

Г.Г. Печенова, В. Ю. Тедорадзе,
В.В. Яскельчик, А.А. Черник
(Белорусский государственный технологический университет, Минск,
Беларусь)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ АКТИВНОЙ МАССЫ ОТРАБОТАННЫХ МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Аннотация. Определен качественный и количественный состав 10% NaOH и 10% H₂SO₄ с активной массой марганцево-цинковых использованных марганцево-цинковых источников тока титрованием с содержанием таких компонентов как марганец Mn, цинк Zn, алюминий Al, никель Ni и медь Cu. Разработана технология по разделению компонентов активной массы и извлечение цинка электролизом из водных растворов кислотного и щелочного выщелачивания с выходами по току от 40 до 80% в щелочном, и от 30 до 60% в кислотном водных растворах. Путем электрохимической обработки активной массы произведено уменьшение класса опасности отработанных химических источников тока, где получены поляризационные кривые данных растворов.

Введение. В настоящее время широкое распространение получил ряд мероприятий по сбору и утилизации отработанных элементов питания, поскольку входящие в их состав металлы и соединения представляют потенциальную угрозу окружающей среде и здоровью живых организмов. Кроме того на территории Республики Беларусь весьма ограниченный запас в собственных природных ресурсов. Что делает целесообразным совершенствование технологий в области переработки вторичных материалов. В данном случае источником ценного сырья служат компоненты, вышедших из строя гальванических элементов.

Таким образом, целью данной работы является выбор оптимальной технологией переработки марганцево-цинковых химических источников тока, которая позволит не только решить проблему нейтрализации их вредного воздействия, но и обеспечит эффективное извлечения ценных компонентов.

Методика исследований. Для исследования процесса регенерации марганцево-цинковых элементов, рассматривали состав разряженных марганцево-цинковых щелочных элементов. Электрохимическая регенерация марганцево-цинковых элементов проводилась в электролитах, составы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Составы исследуемых электролитов

№	Компоненты	С, г/л
Электролит получения диоксида марганца		
1	MnSO ₄	50г/л
	ZnSO ₄	27г/л
	K ₂ SO ₄	19,5г/л
	H ₂ SO ₄	10г/л
2	MnSO ₄	45,8г/л
	ZnSO ₄	27г/л
	K ₂ SO ₄	19,5г/л
	H ₂ SO ₄	12,7г/л
3	MnSO ₄	41,8г/л
	ZnSO ₄	27г/л
	K ₂ SO ₄	19,5г/л
	H ₂ SO ₄	15,33г/л
4	MnSO ₄	34,8г/л
	ZnSO ₄	27г/л
	K ₂ SO ₄	19,5г/л
	H ₂ SO ₄	17,3г/л
Электролит для электроэкстракции цинка		
5	MnSO ₄	31,265г/л
	ZnSO ₄	94г/л
	K ₂ SO ₄	19,5г/л
	H ₂ SO ₄	21г/л
6	MnSO ₄	31,07г/л
	ZnSO ₄	92,98г/л
	K ₂ SO ₄	19,5г/л
	H ₂ SO ₄	22,18г/л
7	MnSO ₄	30,8г/л
	ZnSO ₄	91,8г/л
	K ₂ SO ₄	19,5г/л
	H ₂ SO ₄	23,14г/л
8	MnSO ₄	30,42г/л
	ZnSO ₄	90,8г/л
	K ₂ SO ₄	19,5г/л
	H ₂ SO ₄	26,2г/л
9	MnSO ₄	29,9г/л
	ZnSO ₄	87,9г/л
	K ₂ SO ₄	19,5г/л
	H ₂ SO ₄	30,13г/л
10	MnSO ₄	29,4г/л
	ZnSO ₄	85,3г/л
	K ₂ SO ₄	19,5г/л
	H ₂ SO ₄	34,5г/л

Для приготовления электролитов в стеклянный термостойкий стакан при температуре 18-25°С заливаем необходимое количество

дистиллированной воды, после чего добавляем 58 г серной кислоты (плотностью $\rho=1,86 \text{ г/см}^3$), анодную и катодную массу вместе размельчаем в ступке, после добавляем приготовленный раствор серной кислоты, содержимое ступки переливаем в стакан. Затем электролит охлаждаем до комнатной температуры. Последней стадией будет фильтрацией электролита на фильтрационной установке состоящей из воронки Бюхнера и колбы Бунзена. Нерастворимый осадок, осаждался на фильтровальной бумаге. Для приготовления рабочего раствора использовал серную кислоту марки хч и разряженные марганцево-цинковые щелочных элементов.

Исследование кинетики анодного и катодного процессов на свинцовых и стальных образцах в исследуемых электролитах проводили потонциодинамическим методом с использованием потенциостата-гальваностата Autolab 302N при различных температурах. Электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод (рисунок 3).

Схема экспериментальной установки для снятия анодных и катодных потонциодинамических кривых представлена на рисунке 1.

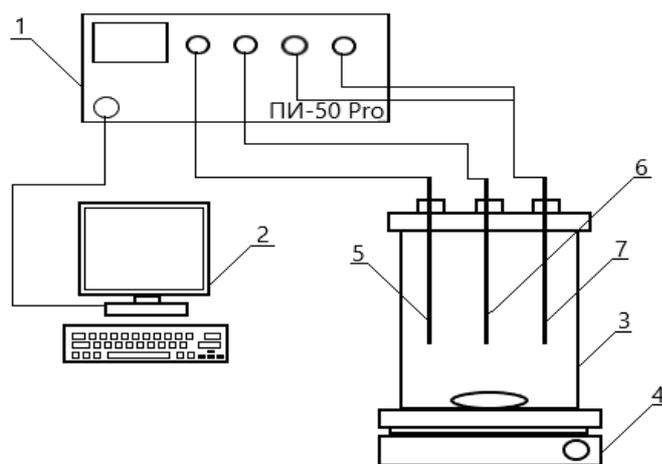


Рисунок 1. – Схема экспериментальной установки: 1 – потенциостат ПИ-50 Pro; 2 – компьютер; 3 – электролизер; 4 – нагревательный прибор; 5 – катод; 6 – электрод сравнения; 7 – исследуемый электрод (анод)

При производстве цинк-марганцевых источников тока отрицательный электрод изготавливают из цинка марки Ц0, Ц1, (массовая доля цинка 99,94% и выше). Цинк содержит небольшое количество свинца, галлия или кадмия (десятые или сотые доли процента), которые являются ингибиторами коррозии цинка.

Отработанную активную массу растворяли в 250 мл воды и фильтровали на фильтровальной установке состоящей из воронки

Бюхнера и колбы Бунзена на фильтровальной бумаге. Осадок подвергли сушке (рисунок 2).



Рисунок 2. Мараганцево-цинковая смесь после фильтрования

При приготовлении цинкатного электролита с содержанием щелочи 100г/л столкнулись с проблемой низкой концентрации цинка и неполного растворения всего анода, даже при температуре 90-95°C и интенсивном перемешивании.

Из такого рода раствора невозможно было достичь высоких скоростей электроосаждения. Максимальная плотность тока для получения цинкового покрытия составила 1 А/дм², при этом выход по току составила 56%.

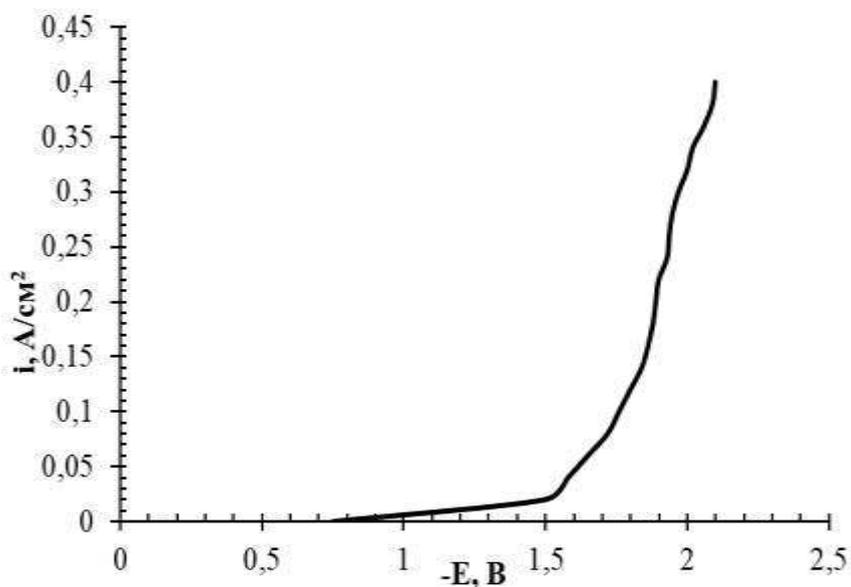


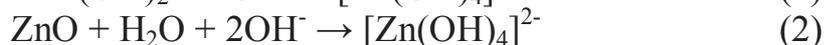
Рисунок 3. – Поляризационная кривая получения цинка из цинкатного электролита

Из раствора №1 в диффузионном режиме получали порошки при плотности тока 1 А/дм² и выходе по току 56,6. На рисунке 4 представлен полученный из раствора №1 порошок цинка.



Рисунок 4. – Порошок цинка, полученный из щелочного электролита

Получение порошка цинка, вели с поддержанием температуры ($T=50^{\circ}\text{C}$). В качестве анода использовали нержавеющую сталь, катодом служил фальгированный диэлектрик из меди. Однако приготовленный таким образом электролит ограничивался диффузией ионов к поверхности разряжающегося катода. Для снижения этого эффекта требовалось повышение концентрации комплексов цинка в электролите (уравнения 1–3).



В результате проведения электролиза высвобождались дополнительные OH^- ионы, которые способствовали растворению имеющегося осадка в растворе.



Но даже при таком способе все равно не смогли достичь высокой концентрации цинка и полного растворения анода т.к. остался осадок.

Поскольку в электролите №2 не получилось достигнуть необходимой концентрации по ионам цинка при стандартных условиях, то активную массу двух марганцево-цинковых элементов (33,274 г) растворяли в растворе щелочи с концентрацией 600г/л при температуре $90-95^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании. Однако возникла дополнительная проблема, связанная с фильтрацией полученного щелочного электролита, поскольку протекала реакция деструкция целлюлозы бумажного фильтра. В связи с этим разделение жидкой и осевшей твердой фракций осуществляли с помощью декантации. После этого, используя центрифуги, удалили частицы более мелкой фракции.

Использование таких высоких температур и высоких концентраций щелочи снижало эффективность регенерации и увеличивало материальные и энергетические расходы.

Полученный таким образом раствор титровали. Концентрация в пересчете на чистый цинк составила 28,2г/л. Мерной пипеткой отмеряли пробу раствора объемом 1мл и добавляли к ней 50 мл воды и 15 мл амиачного буфера. Титрование проводилось раствором трилона Б с помощью установки автоматического титрования.

$$a = V_{\text{Тр.Б}} \cdot N_{\text{Тр.Б}} \cdot 32,69 / V_{\text{Пробы}} = 8,63 \cdot 0,1 \cdot 32,69 / 1 = 28,2 \text{ г/л}$$

После приготовления раствора и определения содержания цинка в нем проводили процесс электроэкстракции цинка, чтобы в последующем растворить новую порцию активной массы марганцецинкового элемента. Электролиз вели в области предельных плотностей тока ($1,5 \text{ А/дм}^2$) или при постоянном напряжении 2,5В.

Ввиду высокой концентрации щелочи в цинкатном растворе было решено отказаться от использования данного электролита, т.к. это влекло за собой повышение материальных затрат и экологической нагрузки на окружающую среду. Другим недостатком щелочного электролита отсутствие возможности электроосаждения диоксида марганца. Поэтому рационально было бы использовать электролит на основе серной кислоты.

Получение ЭДМ-2 из сернокислых растворов. Электролит на основе серной кислоты готовили следующим образом: в стеклянный термостойкий стакан при температуре 18-25°C заливали небольшое количество (200 мл) дистиллированной воды, после чего добавляли 70 г серной кислоты (плотностью $\rho = 1,86 \text{ г/см}^3$) и доводили дистиллированной водой до объема 1 л.; анодную и катодную массу измельчали в ступке, а затем добавляли в приготовленный раствор серной кислоты. После чего электролит охлаждали до комнатной температуры и фильтровали с использованием воронки Бюхнера, фильтровальной бумаги и колбы Бунзена. На фильтровальной бумаге задерживались нерастворимые вещества. Для более детального анализа приготовили серию различных по составу растворов, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Составы сернокислых электролитов

	Состав электролита	Режим электроосаждения	Характеристика
Электроосаждение диоксида марганца			
1	MnSO ₄ -50г/л ZnSO ₄ -27г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -10г/л /л	$i = 0,75\text{A}/\text{дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb 95°C, t=1 час	$V_{T_1}=0,567$ $V_{T_2}=0,489$ $V_{T_{zn}}=0$
2	MnSO ₄ -45,8г/л ZnSO ₄ -27г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -12,7г/л	$i = 0,85\text{A}/\text{дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb 95°C, t=1 час	$V_{T_1}=0,478$ $V_{T_2}=0,523$ $V_{T_{zn}}=0$
3	MnSO ₄ -41,8г/л ZnSO ₄ -27г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -15,33г/л	$i = 0,65\text{A}/\text{дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=95°C, t=1 час	$V_{T_1}=0,518$ $V_{T_2}=0,454$ $V_{T_{zn}}=0$
4	MnSO ₄ -34,8г/л ZnSO ₄ -27г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -20,16г/л	$i = 0,55\text{A}/\text{дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=95°C, t=1 час	$V_{T_1}=0,421$ $V_{T_2}=0,395$ $V_{T_{zn}}=0$
Электроосаждение цинка			
5	MnSO ₄ -31,265г/л ZnSO ₄ -94,08г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -21г/л	$i = 5\text{A}/\text{дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	$V_{T_1}=0,46$ $V_{T_2}=0,43$ $V_{T_{mnl}}=0,37$ $V_{T_{mn2}}=0,24$
6	MnSO ₄ -31,07г/л ZnSO ₄ -92,98г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -22,18г/л	$i = 7 /\text{дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	$V_{T_1}=0,49$ $V_{T_2}=0,42$ $V_{T_{mnl}}=0,19$ $V_{T_{mnl}}=0,25$
7	MnSO ₄ -30,8г/л ZnSO ₄ -91,88г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -23,14г/л	$i = 10\text{A}/\text{дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	$V_{T_1}=0,58$ $V_{T_2}=0,512$ $V_{T_{mnl}}=0,27$ $V_{T_{mnl}}=0,19$
8	MnSO ₄ -30,42г/л ZnSO ₄ -90,8г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -26,2г/л	$i = 14 /\text{дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	$V_{T_1}=0,65$ $V_{T_2}=0,59$ $V_{T_{mnl}}=0,24$ $V_{T_{mnl}}=0,16$
9	MnSO ₄ -29,96г/л ZnSO ₄ -87,88г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -30,13г/л	$i = 17\text{A}/\text{дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	$V_{T_1}=0,637$ $V_{T_2}=0,688$ $V_{T_{mnl}}=0,13$ $V_{T_{mnl}}=0,18$
10	MnSO ₄ -29,4г/л ZnSO ₄ -85,3г/л K ₂ SO ₄ -19,5г/л H ₂ SO ₄ -34,5г/л	$i = 20\text{A}/\text{дм}^2$ Катод – Cu Анод – Pb T=25°C, t=0,5 час	$V_{T_1}=0,612$ $V_{T_2}=0,645$ $V_{T_{mnl}}=0,16$ $V_{T_{mnl}}=0,11$

Из электролитов таблицы 2 стало возможно электроосаждение диоксида марганца γ -модификации (рисунок 5). Электролиз проводи-

ли при повышенной температуре – 95°C и низких плотностях тока, характерных для электроосаждения ЭДМ-2. Полученный диоксид марганца в основном представлял собой марку ЭДМ-2. Диоксид марганца γ -модификации отличается наличием блеска, в отличие от ЭДМ-1. В ходе электроосаждения необходимо было восполнять испарившуюся воду, чтобы поддерживать постоянный объем и состав электролита. Из-за высокой температуры и наличия серной кислоты цинк не осаждался на медных катодах и его выход по току приближался к нулю.



Рисунок 5. – Полученный диоксид марганца γ - модификации

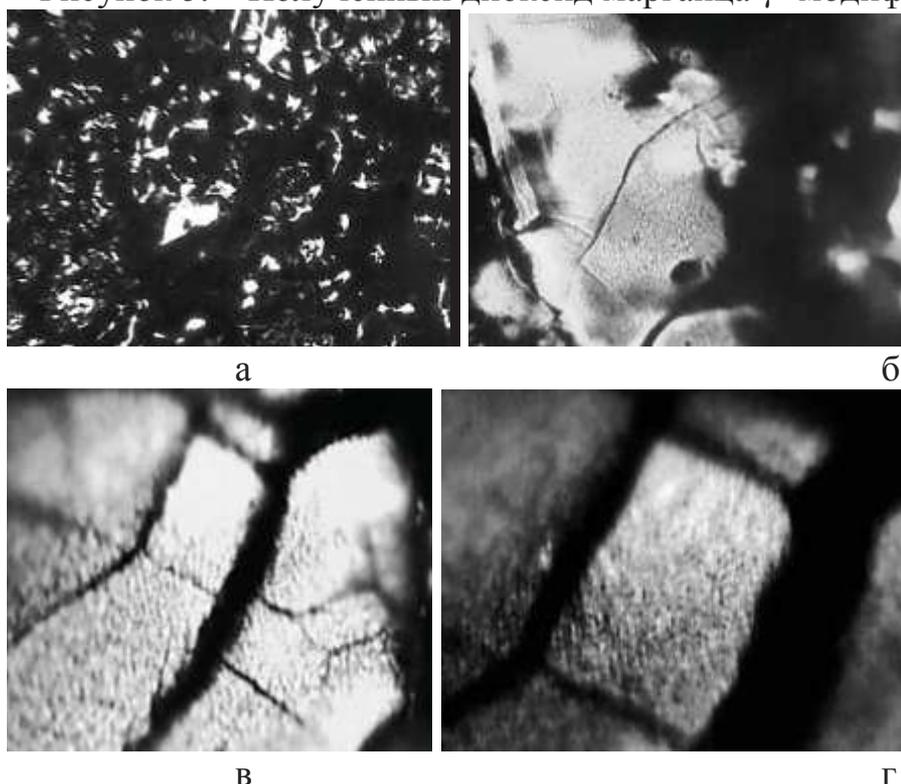


Рисунок 6. – микрофотографии диоксида марганца при увеличении: а – 100х, б – 400х, в – 1000х, г – 2000х

Диоксид марганца представленный на рисунке 6 по визуальному осмотру соответствует модификации ЭДМ-2.

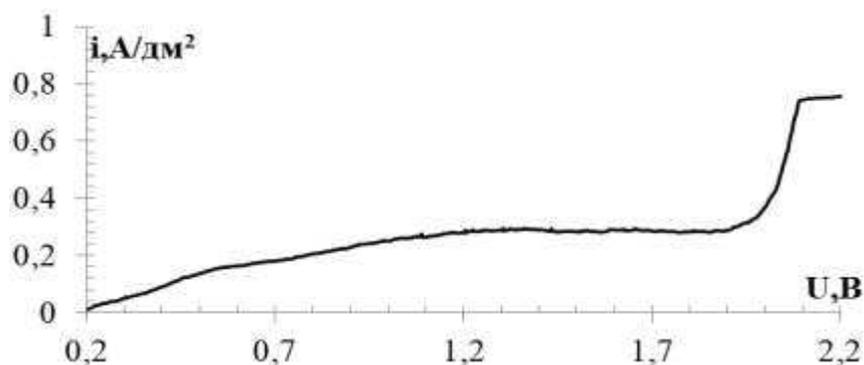


Рисунок 7. – Поляризационная кривая получения диоксида марганца в горячем растворе

На рисунке 7 до 2В происходило окисление Pb до диоксида свинца, положительнее двух вольт потенциал достиг начала электроосаждения диоксида марганца и с течением времени на поверхности формировался только диоксид марганца. Вероятнее всего при плотности тока $0,75\text{А/дм}^2$ достигается наибольший выход по току.

Совместное извлечение цинка и ЭДМ-1 из сернокислых растворов. Для электроосаждения цинка проводили электролиз в растворе обогащенном цинком, для этого извлекали только анодную массу из марганцево-цинковых элементов и растворяли в имеющемся растворе с частично извлеченным марганцем. Проводили электролиз при комнатной температуре с различными плотностями тока от 5 до 20 А/дм², анодом выступал Pb, а катодом Cu.

При плотности 20А/дм^2 происходило дендритообразование.

Наилучшие результаты были получены при плотности тока 17А/дм^2 . Средний выход по току составил 66,2% и был получен хороший блестящий осадок.

Вместе с цинком на аноде осаждался так же диоксид марганца, но он имел низкие выходы по току и при плотности 17А/дм^2 его плотность тока составила 15,5%.

Равновесный потенциал установился в районе -0,5В, при повышении поляризации начиналось выделение H_2 , а при достижении потенциала выделения цинка, начало протекать совместное выделение водорода и цинка. Пик на поляризационной кривой (рисунок 8) при потенциале -1,15В может быть связан с адсорбционно-десорбционными процессами ПАВ, которые добавлялись в активные массы химических источников тока. Этот пик соответствует плотности тока $i=17\text{А/дм}^2$. До этой плотности тока мог осаждаться блестящее покрытие. При дальнейшем увеличении потенциала (отрицательнее -1,3 В) вероятнее всего осаждался порошкообразный цинк с дендритами и подгарами.

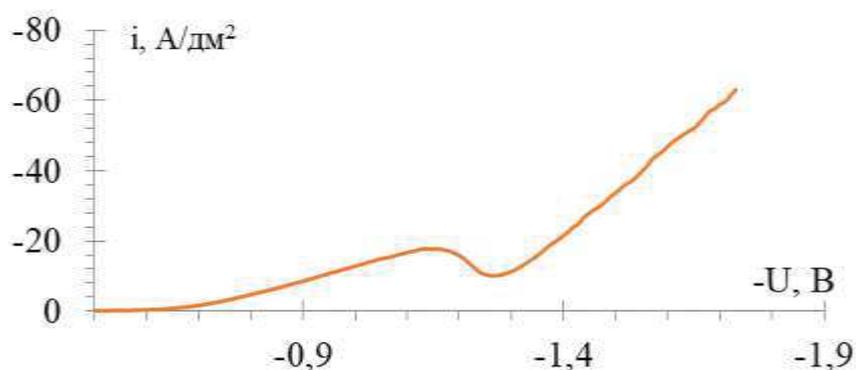


Рисунок 8. – Поляризационная кривая

Заключение. Проведён анализ научно-технической и патентной литературы, затрагивающей переработку марганцево-цинковых химических источников тока. Был определен состав марганцево-цинковых щелочных химических источников тока.

Скорость электрохимического осаждения зависит от предельных плотностей тока и концентраций основных компонентов. Для получения диоксида марганца с развитой удельной поверхностью разработан электролит составом MnSO_4 – 50 г/л, ZnSO_4 – 27 г/л, K_2SO_4 – 19,5 г/л, H_2SO_4 – 10 г/л. В таком электролите проводили электроосаждение цинка при плотности тока $0,75 \text{ A/dm}^2$ и температуре 95°C были получены блестящие покрытия, что по визуальному осмотру соответствует γ -модификации диоксида марганца. Выход по току составил 52,8%

Для интенсификации процесса электроэкстракции цинка разработан электролит составом MnSO_4 – 30 г/л, ZnSO_4 – 95 г/л, K_2SO_4 – 19,5 г/л, H_2SO_4 – 21 г/л. В таком электролите проводили извлечение цинка при плотности тока 17 A/dm^2 , были получены блестящие покрытия цинка. Выход по току составил 66,2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические источники тока: Справочник / под редакцией Н. В. Коровина и А. М. Скундина. - М.: Издательство МЭИ, 2003. – 740 с.
2. Акалиновые батарейки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://xn--80aabsug3boo.xn--p1ai/elementpitaniya/83-alkalinovyebatareyki.html>. – Дата доступа: 23.09.2019.