

László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23

A CINK ELEKTROLITIKUS KINYERÉSÉNEK HATÁSFOKA, A KINYERT FÉM TISZTASÁGA AZ ÁRAMSÚRÚSÉG ÉS A SZULFÁTTARTALMÚ OLDAT ÖSSZETÉTELE FÜGGVÉNYÉBEN

László Noémi*, Kékesi Tamás

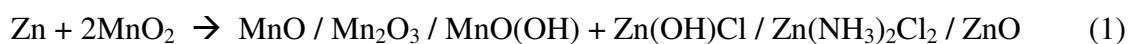
Metallurgiai Intézet, Miskolc-Egyetemváros
ln19901205@gmail.com, kekesi@uni-miskolc.hu*

Absztrakt

A pirometallurgiai feldolgozás mellett a cink szelektív kinyerése másodlagos forrásból hidrometallurgiai módszerekkel lehetséges. A Zn-Mnox típusú alkáli szárazelem-hulladék tisztított szulfáttartalmú oldatából a cink leválasztható. Az áramhatásfokot az oldat cink, hidrogén és szennyező koncentrációja és az áramsűrűség határozza meg. Kísérleteinkben a különböző áramsűrűségekkal és időtartamokkal végzett elektrolízisek során tapasztalt pH és kádfeszültség csökkenést, valamint az oldat szennyezettsége (Fe, Mn, Cu) függvényében kapott katódfelem tisztaságát vizsgáltuk. A szennyezők erősen befolyásolják a levált cink morfológiáját a és az áramhatásfokot.

Bevezetés

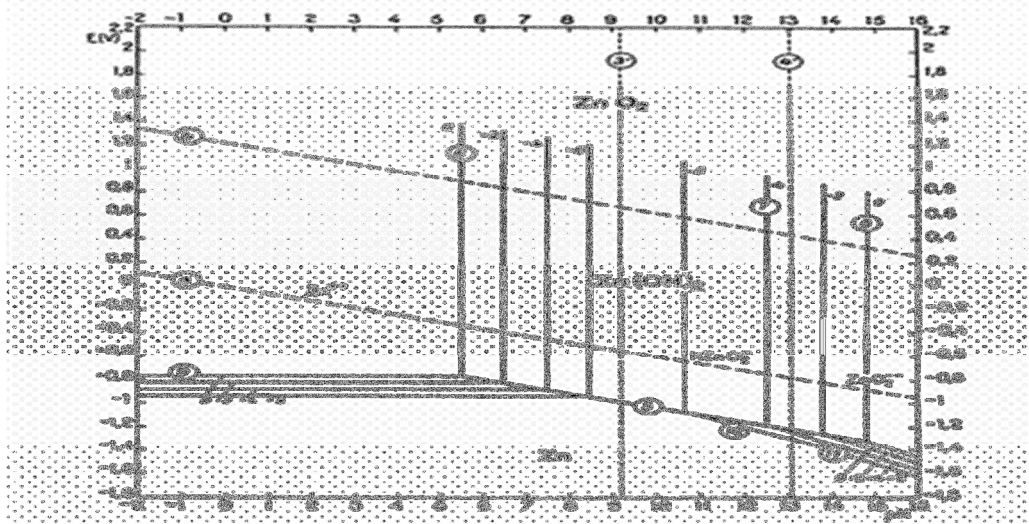
A Zn-Mnox típusú primer szárazelemek hulladéka jelenleg nagy kihívás a szekunder metallurgiával szemben. A komplex feldolgozást - még nem kialakult - hidrometallurgiai módszerek tehetik lehetővé, a környezetvédelmi kényszer szigorúságától is függő mértékű gazdaságossággal. A gyakorlatban [1-3] a kénsavas kioldás, és szelektív precipitáción alapuló vasmentesítés és mangán elválasztás használható a cink kinyerésére alkalmas tisztított szulfáttartalmú oldat előállítására. A katódos kinyerés során a negatív elektródpotenciál felveti a hidrogén és a szennyezők leválásának a veszélyét. Ugyanakkor, az egyre bővülő felhasználás igényei tiszta fém nyersanyagot igényelnek[4]. A cink kinyerésére használható szárazelem hulladék tartalmazhatja a cink-klorid típus, illetve a ma már legelterjedtebb nagy teljesítményű KOH elektrolitos alkáli elemek anyagát is. A működés közben a cink oldódása és a MnO₂ redukciója az anód- illetve katódfolyamat [5]. A modernebb elemekben a keletkező Zn²⁺ és OH⁻ ionok reagálnak, ami ZnO, H₂O, illetve Zn(OH)Cl képződésével segíti a depolarizációt. A primer Zn-MnOx szárazelemek hulladékának összességét az alábbi folyamat termékei alkotják [5]:



László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23

Az (1) folyamatban szereplő anyagok teszik ki a hulladéktömeg egy részét. A nagyobb hányadot a szén, a vas, kevés kálium-hidroxid és műanyagok alkotják. A cink-vegyületek és a részlegesen redukálódott mangán-oxidok híg savban – célszerűen híg kénsavban – jól oldhatóak, miközben a maradék vas eltávolítható hidrolízissel az erősen oxidáló közegben végzett oldás végén pH 3-4-ig semlegesítve az oldatot [5]. A képződő oldat mangántartalmát is célszerű az elektrolitos cink-kinyerés előtt eltávolítani, ami oxidatív precipitációs módszerekkel megvalósítható [5]. Az erősen negatív standard elektródpotenciáljával ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76V$) a cink termodinamikailag hátrányban lehet még semleges oldatban is a hidrogén leválásával szemben. Különösen így van ez, ha kicsi az oldott cinkkoncentráció és savas az oldat. Azonban a tisztító oldatkezeléssel kb. pH 5-6 értékig semlegesített oldatot kell feldolgozni [5], valamint a hidrogén leválását gátolja a jelentős ($\sim 0,72V$) túlfeszültség [5] a cink katód felületén.

A cink leválasztás számára a hidrogén túlfeszültségét is figyelembe véve, az 1. ábrán látható Pourbaix-diagram alapján a közel semleges – de a hidroxid formájú kiválásának elkerülésére az enyhén savas közegek felelhetnek meg.



1. ábra. A Zn-H-O rendszer egyensúlyi viszonyai [6]

A kísérletek módszere

A vizsgálatok során egy 300 cm³ térfogatú négyszög keresztmetszetű üveg elektrolizáló cellát alkalmaztunk, amiben állandó 4 cm-es távolságban helyezkedett el egymással szemben a DSA (dimensionally stable anode) inert anód és a tiszta cinkből egy megfelelő kokillában öntött síkfelületű katód lap. Az anódot szűrőpapír diafragmával vettük körül, ami a fejlődő oxigén gáznak az elektrolitoldat belsejébe keveredését megakadályozta.

A szárazelem hulladékok kioldási kísérleteivel [5] kapható viszonylag híg és a cink hidrometallurgiában [7] szokásosan alkalmazott tömény cink oldatok által jelzett széles koncentrációs tartományt lefedve, 5, 10, 25, 50, 75 és 100 g/dm³ Zn koncentrációkat állítottunk be a cink-szulfát (a.r.) vegyszerből vizes oldással készített nyers elektrolitoldatok esetében.

László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23

A katódokat 1 óra időtartamú elektrolízisek után kiemelve, lemosva és szárítva mérlegeltük az áramhatásfok megállapítása céljával. A katódokat ezt követően visszahelyeztük a már használt oldatokba és további 1 órás elektrolízissel megismételtük az eljárást. A vizsgálatokra a gyakorlatban [7,8] alkalmazott 500 – 1000 A/m² áramsűrűség tartományt kiszélesítve, 250, 500, 750, és 1000 A/m² értékeket beállítva végeztük a méréseket. Az áramot szabályozott egyenáramú tápegység biztosította. A digitális műszerrel mért áramerősség, az elektrolízis ideje, valamint a mért tömegváltozás alapján a következő képlet adja az áramhatásfokot:

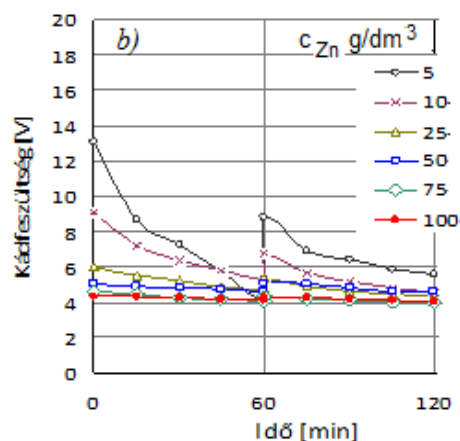
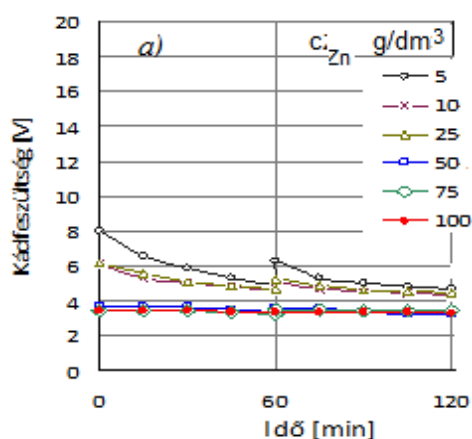
$$H = \frac{\Delta m}{\int_{t_i}^{t_v} I dt} * \frac{2F}{65,37} \quad (2)$$

ahol: Δm a katód tömegváltozása [g], 65,37 a cink moláris tömege [g/mol], 2 a cink ion töltésszáma, 96458 a Faraday-állandó [As/mol], I az áramerősség [A] és t_i és t_v az elektrolízis kezdő és végső ideje. A katódok felületét ismét a kiindulásnak megfelelő állapotba hoztuk, mielőtt egy újabb oldattal, illetve megváltoztatott áramsűrűséggel végzendő további méréshez alkalmazásra kerülhettek.

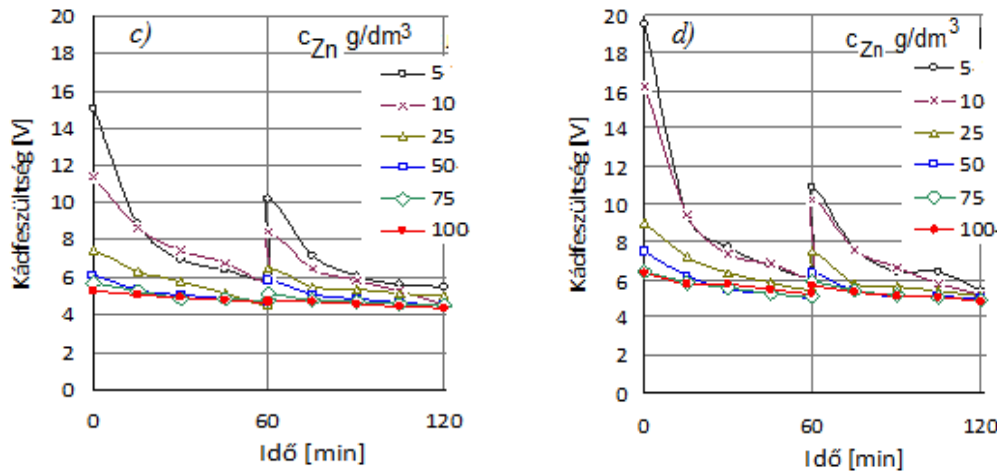
A kisebb koncentrációk esetében a levált cink még az elektrolízis második órája után is lazán kötődött az aktív felülethez az erős hidrogénfejlődés miatt. Nagyobb cink-koncentráció esetében viszont a levált cinkréteg erősen tapadt az alaplemezhez. A szennyezők hatásának az megfigyelhetősége érdekében, az öntött cink katódokat rendszeresítettük. Ennek érdekében a cink-szulfát oldatokba rendre 0,02; 0,2; illetve 1 g/dm³ koncentrációban Cu, Mn és Fe szennyezőket vittünk, a megfelelő mennyiségű szulfát sóik beoldásával. Az ón erős kedvezőtlen hatása az irodalomból [8] ismert. Ugyanakkor, a nyersanyag jellege leszűkítette a gyakorlat szempontjából fontos vizsgálandó szennyezők körét.

Eredmények és értékelésük

A tiszta cink-szulfát oldattal végzett elektrolízis során az oldat pH-értékét és a kádfeszültséget 15 percnként regisztráltuk. A pH mérés helyessége érdekében, az áram megszakítására és az oldat enyhe megkeverésére volt szükség. Az eredményeket a 2. és 3. ábra mutatja be.



László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23

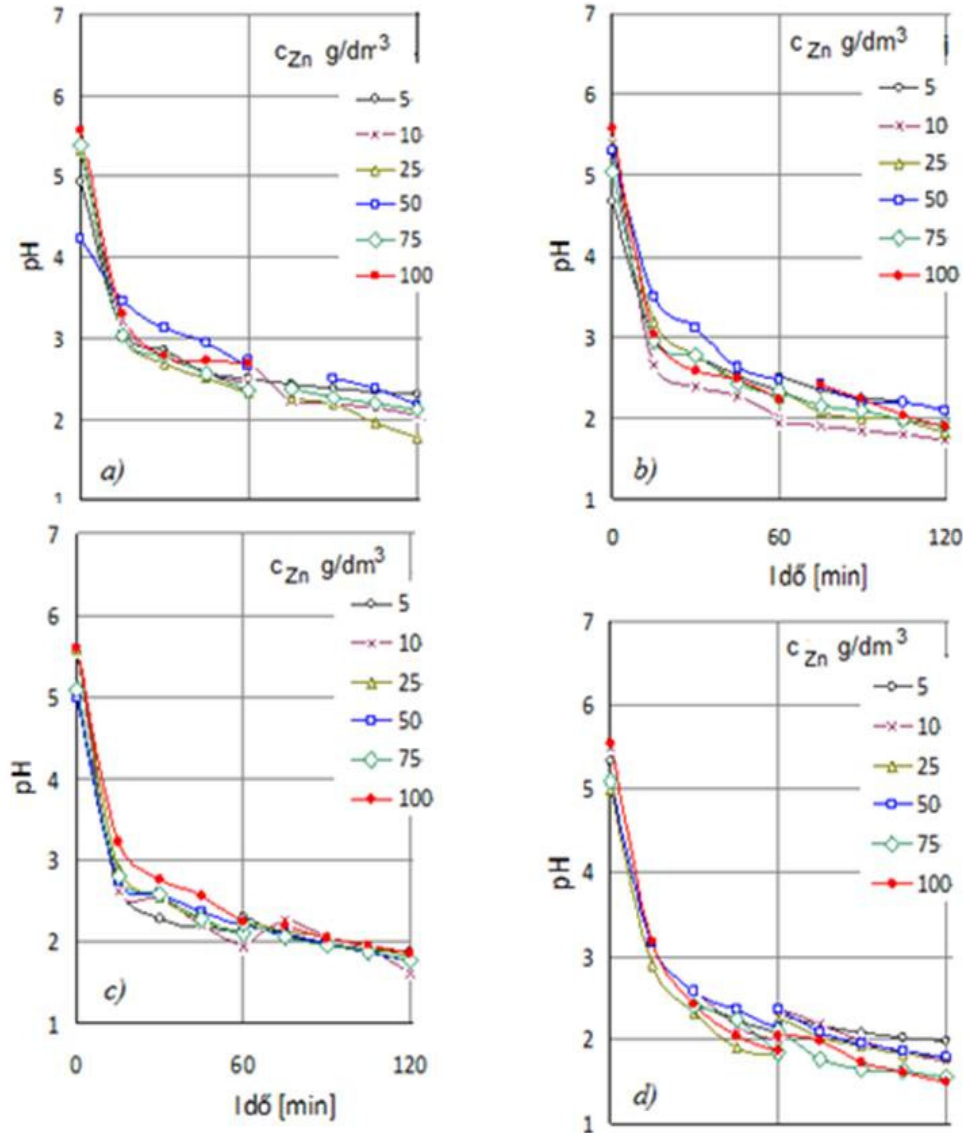


2. ábra. A kátfeszültség változás különböző kezdeti cinktartalmú tisztított szulfáttartalmú oldatokkal végzett 2x1 órás elektrolízisek során 250 (a), 500 (b) 750 (c) és 1000 (d) A/m² katódos áramsűrűségeknél esetén (álló oldat, 25 °C).

Az ábrák görbéi az induló Zn-koncentrációk szerint azonosíthatók. A 2. ábra kátfeszültség-görbéit érdemes összevetni a 3. ábra pH-görbéivel. A cink koncentrációja az elektrolízis folyamán csökken, a kátfeszültség eleinte gyorsabban, majd lassulva, de minden esetben mérséklődik. Ezt a változást alapvetően két effektus okozza. Mivel a hidrogénion mozgékonyasága nagyobb, mint a cinkioné, az elektrolitot kinyerés során keletkező sav növeli a cink-szulfát oldat eredő vezetőképességét, a levált fém durva szerkezetével növeli a katód valós felületét, így csökkenti az effektív áramsűrűséget. A hidrogénionok relatív jelentősége miatt a csökkenés különösen erős, ha kicsi a cinkkoncentráció és nagy az áramsűrűség. Az egy óra időtartamú elektrolízis kísérletek során a 3. ábrán látható savtartalom változás mellett - az áramerősségnek és az áramhatásfoknak megfelelő ütemben - az oldat cinktartalma folyamatosan csökkent. Erre az induló és az egy óra elteltével vett végső oldatminták elemzési eredményei utalnak. Az 1. táblázat összefoglalja az egymást követő egyórás elektrolízisek oldatainak induló, közepes és végső cinkkoncentrációit, valamint megadja a mért áramhatásfokokat is. A meghatározott áramhatásfokok a paraméter beállítások mellett az adott egy órás periódusra vonatkozó átlagos Zn-koncentráció ismeretében értelmezhetőek.

Az első egy órás elektrolízis folyamán termelt sav bent marad az oldatban a második elektrolízis kezdetére, azonban az első óra alatt leválasztott fémrétegről a - főleg az éleken körbefutó - dendrites kinövéseket eltávolítottuk. Így a második órás elektrolízis kis cinkkoncentrációk esetében feltűnően megemelkedő kezdeti kátfeszültsége az így lecsökkent valós katódfelület miatt alakult ki. A nagyobb cinkkoncentrációk esetében a leválás zöme még a vizsgált legnagyobb áramsűrűségeknél sem a széleken fejlődő dendriteken történik, amit igazol a második órás elektrolízis gyakorlatilag változatlan kátfeszültségen történő folytatódása a felület leseprése után. Habár a pH mérése a viszonylag inhomogén oldat és a rövid beállási idő lehetősége miatt nem tekinthető pontosnak, a 4. ábrán látható görbék alapján számított hidrogénkoncentráció változások közel lineáris összefüggésben vannak az elektrolízis idejével, eltekintve a tendenciákból kiugró, hibásnak tekinthető pH mérési eredményektől. Ezt a jelet szemlélteti az 5. ábra a mérsékelt áramsűrűségeknél (250 – 750 A/m²) tartományban.

László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23



3. ábra. Különböző kezdeti cinktartalmú tisztított szulfáttartalmú oldatok pH értékének változása a 2×1 órás elektrolízisek során 250 (a), 500 (b) 750 (c) és 1000 (d) A/m^2 katódos áramsűrűségek esetén (álló oldat, $25^\circ C$).

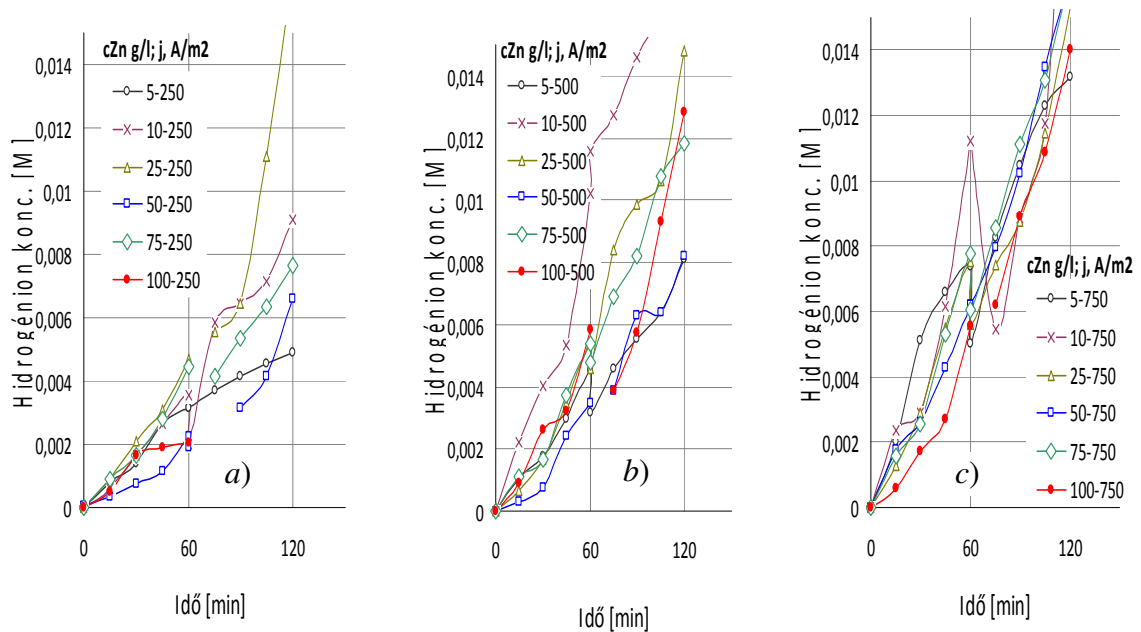
A nagyobb cinkkoncentrációk tartományában ($50 - 100 \text{ g/dm}^3$) a hidrogénion-koncentráció növekedési üteme átlagosan közel arányos az áramsűrűséggel, tehát ilyen oldatokkal a növelt áramok esetén sem várható a hidrogén leválás mértékének a fokozódása. A hatékonyságot azonban alapvetően az 5. ábrán bemutatott áramhatásfokok alapján lehet jellemezni.

László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23

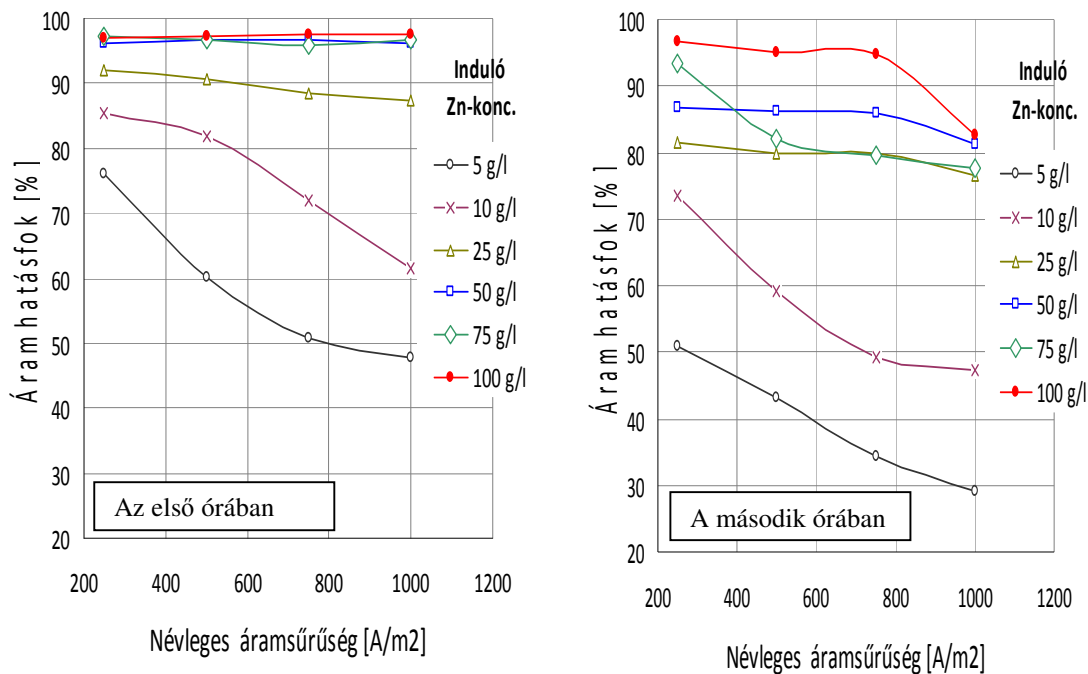
1. táblázat: Az oldat Zn-koncentrációja és a művelet jellemző áramhatásfoka az egymást követő 1 órás elektrolízisek során

Kezdeti értékek		Elektrolízis első órája			Elektrolízis második órája		
Zn-konc. (g/dm ³)	Áramsűr. (A/m ²)	Áramhat. (%)	Zn-koncentráció		Áramhat. (%)	Zn-koncentráció (g/dm ³)	
			Közepes	Vég		Közepes	Vég
5	250	76,07	4,38	3,76	51,01	3,35	2,93
5	500	60,09	4,02	3,05	43,23	2,34	1,64
5	750	50,65	3,76	2,53	34,36	1,69	0,85
5	1000	47,87	3,44	1,89	29,11	0,94	0,00
10	250	85,54	9,30	8,61	73,53	8,01	7,41
10	500	81,92	8,67	7,33	59,13	6,37	5,41
10	750	72,02	8,24	6,49	49,17	5,29	4,09
10	1000	61,42	8,00	6,00	47,34	4,46	2,92
25	250	92,12	24,25	23,50	81,48	22,84	22,18
25	500	90,75	23,52	22,05	79,82	20,75	19,45
25	750	88,39	22,84	20,69	79,82	18,74	16,79
25	1000	87,37	22,16	19,32	76,45	16,83	14,34
50	250	96,20	49,22	48,44	86,67	47,73	47,03
50	500	96,63	48,43	46,86	86,21	45,45	44,05
50	750	96,60	47,64	45,29	86,03	43,19	41,09
50	1000	96,08	46,86	43,75	81,15	41,11	38,47
75	250	97,29	74,21	73,42	93,41	72,66	71,90
75	500	96,57	73,43	71,86	81,95	70,53	69,19
75	750	95,74	72,66	70,33	79,55	68,39	66,45
75	1000	96,67	71,86	68,71	77,79	66,18	63,65
100	250	97,04	99,21	98,42	96,61	97,64	96,85
100	500	97,25	98,42	96,84	95,01	95,29	93,75
100	750	97,55	97,62	95,24	94,68	92,93	90,62
100	1000	97,47	96,83	93,66	82,71	90,97	88,28

László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23



4. ábra. Különböző kezdeti cinktartalmú tisztított szulfáttartalmú oldatokban a hidrogénion koncentráció változása a 2 x 1 órás elektrolízisek során 250 (a), 500 (b) és 750 (c) A/m² katódos áramsűrűségek esetén (álló oldat, 25 °C).



5. ábra. A különböző induló (kezdeti) Zn-koncentrációjú oldatokkal végzett elektrolízis első és második órájában mért áramhatásfokok az áramsűrűség függvényében (álló oldat, 25 °C).

László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23

Az 50 g/dm^3 -nél nagyobb induló Zn-koncentrációval készített semleges oldatokat alkalmazva, az elektrolízis első órájában a cink katódos leválasztásának az áramhatásfoka kb. 97 % értéken közel állandó a teljes vizsgált $200 - 1000 \text{ A/m}^2$ -es látszólagos áramsűrűség tartományban. Ebben az esetben a cinkkoncentráció csökkenése a kiinduló érték 10%-a alatt van, illetve azt alig haladja meg a legnagyobb vizsgált áramsűrűséggel is. Még 25 g/dm^3 induló Zn-tartalommal is 90% feletti áramhatásfok érhető el, ha az áramsűrűség nem haladja meg az 500 A/m^2 beállítási értéket, miközben a cinkkoncentráció a kiinduló értékhez viszonyítva 10 - 20%-kal csökken. Ennél kisebb cinkkoncentrációval már a legkisebb vizsgált (250 A/m^2 -es) áramsűrűséggel is csak 70 – 80 % áramhatásfok érhető el a semleges induló oldattal az első óra elektrolízis során is, sőt az áramsűrűség növelése erősen csökkenti a hatékonyságot. Az ilyen híg oldatok esetében már egy óra elektrolízis után is 50%-ot megközelítő, illetve a legnagyobb áramsűrűséggel azt meg is haladó a cinkkoncentráció csökkenése.

Az első óra után egy következő egy órás elektrolízis ütemben csak a legtöményebb, 100 g/dm^3 induló Zn-koncentrációjú oldattal lehetett fenntartani a kb. 95%-os kiváló áramhatásfokot, de a legnagyobb vizsgált (1000 A/m^2 -es) áramsűrűséggel már ebben az esetben is 90% alá csökkent a hatékonyság. Ekkorra az eredeti kiinduló cinkkoncentráció kb. 10 %-kal csökkent. Az $50 - 75 \text{ g/dm}^3$ induló koncentrációjú oldatok esetében a második órában csak 80 90 % közötti áramhatásfokok voltak elérhetőek a vizsgált áramsűrűségek mellett, miközben a cinkkoncentráció az eredeti kiinduló értékhez viszonyítva 15 – 20 %-kal csökkent le. Az ennél hígabb oldatokban azonban az erősen lecsökkent cinktartalom és a felszaporodott sav miatt az áramhatásfokok már a legkisebb áramsűrűséggel sem voltak kielégítőek és az áramsűrűség növelésével erősen tovább csökkentek.

A fenti eredmények megmutatják, hogy üzemi alkalmazás esetén milyen mértékű dúsítást érdemes alkalmazni az elektrolit oldat előkészítésekor, illetve milyen mértékben nyerhető ki az oldat cink tartalma mielőtt az áramhatásfok a tolerálható mértéken túl csökken. Az elektromos energia árától függő mértékű cinkkihozatal valósítható meg gazdaságosan. A csökkent cinktartalmú és megnövekedett savtartalmú oldat visszajárátható a nyersanyag hidrometallurgiai kezelésének első lépéséhez.

A folyamat során megfigyelhető a hidrogénleválást jelző katódos gázfejlődés intenzitása is. Kis cinkkoncentrációk esetében kezdetben zavartalanul válik le a cink a semleges alapoldatokból, hidrogénfejlődés ekkor még nem jelentkezik. A leválasztott cink színe sötétes szürke, mivel a leválás finom por formájában történik a felület középső részein, illetve a széleken kinövő dendritek jelentkeznek a folyamat elején. Az elektrolízis folyamán, a hidrogén leválása is megfigyelhető. Ekkor a vékonyabb dendritágak hajlamosabbak a letöredezésre. A Zn-koncentrációt növelve jelentősebb változás a 25 g/dm^3 koncentrációnál tapasztalható. A korábbi feketés szín helyett a cink világosabb szürke, ugyanakkor a cink eltávolítása könnyebb. Nagyobb cinktartalomnál világosszürke a termék és a katódfelület nagy részén tömör a szerkezete. A réteg erősebben tapad az aktív felülethez. Ilyenkor az vált szükségessé a felület ismételt megmunkálása minden kétszer 1 órás kísérlet után. Az áramhatásfokok alakulása összhangban volt a tapasztalt hidrogénfejlődés intenzitásával.

A szennyezők hatása az elektrolízis és a katódcink jellemzőire

Az elektrolízis alapvető jellemzőinek a tiszta cink-szulfát oldatokkal történt vizsgálatát követően szükséges volt megvizsgálni a szárazelem hulladékból készített oldatban előforduló

László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23

főbb szennyezők (Cu, Fe és Mn) hatását is. A kapott tömegváltozás alapvetően a cink leválását tükrözi, de a tapasztalt hatások a szennyezők együtt-leválására is utalnak. Ennek igazolására mintákat vettünk a katódfelem kristályaiból és ezeket atomabszorpciós spektrometriával (AAS) elemeztünk. A 2. táblázat a különböző mértékben szennyezett és különböző cinktartalmú oldatokkal a vizsgált legnagyobb (1000 A/m^2) áramsűrűség alkalmazása mellett kapott áramhatásfokokat adja meg. A három fő szennyezőnek az áramhatásfokra gyakorolt hatását együttesen vizsgáltuk, azonban a levált katódfelem 3. táblázatban megadott összetételében a három szennyező különböző mértékben jelentkezik, így a hatásuk külön is megítélhető.

2. táblázat: A Cu, Mn és Fe szennyezőket is tartalmazó semleges cinkszulfát oldatokkal kapott 1 órás elektrolízisek eredményei (25°C)

Kezdeti értékek					Áramhat.
Koncentrációk [g/dm^3]				Áramsűrűség	
Zn	Cu	Mn	Fe	(A/m^2)	(%)
25	0,02	0,02	0,02	1000	86,95
25	0,2	0,2	0,2	1000	62,99
50	0,02	0,02	0,02	1000	94,52
50	0,2	0,2	0,2	1000	91
75	0,02	0,02	0,02	1000	90,19
75	0,2	0,2	0,2	1000	85,78
75	1	1	1	1000	85,67
100	0,02	0,02	0,02	1000	93,21
100	0,2	0,2	0,2	1000	90,07

3. táblázat: A különböző oldatokkal kapott katódfelem tisztasága (1000 A/m^2 , 25°C , 1 h)

Katódfelem minta	Oldat összetétel [g/dm^3]		Katódfelem összetétel, %			
	Zn	Beadott szennyezők	Cu	Mn	Fe	Zn
Tiszta ref.	átl.	0	0,0011	0,0000	0,0004	99,9985
Szenny.-1	25	0,02	0,1554	0,0000	0,0122	99,8324
Szenny.-2	25	0,2	1,1568	0,0048	0,0153	99,8321
Szenny.-3	50	0,02	0,0645	0,0000	0,0074	99,9281
Szenny.-4	50	0,2	0,4953	0,0022	0,0142	99,4883
Szenny.-5	75	0,02	0,0556	0,0000	0,0089	99,9355
Szenny.-6	75	0,2	0,3805	0,0013	0,0171	99,6012
Szenny.-7	75	1	3,0922	0,0512	0,0499	96,8068
Szenny.-8	100	0,02	0,0620	0,0000	0,0072	99,9308

Összehasonlítás céljából a tiszta cink-szulfát oldattal végzett kísérletek során összegyűjtött katódtermékekből színárnyalat és a dendritek mérete alapján osztályozott formában gyűjtöttük analitikai mintákat. Mindegyik 1000 A/m^2 áramsűrűséggel kapott termék adott szín és alak csoportjából két párhuzamos analitikai mintát emeltük ki. Mindegyik fémmintát bemérés után melegítés mellett királyvízben oldottuk fel. Ezt követően $0,1 \text{ M}$ sósavoldattal hígítottuk a

László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23

kalibrációs tartományhoz illesztés végett. Az alaki és szürkeségi eltérések szerint azonban nem volt található szignifikáns eltérés a tiszta cink-szulfát oldatokkal kapott katódfém minták egyik vizsgált szennyező-tartalma tekintetében sem. Ezért a továbbiakban a „tiszta” katódfémek átlagos szennyező koncentrációjával érdemes összevetni a szennyezett oldatokkal kapott fémminták összetételét. A szennyezett oldatokkal kapott katódfémekből már csak egy-egy reprezentatív analitikai mintát vettünk.

Összevetve a 2. és a 3. táblázat azonos beállításokra vonatkozó eredményeit, látható, hogy már az egyenként $0,02 \text{ g/dm}^3$ mértékű szennyező adagolás is csökkentette az áramhatásfokot. A szennyezőtartalom további növelése ezt a hatást jelentősen felerősíti, különösen a kis cinktartalmak esetén. A szennyezők áramhatásfokban is megjelenő hatása a leválás szerkezeti változásával, valamint a hidrogén túlfeszültségének a módosításával van összefüggésben. A saját jellemzők alapján, elsősorban a réznek lehet a hidrogén túlfeszültségét károsan csökkentő hatása. Azonban a szennyezőknek a leválás morfológiájára is volt igen jelentős befolyása, amit a leválás formája, illetve a kapott cinkréteg elsötétető színe is jelzett. Az oldat réztartalmának ugyanilyen hatása figyelhető meg az ón katódos leválasztása esetén is [9]. A legkisebb vizsgált szennyező-koncentráció esetén a tiszta elektrolittal kapottakhoz hasonló szerkezetű a végtermék. A szennyezettség emelésével azonban a kapott cinkréteget egyre könnyebb eltávolítani, ugyanakkor a színe a világosszürkéből sötétszürke felé módosult. A hidrogénleválásnak öngerjesztő jellege is lehet, ugyanis a keletkező hidrogénbuborékok nagyobb mértékben megtapadva a katód felületén gátolják a cink leválását és a felület részleges blokkolásával az effektív áramsűrűséget is emelik.

A szennyezők oldott koncentrációjának növelése jelentősen csökkenti a kapott cink tisztaságát. Különösen érzékelhető ez a legpozitívabb standard elektródpotenciállal (+0,345 V) rendelkező, tehát az együtt-leválásra leginkább hajlamos réz szennyező esetében. Ugyanakkor, látható, hogy a legalább 50 g/dm^3 cinket tartalmazó oldatban még $0,02 \text{ g/dm}^3$ oldott réztartalom mellett is biztosítható a legalább 99,9% tisztaságú katódcink kinyerése a legnagyobb vizsgált (1000 A/m^2) áramsűrűség és álló oldat alkalmazása esetében is. Mivel a réz leválása érte el a katódfém tulajdonságait is befolyásoló mértéket, a 3. táblázatban bemutatott hatásfokveszteség és a megfigyelt morfológiai változások okozójának is ez a szennyező tekinthető.

A szárazelem hulladékok feldolgozásánál a mangán és vas szennyező eltávolítását a kapott nyers oldat precipitációs tisztítással történő [5] előkészítésének kell a megfelelő mértékig biztosítania. A mangán esetében az igen negatív standard elektródpotenciál ($E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18$ V) [7] mellett viszonylag tágabb tolerancia engedhető meg. Az eredmények szerint, még $0,02 \text{ g/dm}^3$ mangánkoncentrációval az elektrolit oldatban is előállítható lenne egy különlegesen tiszta, 99,99% minőségű Zn katódfém akár 25 g/dm^3 oldott cinkkoncentrációval is. A vas szennyező viselkedése a kevésbé negatív (-0,44 V) standard elektródpotenciáljának megfelelően a két végletet képviselő réz és mangán szennyező közötti tulajdonságokat mutat [10]. Nagytisztaságú, legalább 99,99% minőségű katódcinket csak $0,02 \text{ g/dm}^3$ vastartalmú oldatból is lehet kapni, akár 1000 A/m^2 áramerősséggel, de ehhez a cinktartalomnak legalább 50 g/dm^3 felett kell lennie. Amennyiben a vastartalom $0,02 \text{ g/dm}^3$ alatti, még a leghígabb (25 g/dm^3 Zn) oldattal és a vizsgált nagy áramsűrűséggel is elérhető a legalább 99,9% tisztaságú katódcink termék.

A nyersanyag feldolgozásakor kapott oldatba kerülő réz és vas mennyisége befolyásolhatja a leválasztott cink tisztaságát. A réz szennyeződés elkerülése fontos,

László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23

amennyiben a cinket elektrolízissel kívánjuk kinyerni a hidrometallurgiai feldolgozás során. A vas leválasztása jó hatásfokkal megvalósítható a kioldás utáni pH szabályozásával, a mangán pedig a szükséges mértékig több módszerrel is eltávolítható [5]. A szennyezők leválása az inhomogén katódfelületen azonban változó megoszlású is lehet. Az oldat belsejébe jobban benyúló dendritágak a cinkben gazdagabb oldatrésszel érintkeznek és ott kevésbé jelent veszélyt az együtt-leválás [5]. Mindemellett az oldat tisztításnál a pozitívabb standard elektródpotenciálú szennyezők eltávolítására kell hangsúlyt fektetni.

Összefoglalás

Inert anódos elektrolízissel, vizes közegből megfelelő körülmények között a cink leválasztható, a termék minőségét és a folyamat hatékonyságát a szennyezők és a hidrogén együtt-leválása meghatározza. A közel 90%-os áramhatásfokot csak legalább 50 g/dm³ cinktartalmú oldatokkal lehet elérni a szárazelem hulladék semleges oldatából legalább 2 órás elektrolízissel, miközben akár 1000 A/m² áramsűrűség is alkalmazható, amivel ennyi idő alatt az ilyen koncentrációjú cink oldott mennyiségének mintegy 25%-át eltávolítható. A leváló kristályok szerkezete nem homogén, a katód aktív felületének a szélén jelentős a dendritképződés, de az 50 g/dm³ induló cinktartalmú oldatok esetén a leválás a katód belső felületrészén tömör és jól tapad. A cinknél pozitívabb standard elektródpotenciállal rendelkező szennyezők a cinkleválasztás morfológiáját és hatásfokát rontják. A gyakorlatban is előforduló szennyező elemek közül a réz mutatkozott a legveszélyesebbnek. Azonban még 0,02 g/dm³ réztartalmú oldatból is lehet 99,9 % tisztaságú cinket leválasztani 1000 A/m² áramsűrűséggel a katódon, amennyiben a cink koncentrációja az álló oldatban 50 g/dm³ feletti. A fenti tartományokban beállított paraméterek mellett, a módszerrel hatékonyan lehet a szárazelem hulladékok kénsavas oldása után kapott neutralizált és tisztított oldatokból a cinket kinyerni.

Köszönetnyilvánítás

A munkát a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0008, valamint közvetve a TÁMOP 4.2.1. B-10/2/KONV-2010-0001 program keretében elért kezdeti eredmények alapozták meg, majd a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalomjegyzék

- [1] Kunicky, Z et al. Processing of Spent Zinc-Carbon and Alkaline Portable Batteries, proc. Conference Recycling of Spent Portable Batteries and Accumulators, 21-24. April, (2009), Sklené Teplice, Slovakia, 96-103.
- [2] Veloso, L.R.S. et al.: Development of a Hydrometallurgical Route for the Recovery Zn and Mn from Spent Alkaline Batteries. J. Power Sources, 152 (2005) 295-302.
- [3] Rabah, M.A. Barakat, M.A., Mahrous, Y.S.: Recovering Metal Values Hydrometallurgically from Spent Dry Battery Cells. J. Metals (1999) 41-43.

László N., Kékesi T., *Anyagok Világa (Materials Word)* 1 (2015) 12-23

- [4] Kőszegi Szilvia: Horganybevonatok hatása a konverziós rétegek anyagszerkezeti tulajdonságaira, p. 6-29. (2009)
- [5] Kékesi T., Matejka G., Török T.: Cink kinyerése hulladék szárazelemek oldatából közvetett és közvetlen hidro-elektrometallurgiai módszerekkel. *Anyagmérnöki Tudományok*, 37. kötet, 1. szám (2012), pp. 187–197.
- [6] Pourbaix, M.: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2, National Association of Corrosion Engineers, Houston (1974)
- [7] Dr. Horváth Zoltán: *A cink kohászata*, Akadémiai Kiadó, Bp., (1961)
- [8] Niekerk, C., J., et al. The Electrolytic Extraction of Zinc at the Zinc Corporation of South Africa Limited, *J. South African Institute of Mining and Metallurgy*, (1977) 146-149.
- [9] Tóth, G. B., Uchikoshi, M., Kékesi, T.: Az ón katódos leválását befolyásoló polarizációs jellemzők potenciodynamikus vizsgálata sósavas ón-klorid oldatokban, *BKL-Kohászat*, 14 (2014) 52-56.
- [10] Engelhard, V.: *Handbuch der technischen Elektrochemie, Teil I*. Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H, Leipzig, p. 230-232.