

Қошқарбаева Ш.Т.,* Аманбаева Қ.Б., Эрқаев А.У.
техника ғ.к., доцент, М.Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан
аға оқытушы, М.Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан
техника ғ.д., профессор, Ташкент химия технологиялық институты, Ташкент, Өзбекстан

**ТҰРМЫСТЫҚ ҚАЛДЫҚ -
БАТАРЕЯЛАРДАН МЫРЫШ ҚҰРАМДАС ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ АЛУ**

Автор корреспондент: kalam.70@mail.ru

Түйін: Пайдаланылған бір реттік химиялық ток көздерін жою мәселесінің өзектілігі олардағы түсті металдардың көптігіне байланысты. Қоршаған ортаға бір рет химиялық ток көздері қысқа уақыт ішінде жойылып, топырақтағы ауыр металдардың құрамын күрт арттырады. Бұл мақалада марганец-мырыш батареяларының қалдықтарын қолдана отырып, құрамында мырыш бар минералды тыңайтқыш алу мүмкіндігі туралы ғылыми зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Пайдаланылған марганец-мырыш батареяларының белсенді массасының құрамы зерттелді, қалдықтардан мырыш сульфатын алу технологиясы жасалды, мырыш сульфаты құрамының карбоаммофоска құрамына әсері зерттелді, марганец-мырыш батареяларының қалдықтарын қолдана отырып, құрамында мырыш бар минералды тыңайтқыш алу технологиясы жасалды. Жүргізілген зерттеулер негізінде құрамында мырыш бар минералды тыңайтқыштарды алу бойынша жаңа технологиялық шешімдер әзірленді және ұсынылды.

Кілт сөздер: Батарея, мырыш сульфаты, ток көздері, микротыңайтқыш, белсенді масса, карбоаммофоска.

Кіріспе.

Табиғи шикізат көздерін, отын - энергетикалық қорларды толығымен пайдаға асыру, өнеркәсіптік және тұрмыстық қалдықтарды қайта өңдеу арқылы пайдаға асыру мен залалсыздандыру және қоршаған ортаны қорғау – заманымыздың өзекті мәселелерінің бірі[1].

Күнделікті тұрмыста қолданылатын тұрақты ток көздерінің (батарея) қалдықтары қоршаған ортаға зиянды болатындығы белгілі. Тұтыну уақыты аяқталған тұрақты ток көздері қоршаған ортаға тасталғанда экологияға кері әсері болады. Мысалы, кадмий құрамдас бір ток көзінің өзі 600 мың литр суды ластайды екен. Бұл деген, жуықтап алғанда бір жылда он бір адамның тұтынатын суы. Тұтыну уақыты аяқталғаннан кейін батареяларды өртеп жою мүмкін емес. Егер батареяларды өртейтін болсақ одан пайда болатын газ ауаны ластап, адам денсаулығына зиян келтіреді. Сол себепті тұтыну мерзімі аяқталған батареялардың құрамындағы пайдаға асатын химиялық элементтерді қайтадан өңдеп қалдықсыз технология құру қажет.

Теориялық талдау. Мырыш - түрлі салаларда, соның ішінде химиялық ток көздерін өндіруде ең көп қолданылатын түсті металдардың бірі. Химиялық ток көздерінің жылдық тұтынуы жүз миллиард данадан асады. Бір рет пайдаланылатын ток көздерін қайта өңдеу проблемасының өзектілігі олардың құрамындағы түсті металдардың бар болуымен байланысты. Қазіргі таңда гальваникалық элементтердің қалдықтарын өңдеу елімізде толық қанды өз дәрежесінде зерттелмеген, көбінесе олар өңделмей ашық алаңдарға жіберіледі, сол себепті ол жерлерде бірнеше мыңдаған тоннаға дейін түсті металдар кездеседі. Бұл қалдық қоршаған ортаға түскен кезде химиялық ток көздері қысқа мерзімде жойылып, ауыр металдардың құрамын күрт арттырады (бір айға жетпейтін уақыт ішінде олардың топырақтағы мөлшері ШМК-дан 3-4 есе асып кетеді).

Микротыңайтқыштар – бұл тыңайтқыштардың ең ерекше тобына жатады, оның құрамына микроэлементтер бор, мыс, мырыш, кобальт және т.б. кіреді.

Микротыңайтқыштар аз мөлшерде өсімдіктерге олардың өнімділігін, қоршаған ортаға тұрақтылығын жоғарылату үшін, өсімдік ауруларынан қорғау мақсатында қолданылады [2].

Микротыңайтқыштардың ролі өсімдіктердің организмдеріндегі биохимиялық үрдістерді жылдамдататын ферменттердің активтілігін жоғарылатуға негізделген, олар

канттардың, крахмалдардың, белоктардың, нуклейн қышқылдарының, дәрумендердің синтездерін активтендіруге ықпал етеді. Микротиңайтқыштар фотосинтезге оң әсер етеді, дәндердің жетілуін және пісуін жылдамдатады.

Мырыш тұздарының түрлеріне қарай қасиетін зерттегенде, мырыш тұздарын тыңайтқыш ретінде пайдалануға болатындығы байқалды. Оның ішінде мырыштың сульфаты, микротиңайтқыш ретінде пайдаланылады.

Тұқымды топыраққа енгізбей тұрып мырышты тыңайтқыштарды қолданады, сонымен қатар тұқымды өңдеу кезінде де, себу алдында енгізеді және өсімдіктерді бүркіді. Мырышты тыңайтқыштарды қатармен енгізудің тиімділігі жоғары болатындығы туралы нұсқаулар бар.

Мырыш тыңайтқыштары топыраққа тұқымдарды сеппей тұрып енгізіледі. Оның мөлшері 1 га жерге 3-5 кг мырышқа есептелініп алынады. Егер топыраққа мырыштың жетіспейтіндігі байқалса онда алдын-ала мырышты енгізу қарастырылып, мырыш сульфатының 0,05 - 0,1 %-ті ерітіндісімен бүрку әдісі қолданылады. Өсімдіктердің жапырақтары шықпай тұрған кездегі бүрудің концентрациясын 2-5%-ға дейін жоғарылатуға болады.

Тұқымдарды себу алдында өңдеу әдісі ретінде тұқымдарды опалау әдісі немесе оларды мырыш сульфатының 0,1% ерітіндісімен бүркіп суландыру әдісі қолданады. Сол концентрациядағы ерітіндіні өсімдіктерді бүруге арналған мырыш тұзының ерітіндісімен инсектицидтермен және гербицидтермен бірлесіп пайдалануға болады.

Мырыш қосындыларымен тұқым опалау оларды улағыштармен біріктіру ұсынылады.

Суғару кезінде микротиңайтқыштарды сумен бірге қолданып суару кең таралуда. Ол себуге дейін және өсімдіктердің өсіп-өнуі кезінде қолданылуы мүмкін.

Қазіргі таңда өндірістер кешенді-аралас тыңайтқыштар алуға бағытталған. Оларға құрамында макро және микроэлементтермен байытылған суперфосфаттар, нитрофоскалар және нитроаммофоскалар жатады. Алдағы уақытта бұл тыңайтқыштар микротиңайтқыштар өндірісінің жалпы 70-80% құрайтын болады. Мұндай тыңайтқыштардың тиімділігі жоғары және қолдану аймағы талассыз [3].

Көбінесе мырыш құрамдас тыңайтқыштардың түріне жататын полимикротиңайтқыштар кездеседі, олар апатит концентраты, Қаратау фосфориттері мен мырышты аммофос, суперфосфаттар, сонымен қатар мырыш сульфаты.

Жоғарыда аталған өндіріс қалдықтарының құрамында мырыштың мөлшері әр түрлі болады. Алыну жолы ұқсас, атап айтқанда құрамында мырышы бар қосылысты ерітеді немесе оларды макротиңайтқышпен араластырады, содан кейін түйіршіктейді және кептіріледі.

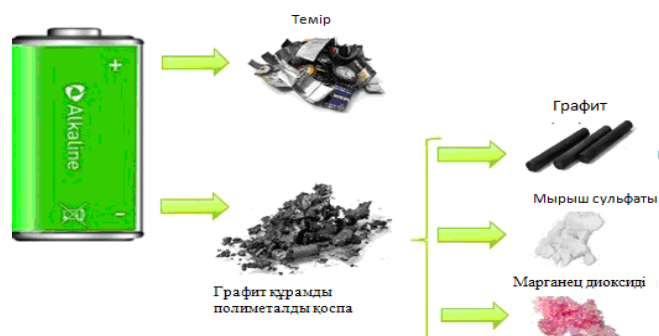
Бұл құрамында микроэлементтері бар тыңайтқыштарды көбінесе сұр,күлді топырақтарға және карбонатты қара топырақтарға көбірек пайдалану қажет.

Көкөністер, жеміс-жидектер, мақта және басқа да өсімдіктер құрамында микроэлементтері бар тыңайтқыштарды қажет етеді. Мырыш элементінің көмегімен мақтаның, бидайдың, жүгерінің өнімділігі артады [4-5].

Тәжірибелік бөлім. Зерттеу жұмысының негізгі мақсаты - адам тіршілігіне және экологияға зиянын тигізетін тұтыну мерзімі біткен батареяларды пайдаға асыру. Қазақстан Республикасында тұтыну мерзімі біткен батареялар халық шаруашылығында қолданыс таппай үлкен көлемде қоқыстарға тасталып жатыр. Біздің зерттеу жұмысымыздың мақсаты батарея қалдығын пайдаланып мырыш құрамдас минералды тыңайтқыш алу.

Жұмысқа жарамсыз қалдық батареялардан мырышты бөліп алу бойынша зерттеу жұмыстары. Батареялар құрамына қарай әр түрлі болады марганец – мырышты, литий ионды, сынапты. Батареялар мен аккумуляторларды бір - бірінен бөліп сұрыптап алынады. Соның ішінде тұтыну мерзімі біткен марганец-мырышты батареяға зерттеу жүргізілді. Негізінде марганец мырышты батарея құрамы мырыш ұнтағынан, мырыш

оксидінен, марганец диоксидінен және графиттен тұрады. Сонымен қатар, оның құрамына сепаратор, ток өткізгіш, ерітінді ретінде калий гидроксидінің ерітіндісі қолданылады. 1 суретте марганец - мырышты батареяның құрамы көрсетілген.



Сурет 1. Марганец – мырышты батареяның құрамы

Темір және қағаз қорапшасынан ажыратылған батареядағы активті массаны ұнтақтап құрамында қалып қойған темір бөлшектерін магнитті қолданып бөліп аламыз. Бұл процесті бірнеше рет қайталап, құрамындағы Zn, Mn, C бір - бірінен ажыратуға дайындаймыз. Бұл зертханалық жұмыста тұтыну мерзімі біткен марганец – мырышты батареяның құрамындағы графитті, мырышты, марганецті қоспаны тазартылған сумен бірнеше рет өңдейміз, содан кейін сүзіндіге 25, 30, 35, 40% күкірт қышқылын 40, 50, 60, 70⁰С температураға дейін қыздырып қосып, ерітіледі. Құрамындағы ерімейтін қалдық ақ лентада сүзіліп, ақ лентаның бетіндегі графит кептіріліуге жіберіледі. Төменде графит мырыш, марганец тұзынан бөлініп жатқан көрінісі 2 суретте кескінделген.



Сурет 2. Ерітіндіден бөлініп алынған графит пен мырыш, марганец тұзының көрінісі

Ерітіндінің құрамында қалған мырыш және марганец тұзын 25% аммиак ерітіндісімен рН-6 дейін бейтарапталады. Ерітіндіге 30 минут ауа жібергенде марганец диоксиді бөлінеді. Марганец диоксидін сүзіп бөліп алынады. Сүзіндіні кристаллдап сусыздандырғанда мырыш сульфаты алынады.

Нәтижелер мен талқылау

Активті массаның құрамы JSM 64-90 растрлы микроскопта зерттелінді. Активті

массаның құрамы 3 суретте келтірілген.

Сурет 3. Жұмысқа жарамсыз батареяның құрамындағы активті масса

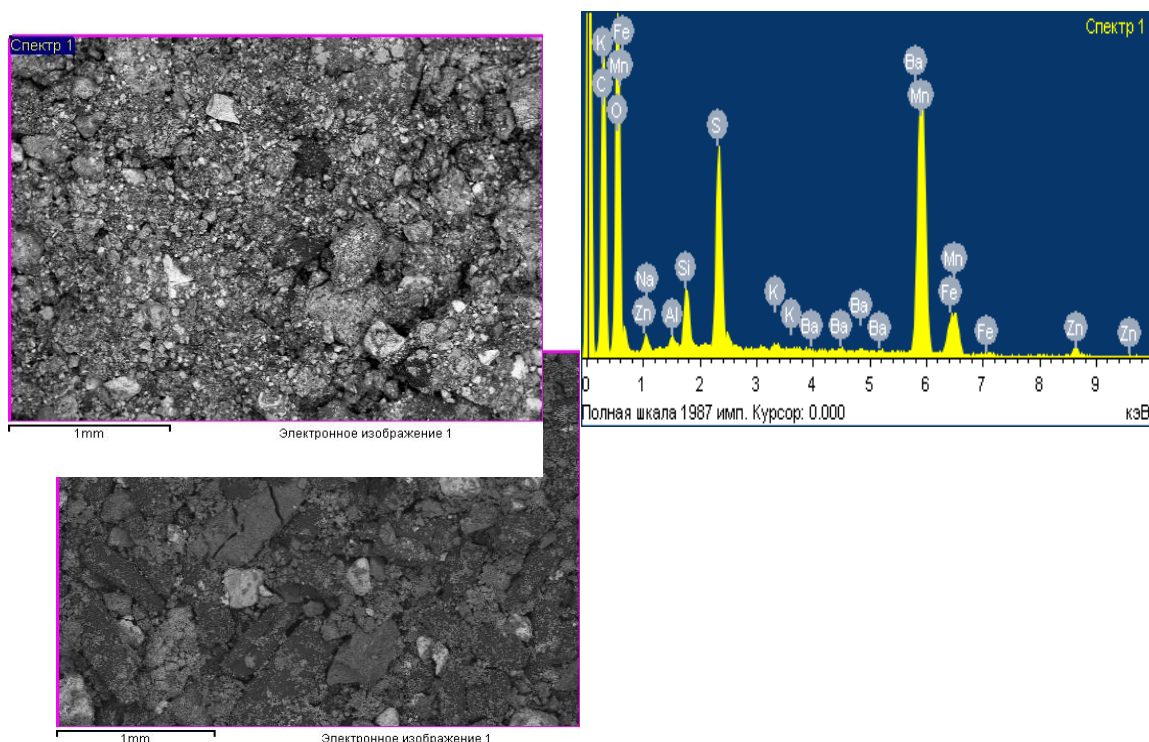
Алынған спектр нәтижелеріне сүйенсек (1 кесте) құрамында графит, күкірт, марганец, калий, мырыш, темір бар екендігі анықталды. Бұл элементтер өсімдіктерге қажетті микроэлементтердің қатарына жатады.

1 кесте – Активті массаның химиялық құрамы

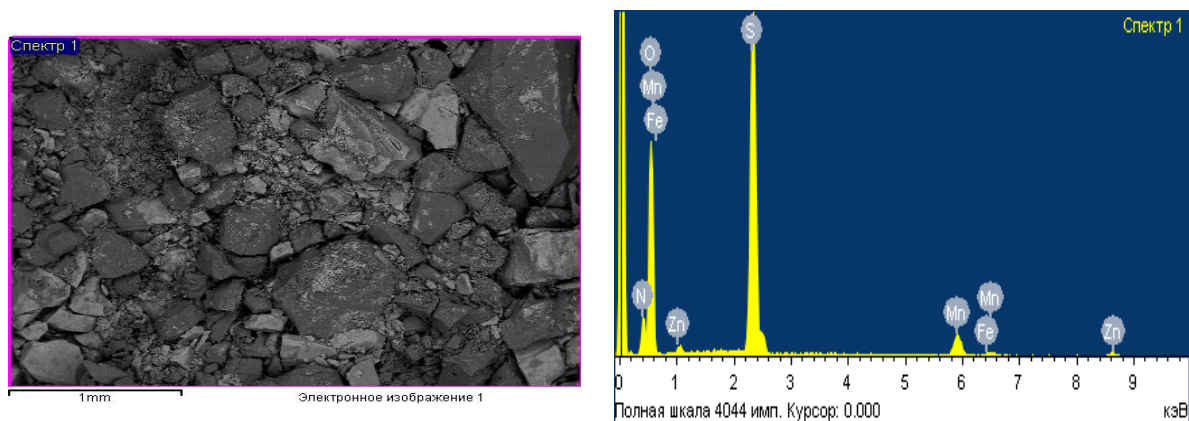
C _(бос)	SO ₃	K ₂ O	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnO
29,37	0,37	0,38	45,61	0,25	19,34

Зерттеу нәтижелері бойынша активті масса құрамында мырыш оксиді 19,34 % -ды құрайды. Зерттеу нәтижесіне сүйенсек мырыш тұзын бөліп алуға болады. Бөліп алынған мырыш тұзы тыңайтқыш құрамына енгізіледі. Активті массаның құрамындағы калий, марганец, темір минералды тыңайтқыштың құрамына енген жағдайда өсімдіктерге кері әсерлерін тигізбейді.

Активті массадан бөлінген графиттің құрамына JSM 64-90 растрлы микроскопта зерттеу жүргізілді. Зерттеу нәтижеі 4 суретте көрсетілген.



Сурет 4. Активті массадан бөлінген графит Активті массадан бөлінген марганец диоксидінің құрамына JSM 64-90 растрлы микроскопта зерттеу жүргізілді. Зерттеу нәтижесі 5 суретте көрсетілген.

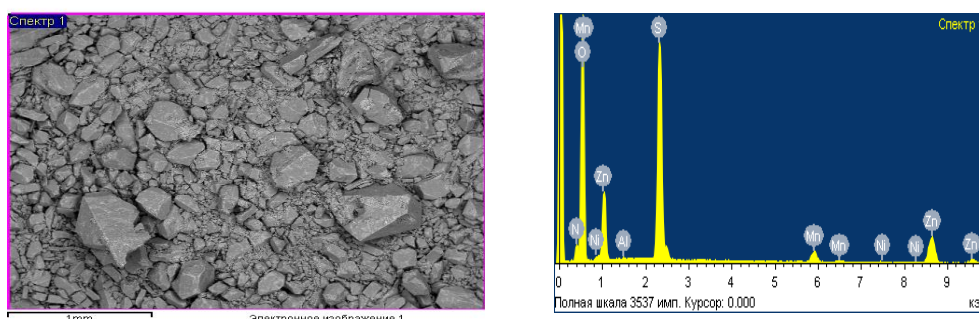


1Сурет 5. Активті массадан бөлінген марганец диоксиді

2 кесте - 60 °С температурада бөлінген марганец диоксидінің химиялық құрамы

Элемент	Салмақтық %	Оксид	Салмақтық %
N	10.27	NO ₂	33,74
O	52.36		-
S	7.13	SO ₃	25,32
Mn	28.04	MnO ₂	44,35
Fe	0.19	Fe ₂ O ₃	0,54
Zn	2.01	ZnO	2,5

Активті массадан бөлінген мырыш тұзының құрамына JSM 64-90 растрлы микроскопта зерттеу жүргізілді. Зерттеу нәтижесі 6 суретте көрсетілген.



Сурет 6. Активті массадан бөлінген мырыш тұзы

3 кесте - 60 °С температурада бөлінген мырыш тұзының химиялық құрамы

Элемент	Салмақтық %	Оксид	Салмақтық %
N	8.29	N	8,29
O	51.40		-
Al	0.10	Al ₂ O ₃	1,08
S	17.29	SO ₃	43,225
Mn	2.72	MnO ₂	4,3
Ni	0.33	Ni ₂ O ₃	0,46
Zn	18.87	ZnO	23,51

Зертханалық жағдайда белгілі әдіс бойынша алынған 1:1:0 маркалы карбоаммофос және 1:1:1 маркалы карбоаммофосканың технологиялық көрсеткіштері 4 кестеде

көрсетілген.

4 кесте. Карбоаммофосканың технологиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштері	Карбоаммофос	Карбоаммофоска
Аммофос құрамы (аппатит негізінде), %		
P ₂ O ₅	50,3	50,3
N	10,8	10,8
H ₂ O	2,0	2,0
Карбамид ерітіндісі шоғыры, %	90	90
Карбамид ерітіндісі тығыздығы, кг/м ³	1210	1210
Құрамдастарды араластыру уақыты, мин	2	2
Температура, °С		
Карбамид ерітіндісі	115-120	115-120
Араластырғыштағы шихта	90-100	85-95
Барабаннан шығардағы түйіршіктер		
Біріктіріліп жұмылдырылған	55-65	55-65
Салқындатқан	18-20	18-20
Ылғал мөлшері, %		
Араластырғышқа кіретін бастапқы шихтада		
Араластырғыштан шығатын шихтада	5,1	3,4
Судың булануы, % (үрдіске берілген мөлшерден)		
Араластырғыштағы	69,0	70,0
Біріктіріп жұмылдыратын барабандағы	7,7	11,0
Салқындатқыш барабандағы	5,1	0,0
Тауарлық бөлшек құрамы (1-4 мм), салқындатқыш барабаннан кейінгі өнімде, %	60	85
Тауарлық өнім құрамы, %		
N жалпы	27,5	20,2
N аммон.	6,9	4,4
N амидт.	20,6	15,8
P ₂ O ₅ жалпы	27,0	20,0
P ₂ O ₅ сіңір	26,6	18,8
P ₂ O ₅ сулы	26,7	17,9
K ₂ O	0	20,4
H ₂ O	0,86	0,95
N:P ₂ O ₅ :K ₂ O қатынастары	1:1:0	1:1:1

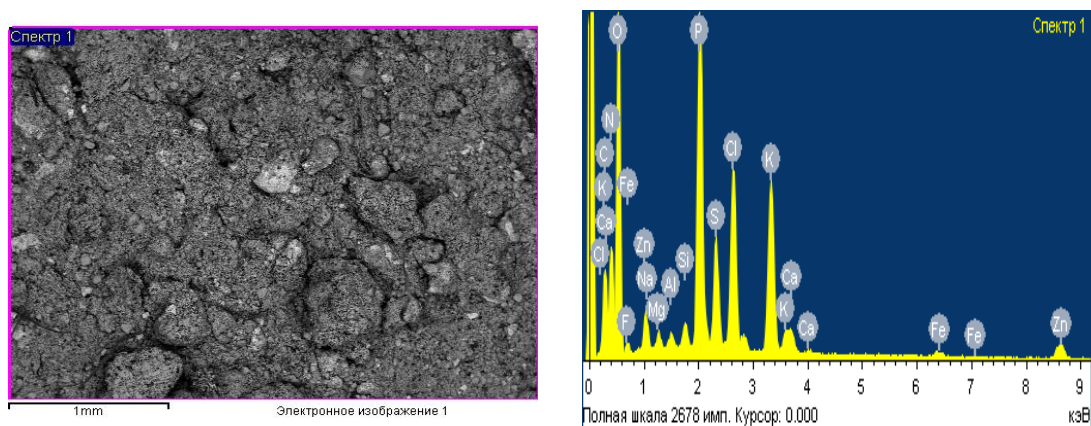
Карбоаммофоска құрамы ТУ 6-08-271-77 сай екендігін көрсетеді.

Мырыш тұзы NPK 1:1:1 қатынаста алынған карбоаммофоскаға 0,02-0,1 қатынас аралығында қосылды.

Зерттеу жүргізу барысында алынған барлық өнімдерге растрлы электронды микроскопта талдау жұмыстары жүргізілді. Талдау нәтижесінде алынған мәліметтерге сүйене отырып, мырыш тұзының ең тиімді мөлшері үшінші сынақ екендігі айқындалды. Себебі, мырыш тұздарының түзілуінің жетіспеушілігіне байланысты 0,02 қатынасында өсімдікке қажетті мөлшерін бере алмай қалады, ал 0,1 - ден арттыру тиімді емес, өйткені талап етілетін нығыздалу мен гигроскопиялық қасиеті төмендеп, дайын өнімдегі коректік заттардың мөлшері негізсіз азаяды.

7 суретте және 5 кестеде келтірілген талдау нәтижесі бойынша зерттеу нәтижесінде алынған күрделі аралас минералды тыңайтқыш құрамына мырыш тұзының қажетті

мөлшерде енгенін көруге болады



Сурет 7. Мырыш тұзы қосылған карбоаммофоска минералды тыңайтқышы

5 кесте - Карбоаммофоскаға әр түрлі мөлшерде мырыш тұзының қосылған химиялық құрамы

Сынақ	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	ZnO
1	20,1	20,8	20,05	0,41
2	19,8	20,03	19,6	0,8
3	19,5	19,7	19,4	1,2
4	18,9	19,1	19,1	1,91
5	18,3	18,6	18	1,48

Қорытынды. Алынған нәтижелер бойынша үшінші сынақтың көрсеткіші МЕСТ талаптарына сай екендігі анықталды. Ылғалдылығы 6 % -ды құрайтын мырыш құрамдас карбоаммофоска минералды тыңайтқышы алынды. Талдау нәтижесі бойынша: P₂O₅ -18,6-20,8 %; N-18,3-20,1 %; ZnO - 0,41- 1,48 аралығында ауыткитындығы дәлелденді. Шамамен 1 тонна күрделі аралас тыңайтқышқа 2 кг мырыш тұзы жеткілікті.

Бұл тыңайтқышты қолдану өте тиімді, жұмыс істейтін уақыты ұзақ, өзіне тиесілі қасиетін ұзақ уақыт сақтай алатын тыңайтқыштар қатарына жатады.

Мырыш элементінің көмегімен мақтаның, бидайдың, жүгерінің өнімділігін арттырады, жеміс-жидектердің қантының және бидайдағы протеиннің пайызын жоғарылатады.

Әдебиеттер тізімі:

- 1 Бахов Ж.К. Өнеркәсіптік өндіріс және экология. Шымкент: М.Әуезов атындағы ОҚМУ, 2001, 64б.
- 2 Бишимбаев У.К., Жантасов К.Т., Молдабеков Ш., Петропавловский И.Д., Дормешкин О.И., Жантасова Д.К., Джанмулдаева Ж.К. Күрделі және күрделі аралас минералды тыңайтқыштардың технологиясы мен даму тенденциясы. Шымкент: Әлем баспасы, 2015. 380б.
- 3 Бишимбаев У.К., Молдабеков Ш.М., Жантасов Қ.Т., Анарбаев А.А., Бестереков У. Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы. Т. 3. Минералды тыңайтқыштардың химиялық технологиясы. Алматы: Кітап баспасы, 2007, 544 б.
- 4 Соколовский А.А., Яшнее В. Технология минеральных удобрений и кислот. М.:Химия, 1971, 244с.
- 5 Джанмулдаева Ж.К. Технология минеральных удобрений. Шымкент: Алем, 2019, 180с.

6 Молдабеков Ш.М., Жантасов Қ.Т., Налибаев М.И., Қадірбаева А.А., және басқалар. Калий тыңайтқыштарының технологиясы: Шымкент: Әлем, 2016, 204б.

7 Джанмулдаева Ж.К. Азотные удобрения. Шымкент: Алем, 2018, 148с.

8 Анарбаев А.А., Молдабеков Ш.М., Бестереков У., Жантасов Қ.Т. Минералды тыңайтқыштар технологиясы. Алматы: Республикалық баспа кабинеті, 2001, 250б.

Аннотация. Актуальность проблемы утилизации отработанных одноразовых химических источников тока обусловлена большим содержанием в них цветных металлов. Попав в окружающую среду химические источники тока за короткое время разрушаются и резко увеличивают содержание тяжелых металлов в почве. В данной статье приведены результаты научных исследований о возможности процесса получения цинксодержащего минерального удобрения с использованием отходов марганцево-цинковых батареек. Исследован состав активной массы использованных марганцево-цинковых батареек, разработана технология извлечения сульфата цинка из отходов, исследовано влияние содержания сульфата цинка на состав карбоаммофоски, разработана технология получения цинксодержащего минерального удобрения с использованием отходов марганцево-цинковых батареек. На основании выполненных исследований разработаны и предложены новые технологические решения по получению цинксодержащих минеральных удобрений.

Ключевые слова: Батарея, сульфат цинка, источники тока, микроудобрения, активная масса, карбоаммофоска.

Abstract. The urgency of the problem of recycling of used disposable chemical current sources is due to the high content of non-ferrous metals in them. Once in the environment, chemical current sources are destroyed in a short time and dramatically increase the content of heavy metals in the soil. This article presents the results of scientific research on the possibility of obtaining a zinc-containing mineral fertilizer using waste manganese-zinc batteries. To study the composition of active mass used zinc-manganese batteries, a technology for the extraction of zinc sulphate from waste, the influence of sulphate of zinc on the structure of carbamates, the technology of production of zinc-containing fertilizers with the use of waste zinc-manganese batteries. Based on the research carried out were developed and proposed new technological solutions for the production of zinc-containing mineral fertilizers.

Keywords: Battery, zinc sulfate, current source, microfertilizers, active mass, carbamafoska.