

УТИЛІЗАЦІЯ КОМПОНЕНТІВ ЕЛЕКТРОДІВ ОСВІТЛЮВАЛЬНИХ ПРИСТРОЇВ

Наведені результати дослідження електрохімічного та хімічного розчинення сплаву платиніт, укритого міддю, а також вилучення з отриманих розчинів іонів Купруму, Нікелю і Феруму. Відображено утилізацію металів електродів освітлювальних пристроїв, виготовлених зі сплаву платиніт, укритого міддю, й попередження забруднення об'єктів довкілля іонами деяких важких металів.

Ключові слова: платиніт, розчинення, вилучення іонів Купруму, Нікелю і Феруму

Вступ

Для виготовлення електродів освітлювальних приладів, а також рекламних пристроїв використовують сплав платиніт, укритий міддю [1]. Платиніт – це сплав на основі заліза та нікелю, що містить (% (мас)): нікель (46÷48), мідь (4,5÷5,5), манган (не більше 0,4), вуглець (не більше 0,05), кремній (не більше 0,3), сірку і фосфор (не більше по 0,015), решта залізо [2]; сплав маркується так: 47НД (47НД-ВИ). Головна особливість цього сплаву – його температурний коефіцієнт теплового розширення, близький до значення даного параметра для платини в діапазоні температур від 203 до 713 К і нетермостійкого скла. Його використовують замість платини для виготовлення струмоводів вакуумної апаратури та освітлювальних приладів. Використання платиніту дозволило відмовитися від дорогих платинових провідників. Електроди ужитих рекламних освітлювальних і електровакуумних приладів, потрапляючи в об'єкти довкілля, є причиною забруднення природних вод і ґрунтів. Один електрод освітлювальних рекламних пристроїв масою 114 мг після повного розчинення може призвести до забруднення вод, які використовують для вирощування риб, до ГДК [3] за іонами нікелю(II) (5358 л) і купруму(II) (570 л). Якщо ж оцінити вплив компонентів дроту «мідь-сплав платиніт» на забруднення вод, які використовують для господарсько-питного й побутового ужитку, то отримуємо такі результати: уже згаданий електрод масою 114 мг після розчинення може забруднити до ГДК за іонами нікелю(II) 535 л води, за іонами феруму(III) – 108 л і за іонами купруму(II) – 5,7 л води. Ця інформація спонукає до роздумів про необхідність попередження забруднення об'єктів навколишнього природного середовища іонами

Купруму, Нікелю та Феруму, після розчинення компонентів електродів освітлювальних приладів у довкіллі.

У роботі досліджено процеси розчинення компонентів системи мідь-нікель-залізо (МНЗ); на першому етапі – розчинення міді з поверхні електродів, а потім компонентів сплаву нікель-залізо. Другий етап – вилучення з утворених розчинів іонів Купруму, Нікелю і Феруму.

Методика експерименту

Для дослідження розчинення сплаву платиніт і катодного відновлення іонів Купруму використано методи вольт-амперометрії [4–8], хроноамперометрії, хроновольтметрії, гравіметрії, гальваностатичного осадження міді та інші, а також деякі можливості обробки експериментальних даних [8].

Для розчинення мідного покриття сплаву платиніт використано розчин, що містить (г/л): $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 160, HCl – 9, KCl – 250 [9]. Особливість цього розчину – можливість багаторазового його застосування.

Вольт-амперні дослідження розчинення сплаву нікель-залізо проводили за участі розчину хлоридної кислоти (0,2 М) у стандартній електрохімічній комірці ЯСЕ-2 з термостатованим анодним простором; електрод порівняння – хлорсрібний насичений. Запис потенціодинамічних кривих відбувався за швидкостей розгортки потенціалу робочого електрода у межах $1 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-1}$ В/с. Для вольт-амперних досліджень використано електрод мікродисковий: дроти-на зі сплаву Ni-Fe, діаметром 0,5 мм знаходилася у скляній оболонці.

Результати досліджень та їх трактування

Розчинення міді з поверхні сплаву платиніт призводить до утворення купрум(I)

хлориду, а за наявності надлишку калій хлориду – до K_2CuCl_3 ; у присутності кисню й хлоридної кислоти купрум(I) хлорид перетворюється у купрум(II) хлорид: $Cu + CuCl_2 \rightarrow 2CuCl$, $Cu + CuCl_2 + 4KCl \rightarrow 2K_2CuCl_3$, $4CuCl + O_2 + 4HCl \rightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$ [10]. За температури 293 К швидкість розчинення міді з поверхні сплаву нікель-залізо дорівнює, в середньому, 11 мг/хв.

Під час електрохімічного розчинення сплаву платиніт в інтервалі зміни потенціалу анода від -200 до $+900$ мВ спостерігали дві хвилі на вольт-амперній кривій (ВАК). Аналіз вольт-амперних залежностей і наявної в літературі інформації [11] дозволяє висловити припущення, що перша хвиля I – E залежностей відповідає розчиненню заліза, а друга – нікелю. Збільшення швидкості розгортки потенціалу електрода супроводжується симбатною зміною граничного струму першої та другої хвиль (рис.1).

Залежність густини сили граничного струму (i , mA/cm^2) першої хвилі розчинення сплаву нікель-залізо від кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу робочого електрода ($S^{1/2}$, $(V/cm)^{1/2}$) описується рівнянням $i(1) = 1,73 + 10,26 \cdot S^{1/2}$; коефіцієнт парної кореляції для цієї залежності $R^2=0,94$. Залежність густини сили струму (i) піка другої хвилі розчинення сплаву нікель-залізо від кореня квадратного швидкості розгортки

($S^{1/2}$) потенціалу робочого електрода описується рівнянням $i(2) = 6,35 + 64,98 \cdot S^{1/2}$; коефіцієнт парної кореляції $R^2=0,95$.

Збільшення температури розчину й електрода призводить до симбатної зміни густини граничної сили струму першої хвилі анодного розчинення сплаву платиніт; коефіцієнт парної кореляції дорівнює 0,93. Температурний коефіцієнт ($\Delta i/\Delta T$) дорівнює $0,1 mA/(cm^2 \cdot T)$. Залежність між “ $\ln i (A/dm^2)$ ” та “ $1/T (K^{-1})$ ” описується рівнянням: $\ln i = -5105,7 \cdot (1/T) + 17,661$; коефіцієнт парної кореляції – 0,90. Енергія активації першої стадії електрохімічного розчинення сплаву Ni-Fe $E_a = 42,5$ кДж/моль.

Оскільки швидкість хімічного розчинення сплаву платиніт за температури 293 К у розчині хлоридної кислоти (HCl ($d=1,150$ г/см³) : H_2O) = 5:1 мала і дорівнює $0,208$ мг/(хв·дм²), то розглянута можливість гальванічної активації цього процесу. Для цього створено гальванічні пари «сплав платиніт Ni-Fe | розчин | метал М» за участі розчинів хлоридної кислоти; метал М – це платина, мідь або свинець. Під час дослідження впливу концентрації розчину хлоридної кислоти на швидкість розчинення сплаву платиніт використано розчини зі співвідношенням концентрованої розчину хлоридної кислоти ($d=1,150$ г/см³) і води: 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 і 5:1. Швидкість розчинення

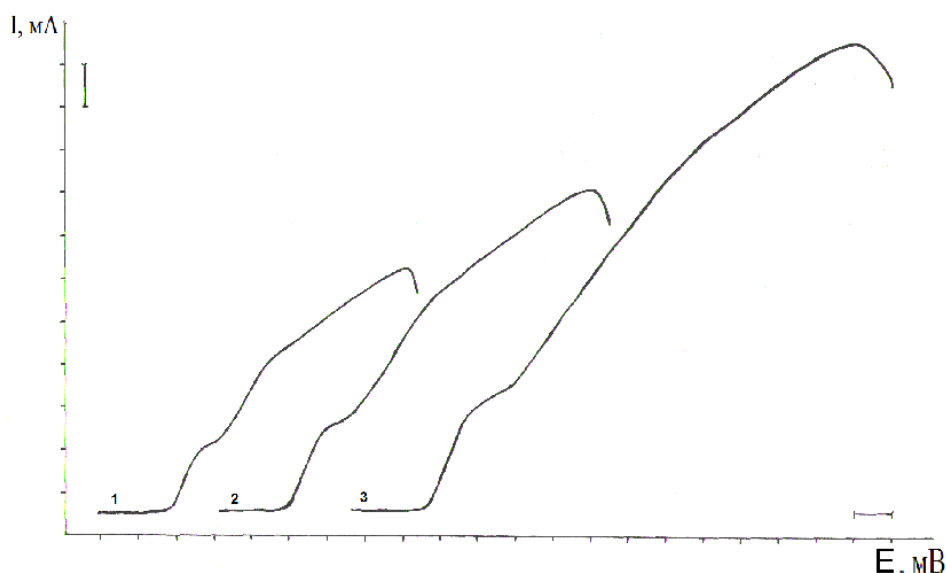


Рис. 1. Вольт-амперні залежності розчинення сплаву нікель-залізо за різних швидкостей розгортки потенціалу робочого електрода (В/с): 1 – $1 \cdot 10^{-2}$, 2 – $2 \cdot 10^{-2}$, 3 – $5 \cdot 10^{-2}$; температура 294 К; потенціал початку запису вольт-амперних кривих -200 мВ; масштаби: струму $0,2$ мА, різниці потенціалів 100 мВ

сплаву платиніт ототожнювали з величиною густини сили струму в електричному колі гальванічної пари. Більші значення густини сили струму зафіксовано для гальванічної пари «сплав платиніт Ni-Fe | розчин | свинець» (рис.2).

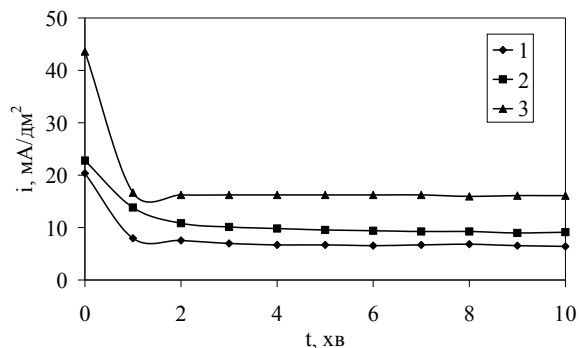


Рис. 2. Хроноамперограма гальванічного ланцюга «сплав платиніт Ni-Fe | розчин | свинець» за участі розчинів хлоридної кислоти (HCl:H₂O): 1 – (1:1), 2 – (2:1), 3 – (5:1)

Зміна різниці потенціалів між електродами гальванічного ланцюга «сплав платиніт Ni-Fe | розчин | свинець» за участі розчинів хлоридної кислоти показано на рис.3.

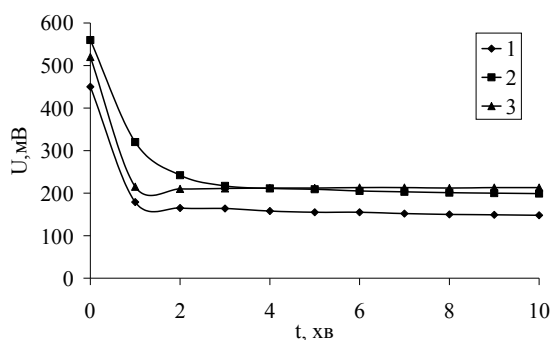


Рис.3. Хроновольтограма гальванічного ланцюга «сплав платиніт Ni-Fe | розчин | свинець» за участі розчинів хлоридної кислоти (HCl:H₂O): 1 – (1:1), 2 – (2:1), 3 – (5:1)

За результатами хроноамперних досліджень гальванічних ланцюгів «сплав платиніт Ni-Fe | розчин | метал М» встановлено, що найбільша швидкість розчинення сплаву платиніт у гальванічному ланцюгу зі свинцем і дорівнює 0,297 мг/(хв•дм²). Отже, гальванічна активація прискорює швидкість розчинення сплаву платиніт у розчині хлоридної кислоти.

Для вилучення іонів Купруму з розчину розчинення міді доцільно застосовувати катодне відновлення. Пропонуємо вилучення

іонів Купруму здійснювати в режимі регенерації розчину розчинення міді. Особливість вилучення іонів Купруму полягає у тому, що їх концентрацію необхідно доводити до початкової у розчині для розчинення міді; при цьому відбувається його регенерація. Після цього розчин можна використовувати повторно для розчинення міді. Раніше було показано, що швидкості розчинення міді у свіжоприготовленому та регенованому розчинах збігаються [12]. Для оцінювання меж густини сили струму відновлення іонів Купруму з розчину розчинення міді використано метод вольт-амперметрії з лінійною розгорткою потенціалу; катодом служив платиновий мікродисковий електрод площею $1,88 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$. Вольт-амперні криві відновлення іонів Купруму за різних швидкостей розгортки потенціалу електрода зображені на рис.4.

Наявність двох хвиль на ВАК (рис.4) відновлення іонів Купруму дозволяє стверджувати, що процес відбувається у дві стадії: перша – перетворення Cu(II) у Cu(I), а друга – трансформація Cu(I) до металу. Залежності густини сили граничного струму першої хвилі ($i(1)$, А/дм²) і густини сили струму піка другої хвилі ($i(2)$, А/дм²) відновлення іонів Купруму від кореня квадратного швидкості зміни потенціалу електрода ($S^{1/2}$) описуються рівняннями $i(1) = 2319,9 \cdot S^{1/2} + 651,09$ і $i(2) = 5856,7 \cdot S^{1/2} + 833,21$ відповідно. Коефіцієнти парної кореляції для цих рівнянь дорівнюють $R^2=0,99$.

Лінійні залежності між густиною сили граничного струму чи густиною сили струму максимуму ВАК і коренем квадратним швидкості розгортки потенціалу електрода дозволяє вести мову про дифузійну природу граничної сили струму чи сили струму максимуму вольт-амперних кривих.

Як і очікувалося, збільшення температури розчину призводить до збільшення швидкості електродного процесу (в одиницях густини сили струму). Залежність густини граничної сили струму “ i , А/дм²” від температури “ T , К” для першої хвилі відновлення іонів Купруму описується рівнянням: $i(1) = 37,414 \cdot T - 9768,4$; коефіцієнт парної кореляції $R^2=0,99$. Залежність між $\ln(i)$ та $1/T$ описується рівнянням: $\ln(i) = -2217(1/T) + 14,66$; коефіцієнт парної кореляції $R^2 = 0,98$. Енергія активації першої стадії відновлення іонів Купруму дорівнює 18,44 кДж/моль.

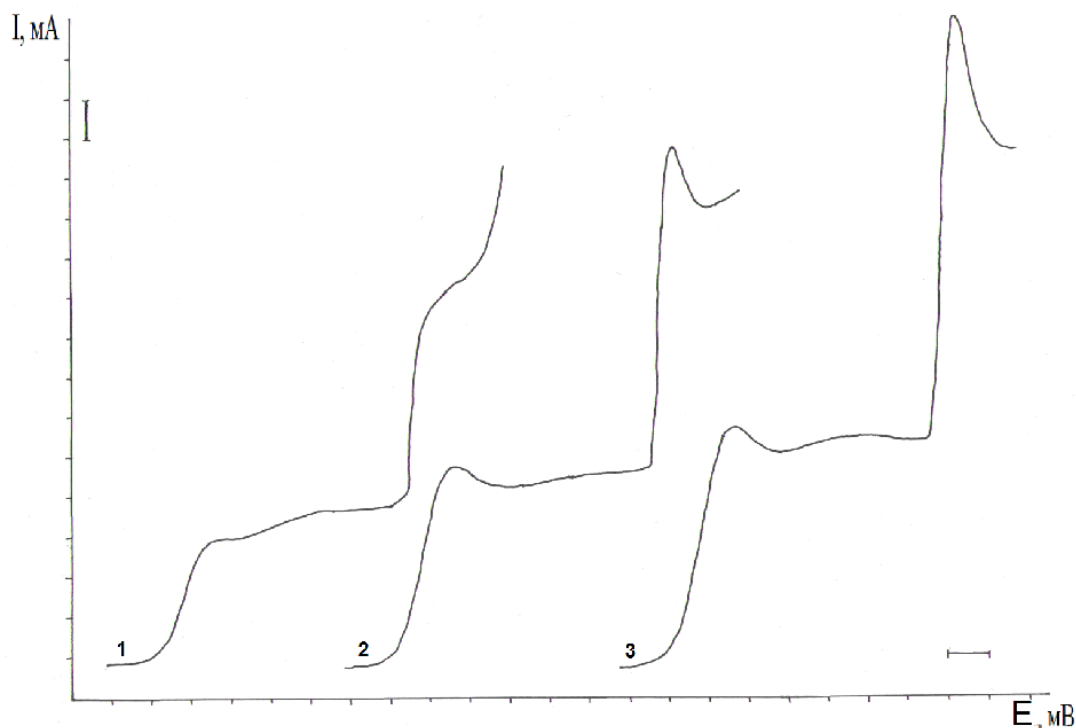


Рис. 4. Вольт-амперні криві відновлення іонів Купруму за різних швидкостей розгортки потенціалу робочого електроду (В/с): 1 – $1 \cdot 10^{-2}$, 2 – $5 \cdot 10^{-2}$, 3 – $1 \cdot 10^{-1}$; температура 300 К; потенціал початку запису вольт-амперних кривих 600 мВ; масштаби: струму 0,05 мА, різниці потенціалів 100 мВ

Залежність густини сили струму піка “і, А/дм²” від температури для другої хвилі ВАК відновлення іонів Купруму описується рівнянням: $i(2) = 140,09 \cdot T - 38996$; коефіцієнт парної кореляції $R^2 = 0,99$. Залежність логарифма натурального густини сили струму вольт-амперної кривої від $1/T$ для другої хвилі відновлення іонів Купруму описується рівнянням: $\ln(i) = -3920(1/T) + 21,01$; коефіцієнт парної кореляції $R^2 = 0,99$. Енергія активації другої стадії відновлення іонів Купруму дорівнює 32,59 кДж/моль.

Для електрохімічного вилучення іонів Купруму з розчину розчинення міді використовували мембранний електролізер [13]. Катодний і анодний простори електролізера розділені катіонообмінною мембраною МК-40.

У катодний об'єм ванни заливали використаний розчин розчинення міді, а в анодний – водний розчин натрій сульфату, масова частка якого 10 %. Анод – титановий, вкритий рутеній(IV) оксидом, катод мідний. Електроліз відбувався за низки густин струму ($3,9 \div 11,9$ А/дм²) протягом 10 хвилин.

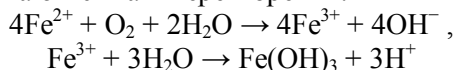
Залежність виходу за струмом міді “ВС, % (мас.)” від катодної густини сили струму “і, А/дм²” описується рівнянням: $ВС = 8,6787 \cdot i -$

17,12; коефіцієнт парної кореляції $R^2 = 0,96$. Мале значення виходу за струмом міді для малої густини сили струму (наприклад, 4 А/дм²) зумовлене процесом хімічного розчинення осаду металу. Природно, що збільшення густини сили струму супроводжується збільшенням виходу за струмом міді. Вилучення іонів Купруму з розчину розчинення міді варто проводити за густини сили струму $12 \div 14$ А/дм².

Іони Нікелю і Феруму після розчинення сплаву платиніт доцільно вилучати з розчину у вигляді малорозчинних гідроксидів металів. Значення рН розчинів, за яких починається і завершується осадження гідроксидів металів відомі [14].

Вилучення іонів Феруму і Нікелю здійснювали у дві стадії: спочатку – іонів Fe(III), а потім іонів Нікелю. Оскільки після розчинення сплаву платиніт Ферум знаходився у розчині у вигляді іонів Fe(II), то необхідно було перетворити його у Fe(III). Для трансформації Fe(II) у іони Fe(III) здійснювали аерацію розчину за допомогою повітряної помпи; швидкість аерації дорівнювала 4 л/хв., час аерації 20 хв. Кислотність розчину контролювали за допомогою рН-метра ST 6021A. Під час аерації розчину

відбуваються такі перетворення:



Для прискорення утворення ферум(III) гідроксиду додавали розчин натрій гідроксиду. Після збільшенні рН розчину до 1,9, починав з'являтися осад зеленого забарвлення. Осадження ферум(III) гідроксиду чинилося за рН=4,1. Завершення утворення $\text{Fe}(\text{OH})_3$ відбулося за рН=4,8. Вилучення іонів Нікелю здійснювали за рН=9,5.

Фільтрат, після вилучення іонів Нікелю і Феруму, аналізували за допомогою розчинів диметилглюксиму й амоній роданіду на вміст згаданих іонів відповідно. У межах чутливості використаних якісних реакцій можна стверджувати, що іони феруму(III) і нікелю(II) у фільтраті відсутні. Такий результат очікуваний, оскільки добуток розчинності гідроксидів феруму(III) і нікелю(II) дорівнюють: $\text{ДР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 3,2 \cdot 10^{-38}$ і $\text{ДР}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 2,0 \cdot 10^{-15}$ [15]; концентрації малорозчинних гідроксидів за температури 293 К дорівнюють: $\text{C}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1,9 \cdot 10^{-10}$ моль/л, $\text{C}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 5,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л [16]. Оцінено вміст іонів феруму(III) і нікелю(II) в одиницях ГДК у водах культурно-побутового використання; узято до уваги, що ГДК згаданих іонів феруму(III) і нікелю(II) у названих водах дорівнюють 0,5 і 1,0 мг/л відповідно [3]. Обчислено, що у розчині після вилучення іонів Феруму і Купруму концентрація іонів Fe^{3+} дорівнює $2 \cdot 10^{-5}$ ГДК, а $\text{Ni}^{2+} - 3 \cdot 10^{-1}$ ГДК. Отже, концентрації іонів феруму(III) і нікелю(II) після їх хімічного вилучення з технологічних розчинів суттєво менші ГДК цих іонів у водах культурно-побутового використання.

Висновки

1. Застосовані методи дозволяють повністю утилізувати компоненти системи мідь-нікель-залізо й запобігти забрудненню об'єктів довкілля токсичними іонами Купруму, Нікелю і Феруму.
2. За густини сили струму, що перевищують силу струму піка вольт-амперних кривих відновлення іонів Купруму утворюються порошки міді різної дисперсності.
3. Для вилучення іонів купрум(II) і електрохімічної регенерації хлоридного розчину розчинення міді доцільно застосувати електролізер з катіонообмінною мембраною.

Список літератури

1. Прецизионные сплавы /Справочное издание под ред. Б.В.Молотилова. – М.:Металлургия,1983. – 439 с.
2. ГОСТ 10994-74. Сплавы прецизионные. Марки.
3. Сахаев В.Г., Щербицкий Б.В. Справочник по охране окружающей среды. – К.:Будівельник, 1986. – 152 с.
4. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.:Мир, 2003. – 592 с.
5. Городыский А.В. Вольтамперометрия. Кинетика стационарного электролиза. – К.:Наукова думка,1988. – 176 с.
6. Allen J.Bard, György Inzelt, Fritz Scholz. Electrochemical Dictionary. – Leipzig : Springer, 2008. – 723 p.
7. Прогрессивные импульсные и переменнотокковые режимы электролиза / Черненко В.И., Литовченко К. И., Папанова И.И. – К. : Наукова думка, 1988. – 171 с.
8. Брановицька С.В., Медведєв Р.Б., Фіалков Ю.Я. Обчислювальна математика та програмування. Обчислювальна математика в хімії і хімічній технології. – К.:Політехніка, Періодика, 2004. – 220 с.
9. Ильин В.А. Технология изготовления печатных плат. – Л.:Машиностроение, 1984. – 77 с.
10. Химическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и оптимизация технологических процессов травления металлов / Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Егорова Л.М. и др. – Харьков: ХНАДУ, 2008. – 224 с.
11. Справочник по электрохимии / Под ред. Сухотина В.И. – Л.: Химия, 1981.– 488 с.
12. Тевтуль Я.Ю., Нечипоренко О.В., Мах Н.Я., Михалецька О.М. Електрохімічна мембранна регенерація хлоридних розчинів травлення міді //Укр хім. ж. – 2008. –Т.74, № 2. – С. 29–33.
13. А. с. 11856. Пристрій для електрохімічного вилучення іонів купрум(II) з відпрацьованих розчинів травлення міді. Я. Ю. Тевтуль, О. В. Храб. Опубл. 16.01.2006 р. Бюл. № 1, 2006 р.
14. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды, –М.: Химия, 1989. – 512 с.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

16. Алексеев В.Н. Качественный анализ. – М.:Госхимиздат, 1960. – 597 с.

Summary

Ya. Yu. Tevtul

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

RECYCLING OF THE LIGHTING UNITS ELECTRODE COMPONENTS

The results of investigation of the electrochemical and chemical dissolution of the copper-covered platinite alloy are reported and possible solutions for extraction and recycling of copper, nickel and iron from the resulting solutions are discussed. The results are related to the recycling technologies for the lighting units electrodes made of platinite and covered with copper. Besides, this technology is expected to make an impact on mitigation and prevention of the environment pollution by some heavy metals.

Key words: platinite, dissolution, extraction of copper, nickel and iron ions