

## VII. ФІЗИЧНА ХІМІЯ

УДК 546.714

*В. В. Бугаєнко, Н. М. Смотрова*

### **СИНТЕЗ АКТИВОВАНОГО ДІОКСИДУ МАНГАНУ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ**

*Бугаєнко В. В., Смотрова Н. М. Синтез активованого діоксиду мангану з відпрацьованих хімічних джерел струму. – Природничі науки. – 2016. – 13: 97–102. Сумський державний педагогічний університет імені А.С. Макаренка*

*Стаття присвячена проблемі поводження з відпрацьованими побутовими джерелами електричного струму. Запропонована лабораторна методика виділення діоксиду мангану з відпрацьованих манган-цинкових хімічних джерел струму з лужним електролітом шляхом електрохімічного синтезу активованого діоксиду мангану.*

*Ключові слова:* відпрацьовані хімічні джерела струму, активований діоксид мангану, утилізація.

**Buhaenko V. V., Smotrova N. M. The synthesis of activated manganese dioxide from recycled chemical power sources. – Prirodničї nauki. – 2016. – 13: 97–102.**

Sumy State Pedagogical University named after A.S. Makarenko

*The article deals with the problem of handling waste household power sources. The laboratory method of the extraction of the manganese dioxide from the manganese-zinc waste of the chemical power sources by the electrochemical synthesis with an alkaline electrolyte is proposed.*

*Key words:* exhaust chemical sources of current, activated manganese dioxide, waste.

**Вступ.** Хімічні джерела струму (ХДС) стали невід’ємною частиною всіх портативних приладів. В наш час в Україні досить гострою є проблема утилізації відпрацьованих ХДС. Щорічно в світі виробляють не менше 1млн тонн манган-цинкових гальванічних елементів [3]. На одного жителя України припадає приблизно 0,5 кг відпрацьованих гальванічних елементів на рік [2]. При переробці використаних ХДС можна отримувати цинк, манган і його похідні, графіт, сировину для створення акумуляторів і нових ХДС. Відтак відпрацьовані марганцево-цинкові джерела струму, з одного боку, цінна вторинна сировина, а з іншого – забруднювач довкілля завдяки викиду сполук мангану, свинцю, цинку та нікелю [8]. Тому переробка відпрацьованих манган-цинкових ХДС є актуальною в економічному та екологічному аспектах. Розроблення нових способів утилізації ХДС сприяє їх успішному використанні та екологічній безпеці.

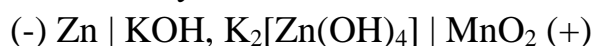
**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Незважаючи на значну кількість наукових праць, спрямованих на вирішення проблеми утилізації ХДС [1, 2, 7], багато питань залишаються невирішеними.

Виробництво активованого діоксиду мангану, що має каталітичну активність, налагоджене в промислових масштабах. Як сировину використовують піролюзит, феромарганець та інші руди з високим вмістом мангану (80-95%).

Відомі способи переробки відпрацьованих ХДС з метою їх утилізації та отримання манганового концентрату, заліза, цинку та графіту, які включають механічне подрібнення, магнітну сепарацію заліза та нікелю, термічну обробку (400 – 1000°C), кислотне вилуговування і електроліз [7].

В Україні найбільшої популярності набули манган-цинкові джерела струму з лужним електролітом (Alkaline) типорозмірів LR03, LR6, LR14, LR20, 6LR61. Провідними виробниками яких є: Panasonic, TDK, Duracell, Sony, Samsung, Philips, Energizer, Sanyo, Kodak, Varta, Toshiba [5]. Їх широке поширення обумовлене помірною вартістю, як самих активних речовин, так і технології виробництва разом з високими енергетичними характеристиками, екологічною безпекою і простотою технології утилізації. Питома енергія манган-цинкових елементів перевищує 100 Вт·год/кг. Останні досягнення в області технології і захисту від корозії дозволили сьогодні не тільки цілком відмовитися від застосування ртуті для захисту цинкового електрода від саморозряду, але й одночасно набагато збільшити тривалість роботи манган-цинкових елементів [5].

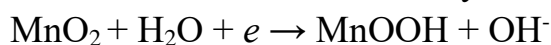
Електрохімічна система манган-цинкових елементів з лужним електролітом описуються наступною схемою:



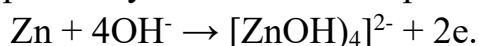
Напруга розімкненого ланцюгу системи варіює в діапазоні 1,50 - 1,55 В. Активна маса анода містить цинк (об'ємна частка 18-33%), згущувач (гель-компонент), розчин електроліту (калій гідроксид, оксид цинку). В якості гель-компонента застосовують похідні целюлози, поліакрилати, полівініловий спирт [5].

Активна маса катода містить крім діоксиду мангану графіт або сажу, розчин калій гідроксиду і зв'язуючі речовини. Вміст компонентів в активній масі катода у різних виробників може варіювати в широкому діапазоні.

На катоді відбувається відновлення діоксиду мангану за участю води:



Анодна реакція протікає у відповідності з рівнянням:



**Метою роботи** є розробка лабораторного способу отримання активованого діоксиду мангану з відпрацьованих манган-цинкових хімічних джерел струму з максимально можливим вилученням сполук мангану і переведення їх до активної форми.

**Матеріали та методи досліджень.** Як вихідні речовини нами використані пальчикові манган-цинкові ХДС з лужним електролітом, сульфатна кислота, гідроген пероксид. Експериментальні дослідження здійснені із застосуванням методів хімічного та електрохімічного синтезу, гравіметричного і титриметричного методів.

**Результати та обговорення.** При роботі манган-цинкових елементів в катодному процесі лише частина вихідної кількості мангану із ступенем окиснення +4 відновлюється до ступеня окиснення +3. Решта залишається не використаною у зв'язку зі зниженням робочої напруги елемента від 1,5В до ~1,0В.

Нами опрацьовано лабораторний спосіб синтезу активованого діоксиду мангану з манган-цинкових ХДС пальчикового типу, що складається з таких основних етапів:

1. Механічне руйнування корпусу елемента з метою відділення активної маси від металевих частин і графітових електродів;

Нижче наведений масовий склад основних компонентів відпрацьованих гальванічних елементів (табл. 1).

2. Обробка суміші гарячою (90-100°C) водою упродовж 1 години для вилучення водорозчинних компонентів та зменшення витрат сульфатної кислоти у подальшому. З фільтрату, що містить водорозчинні речовини (в основному калій гідроксид, сполуки цинку) можливе виділення цинку шляхом електролізу;

3. Після промивання суміш обробляють 30-40% сульфатною кислотою при нагріванні до 100°C для отримання сполук мангану зі ступенем окиснення +2;

Таблиця 1

**Масовий склад манган-цинкових ХДС з лужним електролітом типу LR6**

Перелік складових при механічному руйнування ХДС	Маса в грамах	Відсотковий вміст
Маса ХДС	22,918	100
Корпус елемента	5,799	25,30
Графітовий електрод	0,464	2,024
Активна маса	16,654	72,66
Вилучені водорозчинні рештки	5,496	23,98
Висушений нерозчинний залишок	11,158	48,68

Обробка активної маси концентрованою сульфатною кислотою (незважаючи на надлишок) лише частково переводить кисневі сполуки мангану в розчинний стан. Причиною є невисока швидкість розчинення  $MnO_2$  у сульфатній кислоті. Процеси що відбуваються при обробці сульфатною кислотою відображені рівнянням:



4. Охолодження суміші до кімнатної температури і подальше додавання гідроген пероксиду;

З метою повного вилучення сполук мангану і переведення в розчинний стан нами застосовано добавки гідрогену пероксиду ( $H_2O_2$ ), який відновлює  $Mn^{+4}$  і не забруднює електроліт додатковими домішками перед проведенням електрохімічного синтезу. Процес проводять до припинення активного газовиділення.

5. Фільтрація на паперовому фільтрі з метою відділення графіту та інших нерозчинних компонентів. Одержання і підготовка вихідного розчину для електролізу;

6. Електроліз розчину  $MnSO_4$  проводили за відомою методикою [4];

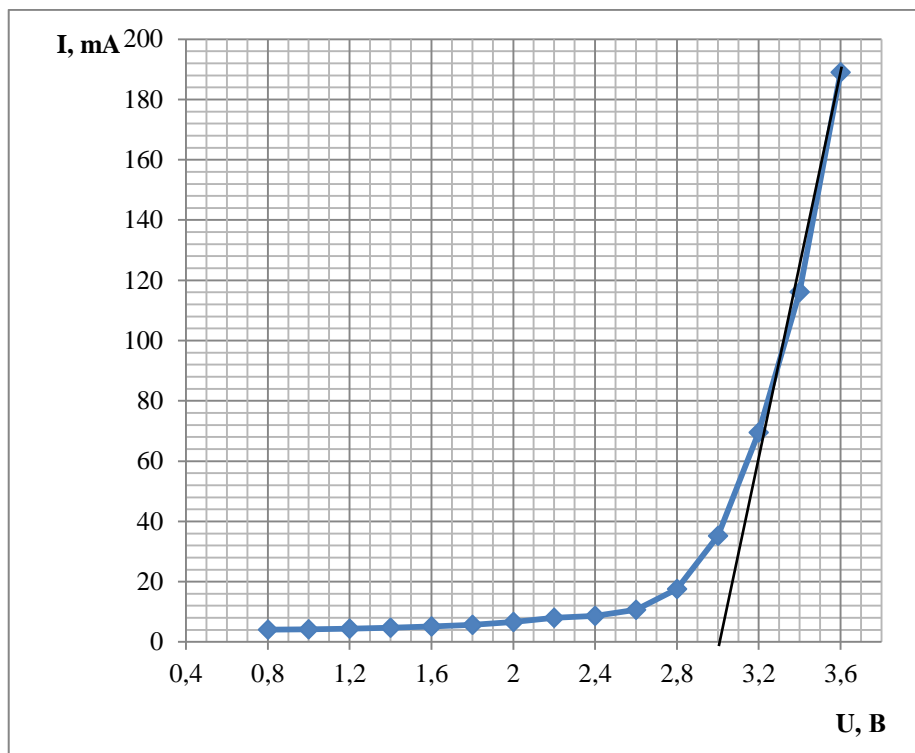
Пристрій для проведення електролізу складається з джерела постійного струму, перемінного опору для регулювання напруги в електричному ланцюзі, вольтметра, амперметра, кулометра і дослідної електролітичної комірки.

Електролітична комірка, яка виготовлена з органічного скла (поліметилметакрилат), містила свинцеві пластинчасті електроди і мала проникну перегородку з полівінілхлориду для припинення конвекційних потоків електроліту та змішування католіту і аноліту.

Напруга розкладання в умовах лабораторного експерименту визначена за методом Леблана і складала приблизно 3В (рис 1). Упродовж електролізу для підтримки заданої густини струму напругу на клеммах підвищували до 5,4 В. Напруга розкладання розчину в процесі електролізу зростала внаслідок виділення продукту електролізу, який частково залишався на поверхні анода (табл. 2).

7. Виділення з аноліту дрібнодисперсного осаду активованого діоксиду мангану декантацією та фільтрацією на щільному паперовому фільтрі під розрядженням. Отриманий діоксид мангану в контрольному досліді мав розміри частинок 1-2 мкм;

8. Висушування продукту при температурі до  $100^\circ\text{C}$ . При підвищенні температури діоксид мангану переходить з хімічно активної гамма-форми в неактивну бета-форму, тому висушувати його потрібно при невисоких температурах.



**Рис.1.** Вольт-амперна крива отримана на свіже зачищених свинцевих електродах

Таблиця 2

**Показники процесу електролізу (контрольний дослід)**

Вихідна концентрація $MnSO_4$ , г/л	~300
Вихідна концентрація $H_2SO_4$ , г/л	~200
Температура електроліту, °С	23
Густина струму, $A/m^2$	250
Напруга розкладання, В	3,0
Напруга на клеммах електролізера, В	5,4
Тривалість процесу електролізу, хв	60
Приріст маси анода та осаду $MnO_2$ у прианодному просторі, г	1,163
Вихід за струмом, %	80

**Висновки.** Таким чином, на стадії підготовки електроліту на відміну від [6] обробкою гарячою водою манганвмісна суміш звільняється від водорозчинних домішок, а кисневі сполуки мангану наступним кроком за допомогою 30-40% сульфатної кислоти і 30% гідроген пероксиду повністю переводяться в розчинний стан ( $MnSO_4$ ). Незначні домішки  $ZnSO_4$  в електроліті не впливають на процес електролітичного синтезу активованого  $MnO_2$ . Відпрацьований електроліт у зв'язку зі збільшенням концентрації

кислоти в результаті електролізу після відділення  $MnO_2$  використовується для обробки нової порції манганвмісної суміші вилученої з ХДС.

Запропонована послідовність операцій при утилізації манган-цинкових хімічних джерел струму з метою отримання активованого діоксиду мангану дає позитивний результат і може бути рекомендована для лабораторної практики.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бобович Б. Б. Переработка промышленных отходов / Б. Б. Бобович. – М.: «СП Интермет Инжиниринг», 1999. – 445 с.
2. Годунов Е. Б. Новый подход к решению экологического вопроса отработанных химических источников тока и техногенного сырья, содержащего марганец / Е. Б. Годунов, И. Г. Горичев, И. В. Артамонова // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. / Брест. гос. техн. ун-т; под ред. П.С. Пойты [и др.]. – Брест: изд-во БрГТУ, 2011. – Ч. II. – С. 31-34
3. Грин А. С. Промышленные и бытовые отходы: Хранение, утилизация, переработка / А. С. Грин, В. Н. Новиков. – М.: ФАИР-ПРЕСС, 2002. – 336 с.
4. Зарецкий С. А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: Учебник для учащихся техникумов / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, П. Б. Животинский. – М.: Высш. школа, 1980 – 423 с.
5. Каменев Ю. Б. Современные химические источники тока. Гальванические элементы, аккумуляторы, конденсаторы / Ю. Б. Каменев, И. Г. Чезлов. – СПб.: СПбГУКиТ, 2009. – 90 с.
6. Онищенко Д.В. Современное состояние вопроса использования, развития и совершенствования химических источников тока / Д. В. Онищенко // Электронный научный журнал «Исследовано в России», 2007. – С. 1341-1441.
7. Способ утилизации отработанных химических источников тока: Пат. N 2164955 / А. Н. Птицын, Л. И. Галкова, В. В. Ледвий, С. В. Скопов // Опубл. 2001
8. Тарасова Н. П. Экологические проблемы отработанных химических источников тока / Н. П. Тарасова, В. В. Горбунова, С. А. Иванова, В. А. Зайцев // Безопасность в техносфере. – 2011. – № 4. – С. 34-39.

УДК 544.6.018.42-16

*С. В. Логуш, Р. М. Пшеничний*

### ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ФЛУОРИДІВ СИСТЕМИ $KF-BaF_2-LaF_3$

Логуш С. В., Пшеничний Р. М. Електропровідність нестехіометричних флуоридів системи  $KF-BaF_2-LaF_3$ . – Природничі науки. – 2016. – 13: 102–105.

Сумський державний педагогічний університет імені А.С.Макаренка

*Представлено результати синтезу нестехіометричних флуоридів системи  $KF-BaF_2-LaF_3$  та дослідження їх електрофізичних властивостей.*

*Ключові слова:* неорганічні флуориди, тверді розчини, флуорид-іонна провідність.