. гос. техн. ун-т, 2010. – С. 218-221.
5. Башевая Т.С. Обеспечение экологической безопасности путем разработки малоотходного способа реутилизации сернокислых отходов аккумуляторных батарей / Т.С. Башевая, А.Г. Яценко // Экология и промышленность России. –М.: 2009. - №9 . - с. 44- 48.
6. Башевая Т. С. Малоотходный способ утилизации отработанного сернокислого электролита аккумуляторных батарей / Т. С. Башевая, А. И. Сердюк // Вісник ОДАБА. - №29. – Частина 1: Міжрегіональні проблеми екологічної безпеки. – Одеса: Зовнішрекламсервіс, 2008. – С. 29 – 36.
7. Башевая Т. С. Утилизация электролита свинцово-кислотных аккумуляторов / Т. С. Башевая, А. И. Сердюк, А. Б. Ступин // Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. Серія: Технічні науки. – 2006. - №59(82). - С. 110-116.
8. Башевая Т. С. Способы утилизации электролита отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов / Т. С. Башевая, А. И. Сердюк, А. Б. Ступин // Збірник наукових праць Донецького державного університету управління: ”Проблеми управління природокористуванням”. Серія “Державне управління”. – 2005. – Т.6, вип.7. – С.194 - 204.
9. Башевая Т. С. Повышение технологических характеристик процесса утилизации сернокислотных отходов отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов / Т. С. Башевая, А. И. Сердюк // Вісник ДонДАБА. Інженерні системи та техногенна безпека у будівництві. – 2005. - №2005 - 2 (50). - С. 58-61.

10. Сердюк А. И. Решение проблемы регенерации аккумуляторного электролита с целью уменьшения негативного воздействия на биосферу / А. И. Сердюк, Т. С. Башевая // Вісник Харківського інституту соціального прогресу. Серія: Екологія, техногенна безпека і соціальний прогрес. – 2004. - №1(6). - С. 148-153.
11. Башевая Т. С. Электродиализ растворов отработанной аккумуляторной кислоты содержащий ионы марганца с применением гетерогенных мембран МК-40 и МА-40 / Т. С. Башевая // Вісник ДонДАБА. Інженерні системи та техногенна безпека у будівництві. – 2003. - № 2003 - 4 (41). - С. 39-42.
12. Башевая Т. С. Очистка аккумуляторной кислоты от примесей с целью уменьшения загрязнения окружающей среды серной кислотой и соединениями свинца / Т. С. Башевая // Вісник ДонДАБА. -2002. - №2002-3(34). – С. 74-76.
13. Пат. 8093 Україна, МКИ Н01М10/06, С01В17/90. Спосіб утилізації електроліту відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів: / Н. М. Червонцева, Т. С. Башевая, О. І. Сердюк, О. Г. Яценко ; заявник і патентовласник Дон ДУЕТ ім. М. Туган – Барановського, ДонНАБА. - №u200500397 ; заявл. 17.01.2005; опубл. 15.07.2005, Бюл.№7.
14. Башевая Т. С. Проблема утилизации электролита свинцево-кислотных аккумуляторов / Т. С. Башевая // Будівлі та споруди із застосуванням нових конструкцій та матеріалів : міжнар. наук. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених : зб. наук. праць . – Макіївка, 2000. - №4 (24). - С. 32.
15. Башевая Т. С. Разработка путей регенерации отработанного электролита свинцево-кислотных аккумуляторов / Т. С. Башевая // Будівлі та споруди із застосува та молодих вчених : зб. наук. праць . – Макіївка, 2001. - №3(28). - С. 40.
16. Башевая Т. С. Определение возможности очистки отработанной аккумуляторной кислоты от ионов меди / Т. С. Башевая, А. И. Сердюк, Д. В. Мосягин // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів : II міжнар. наук. конф. : зб. доповідей . – Донецьк, 2003. –Т.1. - С. 57 - 58.
17. Башевая Т. С. Очистка отработанной аккумуляторной кислоты с целью уменьшения нагрузки на окружающую среду / Т. С. Башевая, А. И. Сердюк // Екологія. Людина. Суспільство : VI міжнар. наук.-практ. конф. аспірантів, студентів та молодих вчених : зб. тез доповідей . – Київ, 2003. - С. 276.
18. Башевая Т. С. Особенности поведения ионов марганца и хлора в отработанной аккумуляторной кислоте в процессе очистки / Т. С. Башевая, А. И. Сердюк, Д. А. Дементьев // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів : III міжнар. наук. конф. аспірантів та студентів : зб. доповідей . - Донецьк, 2004. – Т.1. - С. 48 - 49.
19. Башевая Т. С. Определение кинетических зависимостей осаждения взвешенного свинца в процессе регенерации отработанного аккумуляторного электролита / Т. С. Башевая, А. И. Сердюк, Р. Н. Тимофеев // На шляху до сталого розвитку регіонів. Екологічні та соціально-економічні аспекти : I міжнар. наук.-практ. конф. : зб. наукових праць . – Полтава : ПНУ, 2004.- С. 178 - 180.
20. Башевая Т. С. Решение вопроса утилизации газообразных веществ образующихся

- в процессе регенерации электролита СКА / Т. С. Башева, А. И. Сердюк, Р. Н. Тимофеев // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів : IV міжнар. наук. конф. аспірантів та студентів : зб. доповідей. – Донецьк : ДонНТУ, 2005. –Т.1. - С. 39 - 40.
21. Башева Т. С. Утилизация сернокислотных отходов свинцовых аккумуляторов с целью уменьшения техногенной нагрузки на окружающую среду / Т. С. Башева, А. И. Сердюк, А. Г. Яценко // Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика : V наук.-метод. конф. з міжнар. участю : матеріали конф. – Харків: ХНАДУ, 2006. – С. 67 - 68.
22. Башева Т. С. Утилізація сірчано-кислотних відходів відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів / Т. С. Башева, А. И. Сердюк, Є. Н. Мельник // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів : V міжнар. наук. конф. аспірантів та студентів : зб. доповідей. - Донецьк: ДонНТУ, 2006. –Т.1. - С. 84 - 85.
23. Башева Т. С. Электрохимический метод регенерации сернокислых отходов отработанных аккумуляторных батарей / Т. С. Башева, А. И. Сердюк, А. Г. Яценко // I всеукраїнській з'їзд екологів : міжнар. наук.-практ. конф. : зб. доповідей . – Вінниця, 2006. – С. 18.
24. Башева Т. С. Эколого-экономические основы современных проблем обращения с сернокислыми отходами аккумуляторных батарей / Т. С. Башева, А. И. Сердюк, А. Г. Яценко // Екологічні проблеми регіонів України : IX всеукр. наук. конф. студ., магістр. і аспірантів : матеріали . – Одеса, ОДЕКУ, 2007. – С. 15-16.
25. Башева Т. С. Малоотходный способ утилизации отработанного сернокислого электролита аккумуляторных батарей / Т. С. Башева, А. И. Сердюк // Міжрегіональні проблеми екологічної безпеки : міжнар. симпозіум : матеріали. – Одеса, ОДАБА, 2007. – С. 39.
26. Башева Т. С. Социально-экономические и экологические аспекты современных проблем обращения с сернокислыми отходами аккумуляторных батарей / Т. С. Башева, А. И. Сердюк, А. Г. Яценко // Стратегія якості в промисловості й освіті : III міжнар. конф. : зб. доповідей . – Варна, Болгария, 2007. – С. 3.
27. Токарев П. О. Утилизация жидких отходов образующихся в процессе реутилизации электролита свинцовых аккумуляторов / П. О. Токарев, Т. С. Башева // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів : VII міжнар. наук. конф. аспірантів та студентів : зб. доповідей . - Донецьк: ДонНТУ, 2008. –Т.1. - С. 111 – 112.
28. Фроль А. С. Сернокислые отходы аккумуляторных батарей – государственная экологическая проблема Украины / А. С. Фроль, Т. С. Башева, А. Г. Яценко // Екологічна безпека держави : всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів : матеріали конф. – К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2009. – С. 6 – 7.
29. Башева Т. С. Характеристика влияния сернокислых отходов аккумуляторных батарей на окружающую среду / Т. С. Башева // Підвищення ефективності використання водних, теплових та енергетичних ресурсів та охорона

навколишнього середовища: міжнар. наук.-практ. конф. молодих вчених і студентів : зб. тез. – КНУБА, 2009. – С. 60 – 63.

30. Башевая Т. С. Технологические аспекты решения проблемы сернокислых отходов аккумуляторных батарей / Т.С. Башевая, А. Г. Яценко // Екологія та освіта: актуальні проблеми збереження та відновлення природних ресурсів // Матеріали IV Міжнародної науково – практичної конференції. – 15-16 жовтня 2009 року. – Черкаси, 2009. – С. 319-322.
31. Башевая Т. С. Увеличение техногенной нагрузки на почвенные ресурсы Донецкой области вследствие воздействия токсичных отходов сернокислого электролита аккумуляторных батарей / Т.С. Башевая, А. С. Фроль // Екологічні проблеми природокористування та ефективного енергозбереження : зб. тез доповідей міжнародної науков.-практичної конференції молодих вчених і студентів, 27-29 квітня 2010 р. – К.: КНУБА, 2010. – С. 230 – 232.
32. Башева Т.С. Підвищення рівня екологічно безпечної утилізації відпрацьованих акумуляторів / Т.С. Башева, Н.В. Куликова, Я.Г. Оман // Трансфер технологій: від ідеї до прибутку: Матеріали I міжнародної науково-практ. конф. студ., асп. і молод. учених, 27-29 квітня 2010р. [текст] в 2 т. – Дніпропетровськ: Національний гірничий університет, 2010. – Т. 2. – С. 10-11.
33. Фроль А. С. Определение закономерностей воздействия отходов аккумуляторного электролита на педосферу / А. С. Фроль, Т.С. Башевая // Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях: сб. научных докладов II Международной научно-практической конференции, 29 июня - 2 июля 2010. – М.: МГСУ, 2010. - С. 332-333.
34. Башевая Т. С. Аналіз соответствия способов обращения с жидкими отходами СКА применяемых в Украине требованиям концепции устойчивого эколого-экономического развития / Т.С. Башевая // Сучасні екологічно безпечні та енергозберігаючі технології в природокористуванні : зб. тез доповідей міжнародної науков.-практичної конференції молодих вчених і студентів, 26-28 квітня 2011 р. – К.: КНУБА, 2011. – С. 19 – 21.

### АНОТАЦІЯ

Башева Т.С. «Екологічно безпечна технологія рециклінгу відходів акумуляторного електроліту». - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 - Екологічна безпека. – Київський національний університет будівництва і архітектури, Київ, 2011.

Дисертація присвячена розробці екологічно безпечної технології рециклінгу відходів електроліту СКА, що відповідає концепції оцінки життєвого циклу і забезпечує збалансований розвиток природних і соціально-економічних систем.

В роботі охарактеризовано сучасний стан питання щодо сірчаноокислих відходів акумуляторних батарей та їх вплив на довкілля. Вивчено особливості вилучення іонів домішок з сірчаноокислих відходів АБ з метою адаптації

електрохімічних методів до технології рециклінгу відходів електроліту СКА. На підставі проведених теоретичних та експериментальних досліджень, розроблено технологію рециклінгу сірчаноокислих відходів акумуляторних батарей, при реалізації якого усувається небезпечний для навколишнього середовища відхід, вилучаються цінні компоненти та повертається у виробництво свинцевих акумуляторів, утворюються менші обсяги залишкових відходів, що надходять на нейтралізацію з більш високим рівнем рН. Проведена оцінка впливу розробленої природоохоронної технології на навколишнє середовище. Розроблений і запатентований спосіб рециклінгу відходів акумуляторного електроліту може бути використаний у технологіях захисту навколишнього середовища на підприємствах автомобільного транспорту, а також на виробництвах, що мають сірчаноокислі відходи, які за складом схожі до відходів акумуляторного електроліту.

*Ключові слова:* технології захисту навколишнього середовища, збалансований розвиток, критерій екологічності, технології рециклінгу, сірчаноокислі відходи, відходи електроліту СКА.

### АННОТАЦІЯ

Башева Т.С. «Экологически безопасная технология рециклинга отходов аккумуляторного электролита». – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – Экологическая безопасность. – Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев, 2011.

Диссертация посвящена разработке экологически безопасной технологии рециклинга отходов электролита СКА, которая соответствует концепции оценки жизненного цикла и обеспечивает сбалансированное развитие природных и социально-экономических систем. В работе изучено современное состояние вопроса по обращению с серноокислыми отходами аккумуляторного электролита в Украине и в Мире. Впервые охарактеризовано влияние отходов аккумуляторного электролита на компоненты окружающей среды и установлено, что в результате слива отработанного аккумуляторного электролита в почву образуются деградированные участки, которые характеризуются повышенной кислотностью; увеличением содержания сульфат-ионов и подвижных форм тяжелых металлов; уменьшением содержания гумуса; снижением урожайности сельскохозяйственных растений; анатомическими, морфологическими изменениями или гибелью многолетних растений; а в условиях усиленного кислотного воздействия - выветриванием первичных минералов и образованием техногенных пустынь.

Разработан и рассчитан интегральный критерий экологичности технологий обращения с отходами, и обоснованы интервалы значений данного критерия для экологически безопасных технологий. Показано, что создание эффективной экологически безопасной технологии рециклинга возможно путем адаптации электрохимического метода для условий серноокислых аккумуляторных отходов. Впервые проведены теоретические и экспериментальные исследования по извлечению сульфат-ионов и металлов-загрязнителей (ионов железа, меди,



марганца, свинца) из отходов аккумуляторного электролита. Доказано, что для более глубокого извлечения ценных компонентов из отработанного аккумуляторного раствора и снижения расходов энергии целесообразно применять двухступенчатую схему концентрирования серной кислоты, при использовании которой уменьшается время процесса и, как следствие, снижаются общие энергозатраты в 1,75 раза при высоком значении количества извлеченной кислоты. Рациональными параметрами процесса извлечения серной кислоты являются катодная плотность тока –  $800 \text{ А/м}^2$  и время – 8-15 часов.

Проведенная оценка влияния разработанной природоохранной технологии на окружающую среду показала, что жидкие и твердые отходы, не имеющие дальнейшего применения, отсутствуют. По расчетам рассеивания серной кислоты в атмосферном воздухе, образующейся в процессе рециклинга, максимальная приземная концентрация не превышает показателей нормы ( $C_m < 0,1 \text{ ПДК}$ ). В атмосферный воздух поступает всего 43 г серной кислоты на 1 тонну отходов электролита. При этом токсичность отходов, согласно «Гигиеническим требованиям относительно обращения с промышленными отходами и определения класса их опасности для здоровья населения», снижается многократно до значения индекса токсичности 2114 (малоотходные), а содержание таких опасных для окружающей среды ингредиентов как серная кислота и соединения свинца уменьшилось в 4-18 и в 3000 раз соответственно.

Разработанная и запатентованная технология рециклинга отработанного аккумуляторного электролита позволяет уменьшить эколого-экономический ущерб окружающей среде на 24,6 млн. грн/год (для Донецкого региона). Данная природоохранная технология может быть использована в процессах защиты окружающей среды на предприятиях автомобильного транспорта, а также в производствах, имеющих сернокислые отходы, похожие по составу на аккумуляторный электролит.

*Ключевые слова:* защита окружающей среды, устойчивое развитие, малоотходные и ресурсосберегающие технологии, реутилизация, сернокислые отходы, электролит свинцово-кислотных аккумуляторов, электродиализ.

## ANNOTATION

Bashevaya T.S. Environmentally sound technologies for recycling battery electrolyte. Manuscript.

Candidate of Science (Engineering) thesis, speciality 21.06.01 – “ecological safety” – Kyiv National university of construction and architecture, Kyiv, 2011.

The Dissertation is devoted to the working out safe for the environment of the method, of electrolyte worked leaden-acid accumulators reutilization which allows to minimize the amount of appeared wastes. Modern situation of a question in regard of sulphuric acid wastes of storages batteries and their influence on environment is characterized. Features ions extraction of iron, copper, manganese, lead and sulphate-anion from sulphuric acid solutions for adaptation electrodiagnosis method to accumulator

electrolyte reutilization technology are studied. On the basis of spent theoretical and experimental researches the method of utilization of sulphuric acid wastes of worked out batteries is developed. Due realization of proposed method dangerous waste for the environment is abolished. During this process sulphuric acid is extracted and given back in the production of leaden accumulators and the volume of liquid wastes becomes less. These waste conveys to the neutralization with more high level of pH, and that's why the amount of alkaline reagents necessary for neutralization diminishes. The estimation of influence of a developed nature protection measures on the environment is conducted. Worked out and patented method of the reutilization of the wasted accumulator electrolyte, can be used in technologies of the environment protection on the enterprises of motor transport, and also at the plants which have sulphuric acid wastes.

*Keywords:* environment protection, low-waste and resource saving technologies, recycling, sulphuric wastes, wast electrolyte of worked leaden-acid accumulators.