

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОРОШКА ЦИНКА И ДИОКСИДА МАРГАНЦА В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Г.Г. Печенова, А.А. Черник

Кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, г. Минск, Республика Беларусь, 220006

E-mail: gulnara.pech@gmail.com, alexachernik@gmail.com

В работе изложены результаты исследования электрохимического способа одновременного извлечения порошка цинка на катоде и диоксида марганца, в виде ЭДМ-2, на аноде, путем растворения отработанной активной массы марганцево-цинковых химических источников тока в растворе 10 % серной кислоты. Данный технологический процесс позволит одновременно получать готовые продукты, которые будут вторично использоваться в производстве первичных марганцево-цинковых химических источников тока. Преимуществом этого способа является получение диоксида марганца марки ЭДМ-2 и порошка цинка высокого качества. Электролиз растворов серной 10 % кислоты проводился при плотности тока 20 А/дм² в течении двух часов с интенсивным перемешиванием. В ходе процесса электролиза в сернокислом с щелочной (1) и солевой (2) активной массой электролите контролировалась концентрация ионов цинка Zn^{2+} и выход по току цинка. Так же были получены зависимости концентрации, выхода по току и удельные затраты электроэнергии от времени электролиза, и выхода по току от концентрации, которые показали, что с увеличением времени электролиза выход по току порошка цинка снижается от 27% до 5%, так как уменьшается концентрация ионов цинка Zn^{2+} от 20,7 до 18 г/дм³, но при этом возрастают удельные затраты электроэнергии от времени электролиза. Рассмотрены размеры зерен диоксида марганца и порошка цинка на электронном микроскопе, данные которые показали, что полученный диоксид марганца имеет размер зерен 6-7 мкм, что соответствует ЭДМ-2, а порошок цинка имеет размер 20-30 мкм, и обладает высокими антикоррозионными свойствами.

Ключевые слова: марганцево-цинковые источники тока, электрохимическое извлечение цинка из водных растворов, цинк, марганец, ЭДМ-2

ELECTROCHEMICAL EXTRACTION OF ZINC POWDER AND MANGANESE DIOXIDE IN SULFURIC ACID LEACHING ELECTROLYTE

G.G. Pechenova, A.A. Chernik

Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Materials of Electronic Engineering, Belarusian State Technological University, 13a Sverdlova St., Minsk, Republic of Belarus, 220006

E-mail: gulnara.pech@gmail.com, alexachernik@gmail.com

The paper presents the results of research of electrochemical method of simultaneous extraction of zinc powder at the cathode and manganese dioxide, in the form of EDM-2, at the anode, by dissolving the spent active mass of manganese-zinc chemical current sources in a solution of 10 % sulfuric acid. This technological process will allow simultaneously obtaining finished products, which will be reused in the production of primary manganese-zinc chemical current sources. The advantage of this method is obtaining manganese dioxide of EDM-2 grade and zinc powder of high quality. Electrolysis of sulfuric 10 % acid solutions was carried out at current density of 20 A/dm² for two hours with intensive stirring. In the process of electrolysis in sulfuric acid with alkaline (1) and salt (2) active mass electrolyte the concentration of zinc ions Zn^{2+} and zinc current yield were controlled. The dependences of concentration, current yield and specific energy consumption on

electrolysis time and current yield on concentration were also obtained, which showed that with increasing electrolysis time the current yield of zinc powder decreases from 27% to 5%, as the concentration of Zn^{2+} zinc ions decreases from 20.7 to 18 g/dm³, but the specific energy consumption on electrolysis time increases. Grain sizes of manganese dioxide and zinc powder on electron microscope have been considered. The data showed that the obtained manganese dioxide has a grain size of 6-7 microns, which corresponds to EDM-2, and zinc powder has a grain size of 20-30 microns and has high anticorrosive properties.

Keywords: manganese-zinc current sources, electrochemical extraction of zinc from aqueous solutions, zinc, manganese, EDM-2

Для цитирования:

Печенова Г.Г., Черник А.А. Электрохимическое извлечение порошка цинка и диоксида марганца в сернокислом электролите выщелачивания. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 3–8. DOI: 10.6060/rcj.2024683.1.

For citation:

Pechenova G.G., Chernik A.A. Electrochemical extraction of zinc powder and manganese dioxide in sulfuric acid leaching electrolyte. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 3–8. DOI: 10.6060/rcj.2024683.1.

ВВЕДЕНИЕ

Сбор и утилизация отработанных ХИТ являются эффективными мероприятиями по уменьшению техногенного воздействия на окружающую среду. Компоненты ХИТ после разделения и переработки являются ценными коммерческими продуктами.

Процесс утилизации представляет собой последовательность сложных многостадийных превращений с выделением чистых компонентов. Наиболее перспективным способом переработки марганцево-цинковых (МЦ) ХИТ является гидрометаллургический способ с применением электрохимических процессов для извлечения цинка и диоксида марганца.

Последовательность стадий включает в себя измельчение с сепарацией металлической составляющей с последовательной обработкой активной массы растворами кислот или щелочей для перевода соединений в растворимую форму. Далее – электрохимическая стадия с извлечением цинка и диоксида марганца [3].

Способ утилизации отработанных источников тока марганцево-цинковой системы включает следующие стадии: извлечение составляющих ХИТ в отдельные товарные продукты, измельчение исходных материалов, обжиг измельченного сырья, магнитную сепарацию, кислотное выщелачивание и последующий электролиз с осаждением металлического цинка на катоде, а электролитического диоксида марганца на аноде. Магнитную сепарацию измельченных ХИТ проводят перед обжигом с извлечением железного скрапа, обожжен-

ный материал классифицируют с отделением металлического цинка, отмытый огарок выщелачивают обратным электролитом при pH не более 3, температуре 30–60 °С с отделением твердого осадка оксидов марганца, а оставшийся раствор, содержащий сульфаты марганца и цинка, подвергают электролизу [1].

Данный способ является очень сложным и энергозатратным, поэтому возникает проблема в переработке МЦ ХИТ. Целью данной работы является разработка технологии переработки МЦ ХИТ, с последующим электрохимическим извлечением порошка цинка на катоде и ЭДМ-2 на аноде в кислом электролите выщелачивания.

Целью данной работы является исследование процесса выщелачивания и электрохимического извлечения цинка и диоксида марганца из отработанных марганцево-цинковых ХИТ для определения наиболее выгодного способа утилизации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроэкстракцию проводили на основе двух электролитов (10% H_2SO_4 сол.эл., 10% H_2SO_4 щел.эл.). Перед началом опыта электролиты были проанализированы на содержание цинка, и марганца. Анализ проводился по следующей методике. Отбирается аликвота анализируемого электролита 1 мл., к ней добавляется 50 мл дистиллированной воды и 10 мл аммиачного буфера. После добавляется индикатор хром темно-синий. Затем раствор титруется трилоном Б до изменения окраски с розовой на синюю. Записывается объем титранта и производится расчет на содержание цинка по формуле:

$$C_{Zn} = \frac{V_{т.Б} \cdot C_{т.Б}}{V_{р-ра}} \cdot 32,69 \quad (1)$$

где $V_{т.Б}$ – объем трилона Б пошедшего на титрование, мл; $C_{т.Б}$ – концентрация трилона Б, г/л; $V_{р-ра}$ – объем аликвоты, мл.

Анализ на содержание марганца проводился по следующей методике. Анализируемый раствор в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 20 мл раствора в коническую колбу вместимостью 600–700 мл, добавляют 400 мл горячей дистиллированной воды, нагревают до кипения. Горячий раствор нейтрализуют оксидом цинка, добавляя небольшой избыток его (раствор при взбалтывании получается мутно-белым; при отстаивании на дне колбы ZnO собирается в виде белого пятна диаметром не более 1–2 см. Большой избыток ZnO вреден – он замедляет коагуляцию осадка MnO_2). Содержимое колбы тщательно перемешивают и вновь доводят до кипения. Горячий раствор быстро титруют перманганатом калия до появления устойчивой в течение 50 с розовой окраски раствора. Образовавшийся осадок MnO_2 собирается на дне колбы в виде темно-бурых хлопьев. При хорошей коагуляции он практически не мешает определению точки эквивалентности. При титровании первой пробы определяют ориентировочный объем $KMnO_4$, пошедший на титрование. При титровании последующих проб $KMnO_4$ быстро добавляют к почти кипящему раствору, но на 0,5 мл меньше объема, полученного при титровании первой пробы. Дотитрование перманганатом калия проводят по каплям.

Массу марганца (II) в анализируемом растворе (г) вычисляется по формуле:

$$m_{Mn} = \frac{C\left(\frac{1}{3}KMnO_4\right)V(KMnO_4)}{1000} M\left(\frac{1}{2}Mn\right) \frac{V_K}{V_P} \quad (2)$$

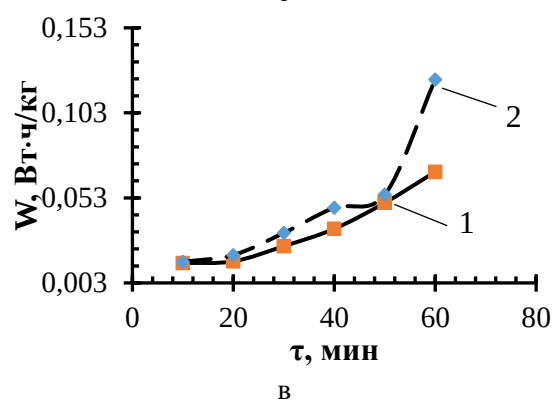
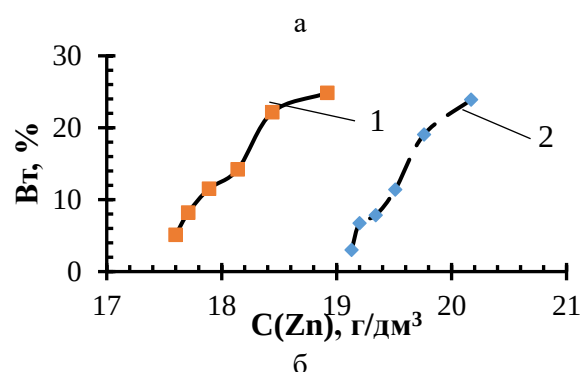
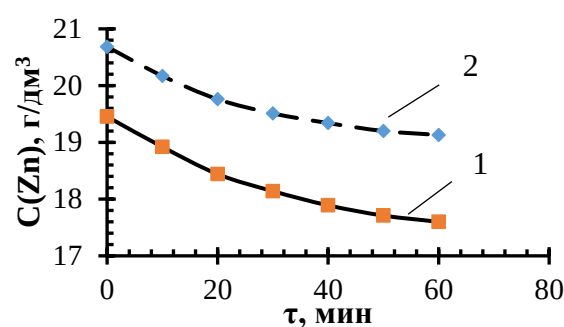
где $C\left(\frac{1}{3}KMnO_4\right)$ – концентрация перманганата калия, г/мл; $V(KMnO_4)$ – объем перманганата калия пошедший на титрование, мл; $M\left(\frac{1}{2}Mn\right)$ – молярная масса марганца; V_K – объем колбы, мл; V_P – объем пробы, мл.

Электроэкстракцию по извлечению порошка цинка на катоде и электролитического диоксида марганца (ЭДМ) на аноде проводили на основе двух электролитов (10% H_2SO_4 сол.эл., 10% H_2SO_4 щел.эл.). Для этого катодом была выбрана алюминиевая пластинка, на которую осаждался цинк, а анодом – свинец, на него осаждался ЭДМ. Параметры электролиза представлены в табл. 1.

Для электролиза была выбрана алюминиевая пластинка, на которую осаждался цинк, а анодом – свинец, на него осаждался ЭДМ. Параметры электролиза представлены в табл. 1.

Таблица 1
Параметры проводимого электролиза осаждения цинка и ЭДМ

Условия электролиза	Электролиты	Параметры электролиза
Стандартный электролиз	10% H_2SO_4 сол.эл.	$\tau=1$ час $i=20$ А/дм ² $T=20$ °С
Стандартный электролиз	10% H_2SO_4 щел.эл.	$\tau=1$ час $i=20$ А/дм ² $T=20$ °С



1 – H_2SO_4 , щел.эл.; 2 – H_2SO_4 , сол.эл.

Рис. 1. Графические зависимости, построенные по результатам опытных данных: а) зависимость концентрации от времени электролиза; б) зависимость выхода по току цинка от концентрации; в) зависимость удельных затрат электроэнергии от времени электролиза

По окончании электролиза на дне электролизера находилось небольшое количество ЭДМ. Для того чтобы собрать ЭДМ электролиты были отфильтрованы. Полученный ЭДМ был высушен и рассмотрен на электронном микроскопе. На катоде образовался цинк, который легко счищается. Электролиты были проанализированы на содержание цинка после электролиза.

После проведения были сделаны необходимые расчеты и построены графические зависимости, представленные в разделе 3.

Так как в ходе электролиза порошки цинка и ЭДМ могли смешаться, на дне электролизера находилась перегородка. По окончании процесса порошки были собраны, высушены и рассмотрены на электронном микроскопе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты совместной электроэкстракции порошка цинка и марганца представлены в виде графических зависимостей на рис. 1.

Установлено, что из электролитов на основе 10 % H_2SO_4 можно одновременно проводить осаждение порошка цинка на катоде и диоксида марганца на аноде. Концентрация цинка снижается со временем от 20,7 – 19,5 до 19,4 – 18 г/дм³, уменьшая выход по току с 17,5 – 25 до 19,1 – 21% и увеличивая удельные затраты электроэнергии. Эксперименты показали, что при ведении электролиза при плотности тока 20 А/дм² полученный диоксид марганца имеет размер зерна 6–7 мкм, что характерно для ЭДМ-2, который в дальнейшем можно повторно использовать для производства МЦ ХИТ, размер порошка цинка составляет 20–30 мкм, который обладает антикоррозионными свойствами (рис. 2).

ВЫВОДЫ

Таким образом, комплексом электрохимических методов исследования установлено, что из электролитов выщелачивания можно извлекать

цинк в виде порошка цинка, а марганец в виде диоксида марганца.

Согласно результатам эксперимента из электролитов на основе 10% H_2SO_4 можно одновременно проводить осаждение порошка цинка на катоде и диоксида марганца на аноде. Эксперименты показали, размер зерна и свойства диоксида марганца и порошка цинка зависит от плотности тока и времени.

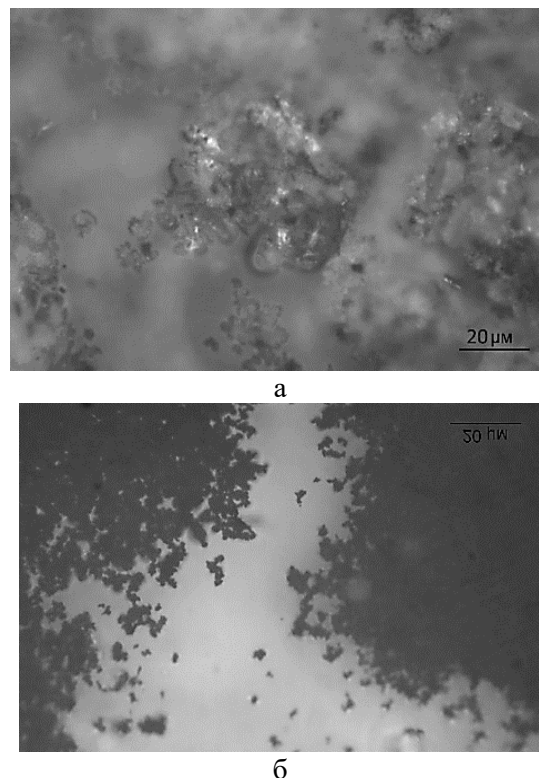


Рис. 2. Фотография MnO_2 полученного при электроэкстракции из H_2SO_4 , щел.эл и H_2SO_4 , сол.эл

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова Н.П. Химические источники тока. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н.П. Иванова, И.М. Жарский, В. В. Жилинский. – Минск: БГТУ, 2010. – 218 с.
2. Способ утилизации отработанных химических источников тока: пат. 2164955 Российская Федерация, МПК C22B 7/00, C22B 19/00, C22B 47/00 / А. Н. Птицын, Л. И. Галкова, В. В. Ледвий, С. В. Скопов; заявитель ОАО

REFERENCES

1. Ivanova, N.P. Chemical current sources. Laboratory workshop: educational method. manual for students of specialty 1-48 01 04 “Technology of electrochemical production” / N.P. Ivanova, I.M. Zharsky, V.V. Zhilinsky. – Minsk: BSTU, 2010. – 218 p.
2. Method for recycling waste chemical power sources: Pat. 2164955 Russian Federation, IPC C22B 7/00, C22B 19/00, C22B 47/00 / A. N. Ptitsyn, L. I. Galkova, V. V. Ledviy, S. V. Skopov; applicant JSC Elizavetinsky Experimental Plant – No. 99115669/02; application 07/14/19; publ. 04/10/20 // Federal Service for Intellectual Property. – 2020. – N 11.

- «Елизаветинский опытный завод» – № 99115669/02; заявл. 14.07.19; опубл. 10.04.20 // Федеральная служба по интеллектуальной собственности. – 2020. – № 11.
3. Способ утилизации использованных химических источников тока марганцево-цинковой системы: пат. 2734205 Российская Федерация, МПК C22B 7/00, B09B 3/00, C22B 19/30, C22B 3/08, C22B 47/00 / П. А. Зимовец; заявитель Зимовец П. А. – № 2020114846; заявл. 27.04.20; опубл. 13.10.20 // Федеральная служба по интеллектуальной собственности. – 2020. – № 29.
 4. Способ утилизации отработавших источников тока, содержащих цинк и марганец: пат. 2723168 Российская Федерация, МПК C22B 7/00, B09B 3/00, C22B 19/38, C22B 47/00 / А. А. Климов; заявитель Климов А. А. № 2020103762; заявл. 29.01.20; опубл. 09.06.20 // Федеральная служба по интеллектуальной собственности. – 2020. – № 16.
 5. Горбунова В.В., Зайцев В.А. Сбор и переработка отработанных химических источников тока. Химическая технология. 2005. № 9. С. 33–41.
 6. Высокская Р.В. Возможности минимизации негативного воздействия полигонов твердых бытовых отходов на окружающую среду в условиях Среднего Урала: автореф. дис. канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Ин-т минерал., геохимии и кристаллохимии редких элементов. – М., 2006. – 25 с.
 7. Вайсман Я.И., Глушанкова И.С. Условия образования и очистка фильтрационных вод полигонов захоронения твердых бытовых отходов. – Пермь, 2003. – 168 с.
 8. Critical review of the literature regarding disposal of household batteries. Final report. Rep. CalRecovery, Inc., Concord, California, 2007. – 184 p.
 9. Karnchanawong S., Limpiteprakan P. Waste Management. 2009. V. 29. N 2. P. 550–558.
 10. Agourakis D.C., Camargo I.M.C., Cotrim M.B. Quimica Nova. 2006. V. 29. № 5. P. 960–964.
 11. Мартынов М.М. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 123–125. DOI: 10.6060/2012.01.01.
 12. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Братков И.В., Ершова Т.В., Донцов М.Г. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 151–158. DOI: 10.6060/20236607.6841j.
 13. Ashtari P., Pourghahramani P. Journal of the Institution of Engineers (India): Series D. 2015. 96(2). P. 179–187. DOI: 10.1007/s40033-015-0068-6.
 14. Biswas R. K., Habib M. A., Karmakar A. K., Tanzin S. Waste Management. 2016. 51. P. 149–156. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.09.041.
 15. Печенова Г.Г., Черник А.А. «Известия Национальной Академии Наук Беларуси». Сер. хим. наук. 2022. Т. 58. № 2. С. 216–223.
 16. Печенова Г.Г., Черник А.А., Каврус И.В. Электрохимическое извлечение цинка из щелочного электролита выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока / Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2021. – 251 с.
 17. Иванова О.Н., Тарасова О.Г., Самарцева А.Г., Малюта О.В., Таланцев В.И. Синергия наук. 2018. № 20. С. 343–349.
 18. Кабанова Т.С., Зайцев В.А., Ягодин Г.А. Экология и промышленность России. 2010. Февраль. С. 47–49.
 19. Almeida M.F., Xará S.M., Delgado J.N., Costa C.A. Waste Management. 2009. V. 29. N 1. P. 342–349.
 3. Method of recycling used chemical current sources of the manganese-zinc system: Pat. 2734205 Russian Federation, IPC C22B 7/00, B09B 3/00, C22B 19/30, C22B 3/08, C22B 47/00 / P. A. Zimovets; applicant Zimovets P.A. – N 2020114846; application 04/27/20; publ. 13.10.20 // Federal Service for Intellectual Property. – 2020. – N 29.
 4. Method for recycling spent power sources containing zinc and manganese: Pat. 2723168 Russian Federation, IPC C22B 7/00, B09B 3/00 C22B 19/38, C22B 47/00 / A. A. Klimov; applicant A. A. Klimov – No. 2020103762; application 01/29/20; publ. 06/09/20 // Federal Service for Intellectual Property. – 2020. – N 16.
 5. Gorbunova V.V., Zaitsev V.A. Collection and recycling of waste chemical power sources. Chemical Technology. – 2005. – N 9. – P. 33–41.
 6. Vysokinskaya R.V. Possibilities of minimizing the negative impact of solid waste landfills on the environment in the conditions of the Middle Urals: abstract of thesis. dis. Ph.D. geol.-mineral.Sciences: 25.00.36 / Institute of Mineral, Geochemistry and Crystal Chemistry of Rare Elements. – M., 2006. – 25 p.
 7. Vaisman Ya.I., Glushankova I.S. Conditions for the formation and purification of filtration water from solid waste disposal sites. – Perm, 2003. – 168 p.
 8. Critical review of the literature regarding disposal of household batteries. Final report. Rep. CalRecovery, Inc., Concord, California, 2007. – 184 r.
 9. Karnchanawong S., Limpiteprakan P. Evaluation of heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste // Waste Management. 2009. – V. 29. – N 2. – P. 550–558.
 10. Agourakis D.C., Camargo I.M.C., Cotrim M.B. Flues M. Behavior of zinc and manganese from alkaline batteries in a soil column // Quimica Nova. – 2006. – V. 29. – N 5. – P. 960–964.
 11. Martynov M.M. Method for determining chemical composition. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2016. V. 59. N 5. P. 123-125. DOI: 10.6060/2012.01.01.
 12. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Bratkov I.V., Ershova T.V., Dontsov M.G. Current methods of electrochemical surface treatment. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 7. P. 151-158. DOI: 10.6060/20236607.6841j.
 13. Ashtari, P., & Pourghahramani, P. Zinc extraction from zinc plants residue using selective alkaline leaching and electrowinning. 2015. journal of the institution of engineers (India): Series D. 96(2). 179–187. <https://doi.org/10.1007/s40033-015-0068-6>.
 14. Biswas, R. K., Habib, M. A., Karmakar, A. K., & Tanzin, S. Recovery of manganese and zinc from waste Zn-C cell powder: Mutual separation of Mn(II) and Zn(II) from leach liquor by solvent extraction technique. 2016. Waste Management, 51, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.041>.
 15. Pechenova G.G., Chernik A.A. Electrochemical processing of the active mass of spent manganese-zinc chemical current sources. “Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus”. Ser. chem. Sciences 2022. V. 58. N 2. P. 216–223.
 16. Pechenova G.G., Chernik A.A., Kavrus I.V. Electrochemical extraction of zinc from an alkaline electrolyte for leaching the active mass of spent manganese-zinc chemical current sources / Minsk: Belarusian State Technological University, 2021. 251 p.

20. Harris T. M., Wilson J.L., Bleakley M. J. *Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. P. 1461.
21. Xara S.M., Delgado J.N., Almeida M.F., Costa C.A. *Waste Management*. 2009. V. 29. N 7. P. 2121–2131.
22. Almeida M.F., Xará S.M., Delgado J.N., Costa C.A. *Waste Management*. 2009. V. 29. N 1. P. 342–349.
17. Chemical sources of current and their influence on living organisms / O. N. Ivanova [et al.] // *Synergy of Sciences*. – 2018. N 20. P. 343–349.
18. Kabanova T.S., Zaitsev V.A., Yagodin G.A. Environmental problems of thermal processing of municipal solid waste // *Ecology and industry of Russia*. – 2010. – February. – P. 47–49.
19. Almeida M.F., Xará S.M., Delgado J.N., Costa C.A. Laboratory study on the behavior of spent AA household alkaline batteries in incineration // *Waste Management*. – 2009. – V. 29. – N 1. – P. 342–349.
20. Harris T. M., Wilson J. L., Bleakley M. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V. 146.
21. Xara S.M., Delgado J.N., Almeida M.F., Costa C.A. Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries // *Waste Management*. – 2009. – V. 29. – N 7. – P. 2121–2131.
22. Almeida M.F., Xará S.M., Delgado J.N., Costa C.A. Laboratory study on the behavior of spent AA household alkaline batteries in incineration // *Waste Management*. – 2009. – V. 29. – N 1. – P. 342–349.

Поступила в редакцию 10.03.2024
Принята к опубликованию 18.04.2024

Received 10.03.2024
Accepted 18.04.2024