

ТЕХНОЛОГІЯ РЕЦИКЛІЗАЦІЇ АКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ ЦИНК-МАРГАНЦЕВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Симонов А. Л.¹, Діамант В. А.²

¹ Мала академія наук, Київський природничо-науковий ліцей, 145, вул. Шота Руставелі 46, Київ 011033, Україна

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03680, Україна
e-mail: carbon.h.4@gmail.com

Розглянуто можливість розроблення економічно рентабельної технології перероблення відпрацьованих Zn-MnO₂ первинних хімічних джерел струму, яку зорієнтовано на замкнений цикл виготовлення цинк-марганцевих джерел струму з відпрацьованих елементів живлення. Запропоновано заміну реагентів хімічного перероблення на менш шкідливі для довкілля та людини; ці заміни узгодили з принципами «зеленої хімії». Модифіковано та лабораторно опрацьовано діючий гідрометалургійний метод перероблення первинних джерел струму із селективним вилученням відпрацьованої частини анодної маси. Введено стадію додаткового вилучення арсену.

Ключові слова: хімічне джерело струму, рециклізація, сепарація, гідрометалургійний метод, довкілля, забруднення.

ВСТУП. Сучасне щорічне світове виробництво первинних джерел струму складає близько 30 млрд елементів [1]. Сольові і лужні Zn-MnO₂ хімічні джерела струму (ХДС) займають 80% ринку і відповідну частку відходів [2]. В Україну імпортують близько 300 млн ХДС, що, відповідно, утворює 4,5 тис. т токсичних відходів [1], тому що руйнування одного первинного елемента живлення призводить до незворотного забруднення 20 м³ ґрунту та 400 л води [3]. Zn-MnO₂ (як лужні так і сольові) елементи живлення не є винятком щодо такої токсичної дії. Незважаючи на достатньо велику кількість технологій перероблення таких

елементів, до сьогодні існують ще не вирішені принципові проблеми. [4–6]. Особливо це стосується можливості вторинного використання цинк- та манган-вмісних компонентів та знешкодження ртуті та арсену, які часто є супутніми компонентами в цих елементах [7].

Також важливим при розробленні таких технологій є конструкційні особливості. Джерела струму на основі Zn-MnO₂ мають оболонку з нержавіючої сталі або поліетилену; цинк, який використовують як анод та суміш порошку вугілля з MnO₂, які являють собою активний матеріал позитивного електроду (катоду). У ролі електроліту

в $Zn-MnO_2$ джерелах струму використовують розчини NH_4Cl (сольові батареї) або KOH (лужні) [8, 4–5]. У процесі роботи такого ХДС утворюються суміш оксидів марганцю (II і III) та оксид, або хлорид цинку [2, 8, 4–5]. Тому для перероблення відпрацьованих $Zn-MnO_2$ джерел струму частіше використовують гідрометалургійні [2, 6, 7, 9–14], пірометалургійні [2, 15, 16] технології або їхні комбінації. Пірометалургійний метод потребує високих енергозатрат і коштовного обладнання. Гідрометалургійна технологія менш енерговитратна і для неї використовують простіше технологічне обладнання, а процеси відбуваються за кислотною чи лужною схемою [2, 15, 16].

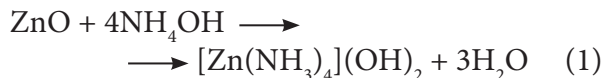
Але у всіх технологіях початковою стадією є подрібнення. ХДС подрібнюють; сталеві частини джерела струму відділяють магнітною сепарацією; папір, пластик, графіт і кольорові метали (здебільшого залишки цинку) відсіюють від активної маси на ситах [10, 12, 14] (рис. 1).



Рис. 1. Блок-схема механічного сортування цинк-марганцевого ХДС

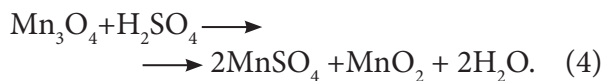
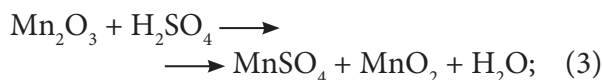
Суміш оксидів мангану, оксиду цинку та вугільного порошку в деяких технологічних схемах [9, 12] відмивають водою від хлориду цинку та залишків електролітів NH_4Cl і KOH . У випадку перероблення за схемою лужного оброблення шихти [12] в отриману після фільтрації суміш діоксиду мангану та оксиду цинку додають розчин

гідроксиду амонію і реакцією з оксидом цинку утворюють водорозчинний комплекс аміаку цинку:

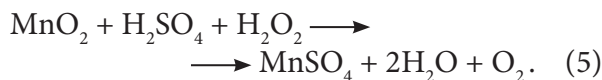


Оксиди мангану відмивають від сполук цинку, просушують і отримують готовий матеріал, який використовують на виробництві феромарганцю. Промивні води нагрівають, газоподібний аміак поглинають і рециклізують із використанням розчину гідроксиду амонію. Гідроксид цинку, що випав у осад, прогартовують у муфельній печі до оксиду цинку.

Найбільш уживаним на сьогодні є гідрометалургійний метод, в основі якого лежить кислотне розчинення сировини. В основі цього методу лежить оброблення розчином сірчаної кислоти вихідних речовин із отриманням сульфатів цинку та мангану [2, 6, 7, 9–14]:



Для більш повного перетворення оксидів мангану (III і IV) у сульфат до отриманого розчину додають пероксид водню [9–11], щавлеву [7, 9, 11] або лимонну кислоту [6, 7, 9]:

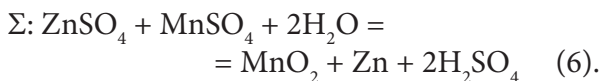


Після реакції (5) у нерозчинному вигляді залишаються лише вугільний пил та дрібні частинки графіту.

Наступним кроком утилізації вилучають важкі метали (свинець, кадмій та ртуть), які у вигляді домішок завжди присутні в технічному цинку, який використовують у ролі аноду в джерелах струму. Для цього у промивні води додають сульфід натрію [10]. При значенні рН 2–3 утворюються нерозчинні сульфідні важких металів, окрім заліза, цинку та мангану. Розчин промивають на фільтрі та збирають відповідні осади сульфідів. Далі рН розчину поступово підвищують до 3–4. Завдяки цьому висаджують залізо у вигляді гідроксиду. Далі із залишкового розчину сульфатів (MnSO_4 і ZnSO_4) за допомогою електролізу висаджують металевий цинк та діоксид мангану [11, 12–14]. Або розділяють селективним осадженням марганець і цинк у лужному середовищі [7, 10].

Катод: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$;

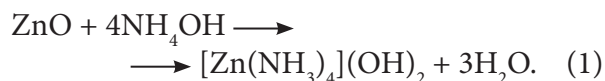
Анод: $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$;



Під час експериментів із використанням пірометалургійної утилізації ХДС промиту шихту завантажують у реактор із нержавіючої сталі з приєднаним вакуумним насосом, який розміщують у печі з термостатом і нагрівають зовні від кімнатної температури до 1400 °С у середовищі аргону або вакууму. Після закінчення оброблення реактор залишають у печі за тих самих значень вакууму і охолоджують до кімнатної температури. Після охолодження установку розкривають, на дні реактора знаходять оксид мангану (II), а у верхній, більш холодній його частині збирають дистилят цинку [15, 16].

Основною проблемою усіх методів перероблення первинних ХДС є їхня збитковість. Вирішення цієї проблеми полягає у розробленні замкнених технологій з повною утилізацією та подальшим використанням усіх відходів та продуктів перероблення. Тому метою дослідження було випробування технології, максимально наближеною до цих вимог.

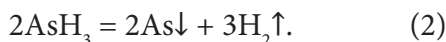
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідні зразки використовували відпрацьовані первинні Zn-MnO₂ хімічні джерела струму габаритів АА із загальною масою 11 г, які підлягали механічному руйнуванню. Із загальної маси частини залізного корпусу відокремлювали магнітною сепарацією. Графіт, пластик, папір і шматочки цинку від анодного порошку складу (ZnO , MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , NH_4Cl , ZnCl_2 , вугільний пил) відокремлювали за допомогою сит (рис.1). Подальше перероблення ХДС здійснювали гідрометалургійним методом (рис. 2). На стадії розчинення сірчану кислоту було замінено на оцтову 15–20 мас.%, якою обробляли відпрацьовану анодну масу. Після вилуговування просіяного анодного шламу з розчину декантували оксиди марганцю (III, IV) та вугільний пил із подальшим промиванням водою. Графіт, пластик, папір і шматочки цинку теж заливали 15–20 мас.% оцтовою кислотою для утворення ацетату цинку.



Далі розчини, які утворилися на цих стадіях, зливали та обробляли лужним розчином гіпохлориту натрію. Хлор, який отримують як побічний продукт у реакції гіпохлориту натрію з ацетатом марганцю,

поглинають розчином гідроксиду натрію і рециклізують таким чином частину гіпохлориту натрію. У результаті реакції утворювалися оксиди мангану, які надалі декантували з розчину та відмивали від сполук цинку. Після просушування отримуємо готовий матеріал, який можна використати на виробництві феромарганцю. При нагріванні промивних вод утворюється газоподібний аміак, який йде на корегування вихідного розчину гідроксиду амонію. Гідроксид цинку, що випав у осад, прогартовують у муфельній печі до оксиду цинку (рис. 2). Кінцевою стадією є відокремлення та концентрування слідової кількості Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} у вигляді сульфідів згідно методики [10]. Шляхом перегонки з отриманого розчину отримують водний розчин оцтової кислоти, який можна використати повторно на стадії розчинення металів.

Металевий цинк, який використовують у джерелах струму, має низький ступінь чистоти і містить арсен, який є постійним супутнім елементом поліметалічної руди, з якої отримують цинк [17–18]. Наявність сполук арсену встановлювали за допомогою проби Марша [19], а для цього цинк із ХДС поміщували у закриту ємність із розведеною сульфатною кислотою. Водень, що виділяється в результаті реакції металу, відновлює оксид арсену до його гідриду – арсину:



Арсин, який являє собою безбарвний газ, пропускають через розігріту скляну трубку і без доступу кисню він розкладається з утворенням чистого арсену. Арсен осаджується на стінках трубки тонким нальотом із характерним металевим блиском.

Проведений аналіз встановив наявність Арсену, тому було введено ще одну стадію для вилучення сполук Арсену з використанням гіпохлориту натрію в лужному середовищі з подальшою реакцією із хлоридом заліза для утворення малорозчинного осаду (розчинність у воді 10^{-20} г/100 г води) (рис. 2).

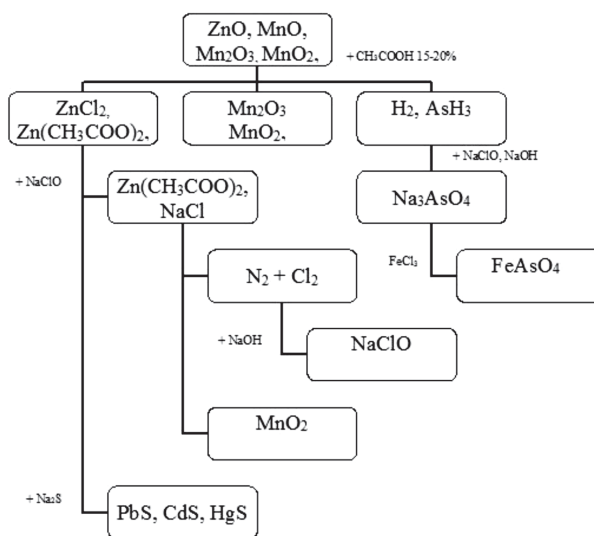


Рис. 2. Блок-схема хімічного перероблення цинк-мангових ХДС

Кількісний склад вихідної сировини (суміші оксидів цинку та мангану визначали за допомогою гравіметричного аналізу. Оксиди мангану (III і IV) розчинили в 15–17 % HCl із подальшою взаємодією з $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ для кількісного отримання солі мангану у вигляді NH_4MnPO_4 . Окремо визначають за такою ж методикою отриманий при розчиненні оксиду мангану (II) в 15–20% розчині оцтової кислоти ацетат мангану [21]. Співвідношення між манганом у вигляді оксиду (II) і сумішшю марганцю у формі оксидів (III і IV) визначали розрахунками за масовим співвідношенням. Кількісний склад

цинку (3,572 г або 32,4 % від загальної маси відходів) визначали гравіметрично осадженням 2% спиртовим розчином о-оксиноліну із ацетатного розчину, з якого попередньо висадили марганець.

За даними гравіметричного аналізу у вихідній сировині маса мангану складає 12.8 % від загальної маси сировини, але манган присутній в сировині у вигляді суміші його оксидів: на частку MnO припадає 32 мас. %, а на оксиди Mn (III та IV) – 68 мас.% (рис. 2). Таке співвідношення різко підвищує ймовірність перебігу реакцій диспропорціонування. Це дозволяє легко провести окиснення MnO до MnO₂ й отримати необхідну основу для виготовлення нової катодної маси. Об'єднуючи оксиди мангану (III) і (IV), вугільний пил із діоксидом мангану, отриманим окисненням солей мангану (II), одержують активний катодний матеріал для повторного використання у ХДС.

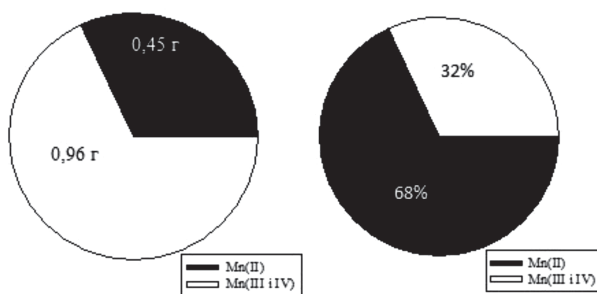


Рис. 3. Масове та відсоткове співвідношення між марганцем у вигляді оксиду (II) і суміші оксидів (III і IV) у загальній масі оксидів мангану

Розчин після відокремлення марганцю очищують додаванням розчину Na₂S від домішки важких металів (Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺) та відганяють оборотний розчин оцтової кислоти для вторинного використання у технологічному процесі. Внаслідок вико-

ристання розчинів оцтової кислоти селективно розчиняється оксид мангану (II) та використовують менше кислоти за рахунок можливості вторинної перегонки. Технологія має можливості для відновлення розчину гіпохлориту натрію з використанням лужного середовища та утворення хлору на стадії взаємодії ацетату мангану з гіпохлоридом (рис. 2).

Сухий залишок після відгонки оцтової кислоти прогартовують у муфельній печі за 300 °С. Огарок відмивають водою від солей натрію і отримують технічний оксид цинку (рис. 4). Оксид цинку за допомогою електролізу перетворюють в активний цинковий порошок згідно відомої промислової гідрометалургійної технології [22], який можна повторно використовувати як анодний матеріал у ХДС.

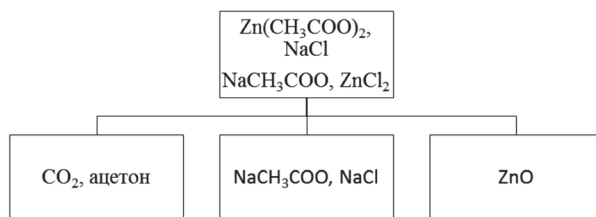


Рис. 4. Схема отримання оксиду цинку

Із метою зменшення шкідливості виробництва і спрощення вимог до технологічного обладнання (корозійна стійкість) сірчану кислоту, яку, як правило, використовують у таких процесах, було замінено на оцтову. Її використання дозволило проводити ще й селективне розчинення оксиду мангану (II).

Також у цій технології наявні додаткові стадії очищення від слідів важких металів (Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺) та Арсену, які отримують у вигляді нерозчинних осадів у незначній

кількості (масова частка важких металів (Hg, Cd, Pb) менша в 1000 разів порівняно з цинком $3,25 \cdot 10^{-6}$ %, масова частка арсену такого ж порядку). Оскільки ці осади мають достатньо високий ступінь чистоти, то їх надалі можна використовувати як сировину для виробництва напівпровідникових матеріалів [23] та мінеральних пігментів.

ВИСНОВКИ. Запропонована технологічна схема дозволяє уникнути важких навантажень на повітря у вигляді викидів діоксиду карбону шляхом усунення стадії випалювання органічної речовини. Використання оцтової кислоти дозволяє уникнути скидів сірчаної кислоти та отримати сировину для вторинного виробництва катодної маси нових хімічних джерел струму, а також отримувати технічний порошок цинку та активний цинковий порошок із використанням гідрометалургійної технології для виготовлення анодної маси ХДС. Також наявність стадій вилучення йонів важких металів (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) та Арсену з отриманням продуктів, які можна надалі використовувати у інших технологічних процесах, робить цю технологію практично безвідходною, а на етапах відновлення оцтової кислоти та гіпохлориту – замкненою. Таким чином використання запропонованих технологічних схем дозволяє зробити таке виробництво не тільки менш шкідливим для довкілля, а й безпечнішим для працівників виробництва, а також спростити вимоги до технологічного обладнання.



Роботу виконано за підтримки Національної академії наук України.

RECYCLING TECHNOLOGY OF ACTIVE MATERIALS OF THE ZINC-MANGANESE CURRENT SOURCES

Simonov A. L.¹, Diamant V. A.²

¹ Junior Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv natural science lyceum, 145, str. Shota Rustaveli 46, 011033, Kyiv, Ukraine.

² V. I. Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry NAS Ukraine, Akad. Palladin Ave, 32/34, 03680, Kyiv, Ukraine
e-mail: carbon.h.4@gmail.com

It is being investigated whether it is possible to develop a low-cost method for processing used Zn-MnO₂ primary chemical power sources, which is focused on a closed cycle of generating zinc-manganese power sources from wasted batteries. It is proposed that chemical processing reagents be replaced with less dangerous ones for the environment and people, in accordance with «green chemi» principles. The existing hydrometallurgical method of processing of primary current sources with selective extraction of the spent part of the anode mass is modified and laboratory processed. The stage of additional extraction of arsenic is entered. The proposed technological scheme avoids heavy air loads in the form of carbon dioxide emissions by eliminating the stage of burning organic matter. The use of acetic acid allows to avoid sulfuric acid discharges and to obtain high-quality for secondary production of cathode mass of new chemical current sources, as well as to obtain technical zinc powder and active zinc powder using hydrometallurgical technology for anode mass production of primary batteries. Also, the presence of stages

of extraction of heavy metal ions (Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) and Arsenic to obtain products that can be further used in other technological processes makes this technology virtually waste-free, and in the stages of recovery of acetic acid and hypochlorite – closed. Thus, the use of the proposed technological schemes allows to make such production not only a little harmful to the environment, but also for workers, as well as to simplify the requirements for technological equipment.

Keywords: chemical current source, recycling, separation, hydrometallurgical method, environment, pollution

ЛІТЕРАТУРА

- Міністерство доходів і зборів України. Митна статистика. Сумарний обсяг імпорту та експорту окремих підгруп товарів за кодами УКТЗЕД (8506). 2021. <http://sfs.gov.ua/ms/f11>.
- Полюжин І., Цюпко Ф., Срібна А., Ларук М., & Ятчишин Й. Технології утилізації відпрацьованих марганцево-цинкових хімічних джерел струму. *Сталий розвиток – стан та перспективи: матеріали міжнародного наукового симпозіуму SDEV '2018, Львів – Славське, Україна*, 2018. С. 194–196.
- Шереметьев, А. Н. Утилизация отработанных гальванических элементов питания. *ББК 72+ 74я431 Н34*. 2017. С. 128.
- Кромтон Т. Первичные источники тока. Москва: Мир, 1986. 328 с.
- Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
- Ferella F., De Michelis I., Beolchini F., Innocenzi V., Vegliò F. Extraction of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries by citric-sulphuric acid solution. *International Journal of Chemical Engineering*. 2010(8). P. 1–13.
- Chen W., Liao C., Lin K. Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route. *Energy Procedia*. 2017. **107**. P. 167–174.
- Варипаев В. Н., Кудрявцева В. Н. Практикум по прикладной электрохимии: учебное пособие для вузов. Ленинград: Химия, 1990. 304 с.
- Sofie Mihailova. Hydrometallurgical treatment of spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Department of Chemistry and Chemical Engineering. Chalmers University of Technology Gothenburg*. Sweden. 2015. P. 1–21.
- Rafael Gudim da Silva, Cristiano Nunes da Silva e Júlio Carlos Afonso. Recovery of manganese and zinc from spent Zn-C and alkaline batteries in acidic medium. *Quim. Nova*. 2010. **33**(9). P. 1957–1961.
- Ferella F., De Michelis I., Pagnanelli F., Beolchini F., Furlani G., Navarra M., Vegliò F., Toro I. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching systems. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2006. **12**. P. 95–104.
- Свердел Е. С., Михайличенко А. И., Ягодин Г. А. Комплексная переработка отходов сухих гальванических элементов. *Успехи в химии и химической технологии*. 2007. **21**(9). С. 13–16.
- Ferella F., Michelis I., Vegliò F. Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*. 2008. **183**. P. 805–811.

REFERENCES

14. Птицин А. Н., Галкова Л. И, Ледвий В. В., Скопов С. В. Способ утилизации отработанных химических источников тока, заявитель: ОАО Елизаветинский опытный завод. Патент RU 2164955 МПК С22В. 10.04.2001.
15. Yeşiltepe S., Buğdaycı M., Yücel O., Şeşen M. K. Recycling of Alkaline Batteries via a Carbothermal Reduction Process. *Batteries*. 2019. **35**(5). С 1–13.
16. Hasegawa M., Ueyama R., Kashiwaya Y., Hirato, T. Recovery of Zinc from used alkali-manganese dry cells. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2015. **1**(2). P. 144–150.
17. ГОСТ 3640-79. Цинк, технические условия. Москва: Госстандарт России, 1980.
18. ИТС 13-2016. Производство свинца, цинка и кадмия. Москва: Бюро НДТ, 2016.
19. Реми Г., Новоселова А. В. Курс неорганической химии. Москва: ИИЛ, 1963. Т. 1. 922 с.
20. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. Москва: Наука, 1975. 200 с.
21. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. Москва: Наука, 1974. 221 с.
22. Вознесенский, Д. Н., Воинкова, Л. В., & Финкельштейн, Д. Н. Способ получения цинка электролитическим путем. Патентное ведомство: СССР. Номер заявки: 20576. Патент SU 58170 А1, 31.10.1940.
23. Adachi S. GaAs, AlAs, and Al_xGa_{1-x}As: Material parameters for use in research and device applications. *Journal of Applied Physics*, 1985. **58**(3). P. R1–R29.
1. Ministerstvo dokhodiv i zboriv Ukrainy. Mytna statystyka. Sumarnyi obsiah importu ta ekportu okremykh pidhrup tovariv za kodamy UKTZED (8506). 2021. <http://sfs.gov.ua/ms/f11> [in Ukrainian].
2. Poliuzhyn I., Tsiupko F., Sribna A., Laruk M., & Yatchyshyn Y. Tekhnolohii utylizatsii vidpratsovanykh marhantsevo-tsynkovykh khimichnykh dzherel strumu. *Stalyi rozvytok – stan ta perspektyvy: materialy mizhnarodnoho naukovooho sympoziumu SDEV '2018, Lviv – Slavske, Ukraina*. 2018: 194–196. [in Ukrainian].
3. Sheremetev, A. N. Utilizatsiya otrabotannykh galvanicheskikh elementov pitaniya. ББК 72+ 74я431 Н34. 2017: 128. [in Russian].
4. Kromton T. Pervichnye istochniki toka. Moskva: Mir. 1986. 328. [in Russian].
5. Korovin N. V. Elektrohimičeskaya energetika. Energoatomizdat. 1991. 264. [in Russian].
6. Ferella F., De Michelis I., Beolchini F., Innocenzi V., Vegliò F. Extraction of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries by citric-sulphuric acid solution. *International Journal of Chemical Engineering*. 2010. 2010(8): 1–13.
7. Chen W., Liao C., Lin K. Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route. *Energy Procedia*. 2017. **107**: 167–174.
8. Varipaev V. N., Kudryavtseva V. N. Praktikum po prikladnoy elektrohimii: uchebnoe posobie dlya vuzov. Leningrad: Himiya. 1990. 304. [in Russian].
9. Sofie Mihailova. Hydrometallurgical treatment of spent alkaline and zinc-carbon

- batteries. *Department of Chemistry and Chemical Engineering. Chalmers University of Technology Gothenburg*. Sweden. 2015: 1–21.
10. Rafael Gudim da Silva, Cristiano Nunes da Silva e Júlio Carlos Afonso. Recovery of manganese and zinc from spent Zn-C and alkaline batteries in acidic medium. *Quim. Nova*. 2010. **33**(9): 1957–1961.
 11. Ferella F., De Michelis I., Pagnanelli F., Beolchini F., Furlani G., Navarra M., Veglio F., Toro I. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching systems. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2006. **12**: 95–104.
 12. Sverdel E. S., Mihajlichenko A. I., Jagodin G. A. Kompleksnaja pererabotka othodov suhikh gal'vanicheskikh jelementov. *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii*. 2007. **21**(9): 13–16. [in Russian].
 13. Ferella F., Michelis I., Veglio F. Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*. 2008. **183**: 805–811.
 14. Ptitsin A. N., Galkova L. I., Ledviy V. V., Skopov S. V. Sposob utilizatsii otrabotannyih himicheskikh istochnikov toka, zayavitel: OAO Elizavetinskiy opyitnyiy zavod. Patent RU 2164955 MPK C22B. 10.04.2001. [in Russian].
 15. Yeşiltepe S., Buğdayci M., Yücel O., Seşen M. K. Recycling of Alkaline Batteries via a Carbothermal Reduction Process. *Batteries*. 2019. **35**(5): 1–13.
 16. Hasegawa M., Ueyama R., Kashiwaya Y., Hirato, T. Recovery of Zinc from used alkali-manganese dry cells. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2015. **1**(2): 144–150.
 17. GOST 3640-79. Tsink tehnicheskie usloviya. Moskva: Gosstandart Rossii. 1980. [in Russian].
 18. ITS 13-2016. Proizvodstvo svintsya, tsinka i kadmiya. Moskva: Byuro NDT. 2016. [in Russian].
 19. Remi G., Novoselova A. V. Kurs neorganicheskoy himii. Moskva: IIL, 1963. Vol 1. 922. [in Russian].
 20. Zhivopistsev V. P., Selezneva E. A. Analiticheskaya himiya tsinka. Moskva: Nauka. 1975. 200. [in Russian].
 21. Lavruhina A. K., Yukina L. V. Analiticheskaya himiya margantsya. Moskva: Nauka. 1974. 221. [in Russian].
 22. Voznesenskij, D. N., Voinkova, L. V., & Finkel'shtejn, D. N. Sposob poluchenija cinka jelektroliticheskim putem. Patentnoe vedomstvo: SSSR. God publikacii: 1940. Nomer zayavki: 20576. Patent SU 58170 A1 31.10.1940. [in Russian].
 23. Adachi S. GaAs, AlAs, and Al_xGa_{1-x}As: Material parameters for use in research and device applications. *Journal of Applied Physics*. 1985. **58**(3): R1–R29.

Стаття надійшла 10.05.2021.