

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛИХ РОЗЧИНІВ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СОЛЬОВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

З. О. ЗНАК, І. П. МЕРЦАЛО, Р. Л. БУКЛІВ

Національний університет "Львівська політехніка"

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено кислий розчин сольових хімічних джерел струму, проаналізовано його якісний та кількісний склад, зроблено теоретичні розрахунки можливості відновлення дорогіших металів із визначеного складу розчину. Показано можливість і доцільність утилізації металів з використанням хімічного та електрохімічного методів.

Ключові слова: *відпрацьовані сольові хімічні джерела струму, циклічна вольтамперометрія, піки густин струмів, вилучення цинку.*

У різних галузях промисловості України масово використовують малі хімічні джерела струму (ХДС). Їх діапазон електричної потужності чималий і становить від 5 W (для мініатюрних годинникових елементів живлення) до 107 W (для акумуляторних батарей) [1, 2]. На ринки України ХДС імпортують, а також є українські підприємства, де їх виготовляють з різних комплектуючих (українських та закордонних). На їхні експлуатаційні характеристики істотно впливає термін придатності, який вказаний на упаковці. Тривале зберігання батарей супроводжується саморозрядом, що спричиняє витікання електроліту та збільшення внутрішнього об'єму. Це відбувається внаслідок корозії цинкового електрода і взаємодії активних мас додатного електрода із загусниками електроліту [3]. Відпрацьовані та протерміновані гальванічні елементи є потужним джерелом забруднення довкілля токсичними речовинами. На звалищах зовнішня частина гальванічних елементів руйнується і шкідливі речовини потрапляють у ґрунтові води та річки.

На сьогодні проблема утилізації хімічних джерел струму є надзвичайно актуальна. Першочерговим завданням для її вирішення є організація збору відпрацьованих ХДС, що вперше започаткували в Україні за ініціативи Національного університету "Львівська політехніка", державного підприємства "Аргентум" та міської ради м. Львова.

Складність перероблення і вилучення цінних металів з ХДС пов'язана з розмаїттям їх хімічних складів [3–5]. Технологія утилізації, яка впроваджена на ДП "Аргентум", потребує доопрацювання, оскільки не дає можливості домогтись повного виокремлення цінних металів та достатньо високої їх чистоти. Тому доцільно ширше дослідити стадії утилізації відпрацьованих ХДС, зокрема і завершальної – електрохімічного виділення та відокремлення металів, вивчення анодних і катодних реакцій.

Методики досліджень. Оскільки сортують відпрацьовані ХДС тільки за їх типом, то досліджували масив сольових ХДС різних виробників, які одночасно розмелювали для усереднення складу. Помелену масу ХДС просіювали. Фракцію (3 mm) помелених ХДС обробляли 20%-им розчином H_2SO_4 за співвідношення твердої фази до рідкої 1:2 впродовж 30 min за температури 20...25°C для вилуго-

вування металів, що входять до їх складу. Розчини вилуговування відстоювалися впродовж доби, а потім їх фільтрували для вилучення нерозчинного залишку.

Вміст йонів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} в отриманих розчинах визначали фотоколориметричним (фотоколориметр КФК-3) та комплексонометричним (трилонометричним) методами [6, 7]. Вплив різних компонентів на електрохімічне виділення цинку з розчинів вилуговування вивчали на модельних розчинах сульфатів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} із концентрацією $0,5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Для їх приготування використовували реактиви марки "хч" та дистильовану воду. рН досліджуваних середовищ коригували розчином натрію гідроксиду й контролювали рН-метром 673М.

Вольтамперні дослідження (циклічні, хронометричні) виконували за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1, укомплектованого комп'ютером та програматором. Досліджували у стаціонарній електрохімічній комірці об'ємом 50 cm^3 . Комірка була споряджена робочим і допоміжним платиновими електродами, що необхідно для забезпечення стабільності одержуваних результатів, а також стандартним хлоридсрібним електродом порівняння.

Під час знімання циклічних вольтамперних кривих фіксували зміну густини струму, який проходив через досліджувану систему в часі та за накладання потенціалу, згідно із законом трикутника. Поляризували від стаціонарного потенціалу спочатку в катодний, а потім анодний напрями. Межі поляризації: анодної – до $E = 2,5 \text{ V}$, катодної – $E = -2,0 \text{ V}$. Перед кожним експериментом поверхню робочого електрода зачищали і протравлювали в 1 M розчині сульфатної кислоти, промивали дистильованою водою та висушували. Катодні та анодні, а також циклічні поляризаційні криві одержували за швидкості розгортки потенціалу $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Кожен експеримент повторювали тричі. Графічно відображали результати досліджень за допомогою програм П-150 та Excel, інтерпретували – згідно з працею [8].

Результати досліджень та їх обговорення. Зважаючи на відмінність у будові і складі сольових ХДС різних виробників [1, 3], визначили склад розчинів вилуговування на вміст йонів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} вказаними вище методами. Результати аналізів такі (mass%): цинку – 20...28, заліза – 13...18, мангану – 17...24, інше – 37...50.

Електрохімічні дослідження показали, що стаціонарний потенціал платини у розчині ХДС є додатним ($E = 1,1 \text{ V}$). Це може вказувати на вплив додатків середовища органічної та неорганічної природи, які можуть потрапити у розчин під час вилуговування.

На циклічній вольтамперограмі, одержаній у досліджуваному розчині (рис. 1), виявлено два піки густин струмів катодного відновлення металів (I і II) та чотири піки анодного окиснення (III–VI). Характер піків може вказувати на катодне відновлення йонів різних металів та анодне, можливо ступеневе, окиснення металів.

Проаналізувавши методом найменших квадратів піки катодної гілки циклічної вольтамперограми, встановили, що початок відновлення спостерігається за значної перенапруги ($0,45...0,47 \text{ V}$). Процес відбувається за невеликих густин струму ($i = 0,005...0,007 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$). Тангенс кута нахилу критерію Семерано ($X_s = 0,4$) вказує на дифузійну складову в кінетичному відновленні металу на цьому проміжку потенціалів [8]. Максимум швидкості відновлення спостерігаємо за $E = 0,314 \text{ V}$. За від'ємнішого значення потенціалу помічаємо зменшення густини катодного струму, що може свідчити про утворення у прикатодній області сполуки з малою провідністю. За перенапруги $0,50...0,64 \text{ V}$ відновлюється йон, очевидно іншого металу як компоненти ХДС. Реакція відбувається також за низьких дифузійних густин струмів ($0,004...0,0048 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$). Область потенціалів реакції мала, що пов'язано, можливо, з низькою концентрацією відновлюваних йонів металу в розчині. За $E = -0,82 \text{ V}$ густина катодного струму різко зростає. Це можна

пояснити перебігом у цій області декількох паралельних нових електрохімічних реакцій.

За зворотної (анодної) поляризації виявили чотири піки максимумів густин анодних струмів, які можуть свідчити про окиснення як сполук, що потрапили у розчин під час розчинення ХДС, так і тих, які відновлені біля катода.

Визначивши із циклічних вольтамперограм максимуми густин струмів реакцій відновлення та окиснення, за з'ясованих умов здійснили електроліз одержаного кислого розчину вилуговування. Однак процес не дав змоги отримати цинк чи інші зафіксовані аналітично метали. Поряд із тим, електрохімічні дослідження "чистих" модельних розчинів сульфатів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} (вміст йонів металів в усіх випадках дорівнював $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) засвідчили протилежне. Вольтамперні циклічні криві (рис. 2), одержані за поляризації платини у модельних розчинах, показали піки відновлення йонів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} за потенціалів відповідно $-0,87$; $-0,34$ та $-0,34 \text{ V}$ та окиснення Fe^{2+} і Mn^{2+} . При цьому йони Zn^{2+} і Cu^{2+} , відновлюючись, утворюють активні мікрокатоди, про що свідчить зростання швидкості катодних реакцій.

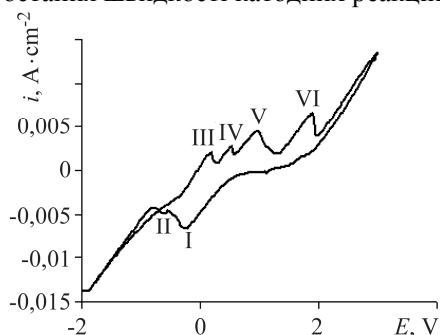


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Циклічна вольтамперограма платини у розчині відпрацьованих сольових ХДС, швидкість розгортки потенціалу $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: I–VI – піки густин струмів.

Fig. 1. Cyclic polarization curve of platinum in a solution of saline waste chemical current sources, scanning speed of potential is $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: I–VI – peaks of current density.

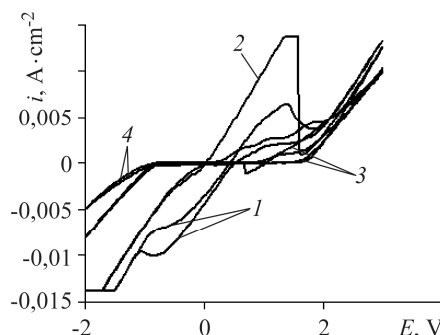


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Циклічні вольтамперограми платини у розчинах солей $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ у $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$: 1 – $Fe_2(SO_4)_3$; 2 – $CuSO_4$; 3 – $MnSO_4$; 4 – $ZnSO_4$; швидкість розгортки потенціалу $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Fig. 2. Cyclic voltamperograms of platinum in $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ saline solutions in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$: 1 – $Fe_2(SO_4)_3$; 2 – $CuSO_4$; 3 – $MnSO_4$; 4 – $ZnSO_4$; scanning speed of potential is $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Йони Fe^{2+} окиснюються на аноді за $E = 0,87 \text{ V}$ до Fe^{3+} , а переміщаючись до катода, відновлюються до Fe^{2+} і т.д. Анодно йони Mn^{2+} окиснюються до Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} , Mn^{7+} [4]. Утворений MnO_2 випадає в осад. Інші йони дифундують до катода, де можуть деполіаризувати виділення водню, а також відновлюватись до Mn^{2+} і т.д, що призводить до зменшення виходу продукту за струмом. Встановлено, що у досліджуваному розчині максимум густини анодного струму є більшим із черговим окисненням ($0,001$; $0,002$; $0,004 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, відповідно).

Одержані результати досліджень показують, що для електролітичного одержання чистого цинку із розчинів вилуговування сольових ХДС важливо встановити гранично допустимий вміст металів у розчинах. Зважаючи на те, що електрохімічне відновлення цинку із розчинів відпрацьованих сольових ХДС відбувається за дифузійного обмеження, за допомогою концепції дифузійного шару Нернста [8] зроблені попередні кількісні теоретичні розрахунки максимально можливого відновлення йонів Zn^{2+} за присутності йонів Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} з розчину.

За умови концентрації $10 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ всіх йонів потенціали систем Zn^{2+}/Zn , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Fe^{2+}/Fe , Cu^{2+}/Cu , розраховані за рівнянням $E = E_0 + (RT/2F)\ln C$, дорівнюють: $E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,76 + 0,03\cdot\lg 10^{-2} = -0,82 \text{ V}$; $E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0,77 + 0,06\cdot\lg 10^{-2} = 0,65 \text{ V}$; $E_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,44 + 0,03\cdot\lg 10^{-2} = -0,50 \text{ V}$; $E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})} = -0,03 + 0,02\cdot\lg 10^{-2} = -0,07 \text{ V}$; $E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 + 0,03\cdot\lg 10^{-2} = 0,28 \text{ V}$. Отже, під час електролізу розчину такого складу йони Fe^{3+} відновлюються першочергово до Fe^{2+} , оскільки $E = 0,65 \text{ V}$, тобто вони відновлюються раніше, ніж йони Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} . За $E = 0,28 \text{ V}$ на електроді (катоді) починає відновлюватись мідь. У цей момент концентрацію іонів Fe^{3+} , які залишились у розчині, можна розрахувати за рівнянням

$$0,28 = 0,77 + 0,06\cdot\lg C(\text{Fe}^{3+}); \lg C(\text{Fe}^{3+}) = \frac{-0,77 + 0,28}{0,06} = \frac{-0,49}{0,06} = -8,2.$$

Отже, розрахункова концентрація йонів $\text{Fe}^{3+} = 2\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. За $E = 0,28 \text{ V}$ переважна більшість іонів феруму у розчині є у вигляді йонів Fe^{2+} . За $E = -0,82 \text{ V}$ на катоді відновлюються йони Zn^{2+} . У цей момент їх концентрація дорівнює початковій $10 \text{ mmol}/\text{dm}^{-3}$. Отже, до моменту відновлення йонів Zn^{2+} відновлюються йони Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Тому для одержання чистого цинку під час перероблення сольових цинк-марганцевих батарей обов'язково треба спочатку відділити з розчину йони Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Теоретичні розрахунки показали, що максимальне відновлення йонів Zn^{2+} є тоді, коли концентрації Fe^{2+} та Cu^{2+} у розчині дорівнюють: $E = -0,82 = E_0 + (RT/2F)\ln C(\text{Cu}^{2+})$; $E = -0,82 = 0,34 + 0,03 \lg C(\text{Cu}^{2+})$; $\lg C(\text{Cu}^{2+}) = -0,82 - 0,34/0,03$; $\lg C(\text{Cu}^{2+}) = -1,16/0,03 = -1,58$; $C(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-15} \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. $E = -0,82 = E_0 + (RT/2F)\ln C(\text{Fe}^{3+})$; $E = -0,82 = 0,77 + 0,03 \lg C(\text{Fe}^{3+})$; $\lg C(\text{Fe}^{3+}) = (-0,82 - 0,77)/0,03 = -1,72 = 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Отже, теоретично максимальне виокремлення йонів Zn^{2+} від Fe^{2+} і Cu^{2+} можливе, коли концентрації Fe^{2+} і Cu^{2+} стають вкрай малими порівняно з концентрацією йонів Zn^{2+} , незалежно від тривалості електролізу.

Одержані результати теоретичних розрахунків, а також праць [9, 10], підтвердили необхідність хімічного окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} та його вилучення з розчину перед електролізом. Реакцію здійснювали за використання одержаного марганцу (IV) оксиду. Для максимальних виокремлення іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} з розчину та виходу за струмом цинку, рН розчину доводили натрію гідроксидом до 3,6. Електрохімічні дослідження одержаних розчинів засвідчили наявність на циклічній кривій двох катодних піків – відновлення йонів Cu^{2+} та Zn^{2+} , а також анодний пік – окиснення йонів Mn^{2+} (рис. 3).

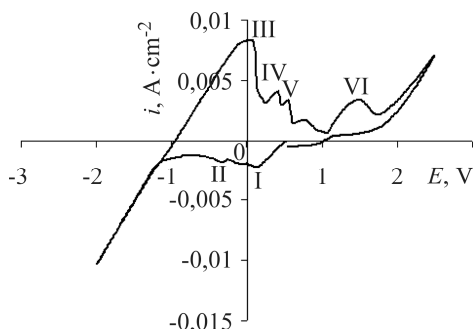


Рис. 3. Циклічна вольтамперограма платини у розчині відпрацьованих сольових ХДС після попереднього вилучення іонів феруму, швидкість розгортки потенціалу $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: I–VI – піки густин струмів.

Fig. 3. Cyclic polarization curve of platinum in solution of saline waste chemical current sources, after prior extraction of ferum ions, scanning speed of potential is $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$: I–VI – peaks of current density.

При цьому перенапряга як відновлення, так і окиснення є меншою порівняно з такою у неочищених від йонів Fe^{2+} , Fe^{3+} розчинах. Після контактного виокремлення йонів Cu^{2+} із розчину вилуговування вихід за струмом цинку сягав 90...96%.

ВИСНОВКИ

Циклічна вольтамперометрія, хроноамперометрія кислих розчинів сольових ХДС показала катодне відновлення йонів Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} за дифузійних струмів, а також анодного окиснення йонів Mn^{2+} . Встановлені потенціали та густини струмів відновлення йонів металів із кислого розчину відпрацьованих сольових ХДС та модельних розчинів. Електрохімічне відновлення йонів Zn^{2+} з розчину відпрацьованих сольових ХДС після виокремлення Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} відбувається за меншої перенапруги. Після контактного вилучення Cu^{2+} з розчину електролітичне виділення цинку є на рівні 90...96% за струмом.

РЕЗЮМЕ. Методом циклической вольтамперометрии исследовано кислый раствор солевых химических источников тока, проанализировано его качественный и количественный составы, выполнены теоретические расчеты возможности восстановления металлов с раствора определенного состава. Показана возможность утилизации металлов, используя химический и электрохимический методы.

SUMMARY. The acid solution of saline chemical current sources was investigated by the method of cyclic voltammetry, its qualitative and quantitative metallic compositions were analyzed, and theoretical calculations of the possibility of metals recovery from specified solution composition were made. The possibility of their utilization using chemical and electrochemical methods was shown.

1. *Аналіз відпрацьованих елементів живлення з метою вилучення цінних компонентів / В. Срібний, Г. Зозуля, Р. Буклів, М. Кантарович // Тези доп. XII наук.-техн. конфер. "Львівські хімічні читання-2009". – Львів, 2009. – С. Д11.*
2. *Срібний В., Зозуля Г., Буклів Р. До питання можливості утилізації відпрацьованих елементів живлення сольової та лужної природи // IV Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин". – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 326–327.*
3. *Байрачний Б. І. Технічна електрохімія. Ч. 2. Хімічні джерела струму: Підручник. – Харків: НТУ "ХП", 2003. – 174 с.*
4. *Перероблення розчинів вилуговування вторинної сировини з одержанням електролітичного цинку та цинкового порошку / Г. І. Зозуля, Р. Л. Буклів, О. І. Кунтий, В. М. Срібний, І. В. Трунов, М. В. Яковець // Тези доп. Міжнар. наук.-техн. конф. "Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій". – Харків, 2010. – С. 295–296.*
5. *Яворський В. Т., Зозуля Г. І., Буклів Р. Л. Утилізація цінних компонентів із відпрацьованих малих джерел електричного струму // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2014. – № 787. – С. 117.*
6. *Яворський В. Т., Зозуля Г. І., Буклів Р. Л. Вилучення цінних компонентів з відпрацьованих елементів // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2014. – № 553. – С. 35–37.*
7. *Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.*
8. *Плембек Дж. Электрохимические методы анализа / Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 496 с.*
9. *Дослідження катодних реакцій у розчинах вилуговування цинку з відпрацьованих ХДС / І. П. Мерцало, Р. Л. Буклів, Г. І. Зозуля, П. Р. Калиній // Тези доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології". – Дніпропетровськ, 2015. – С. 48–49.*
10. *Мерцало І., Буклів Р., Попівчак Х. Оптимізація процесу вилуговування цинку із сольових відпрацьованих джерел електричного струму // Тези доп. Міжнар. наук.-практ. конф. "Хімічна технологія та інженерія". – Львів, 2017. – С. 398–399.*

Одержано 16.08.2017