

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ МІДНО-ЦИНКОВИХ СПЛАВІВ У СУЛЬФАМАТНО-СУЛЬФАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

**О. І. Пилипенко**, канд. техн. наук, доцент, **І. С. Зайцева**, канд. хім. наук, доцент,  
**Т. Д. Панайотова**, канд. хім. наук, доцент, **В. М. Шаповал**, студентка

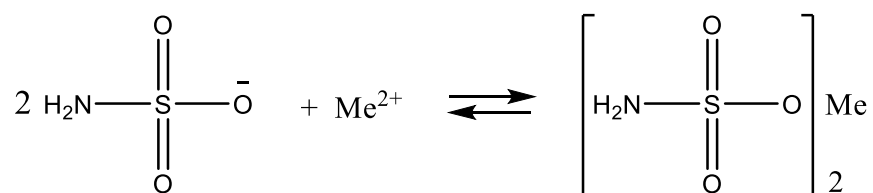
*Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова  
61002 Харків, вул. Маршала Бажанова, 17  
e-mail: Oleksiy.Pylypenko@kname.edu.ua*

Мідно-цинкові сплави (латуні) використовують в промисловості для виготовлення широкої номенклатури виробів та деталей. У процесі їх виготовлення утворюється велика кількість відходів у вигляді висічки, ливарних залишків, стружки; також такими відходами є елементи виробів, що вийшли з ладу за тих чи інших причин. Переробку відходів латуні проводять металургійним способом шляхом переплавлення металу з додаванням до розплаву чистих компонентів сплаву для коригування його складу. Цей спосіб має ряд недоліків, серед яких слід зазначити великі витрати енергії, потрібної для плавки, окиснення розплаву з утворенням шлаку, необхідність використання флюсів і додавання чистих міді та цинку для одержання після плавки латуні заданого складу. Проблемним є використання металургійної переробки у випадку відходів складних багатокомпонентних латуней або наявності на їх поверхні гальванічних покриттів металами. Зазначені проблеми можна вирішити якщо використати електрохімічний спосіб переробки латунних відходів.

Електрохімічний спосіб полягає у анодному розчиненні відходів сплаву у розчині електроліту. При цьому відбувається окиснення компонентів сплаву, які у вигляді іонів надходять до розчину. Катодний процес полягає у відновленні іонів металу з утворенням його осаду на катоді. Внаслідок значної різниці стандартних потенціалів міді і цинку на катоді відбувається відновлення лише іонів міді. Виділення металевого цинку на катоді буде супроводжуватись паралельним виділенням водню і стане можливим лише за умови повного відновлення іонів  $\text{Cu}^{2+}$ . Електроліт для електрохімічної переробки латуні має бути недорогим та забезпечувати досить високу швидкість переробки з одночасним одержанням осаду міді задовільної якості. З цієї точки зору найбільш оптимальними мають бути нітратні, хлоридні або сульфатні електроліти, як такі, що забезпечують високу розчинність солей цинку та міді та досить дешеві. Однак кожен з них має певні недоліки.

Нітратні електроліти характеризуються високою розчинністю нітратів міді та цинку, але анодний процес в них проходить з пасивацією сплаву, а відновлення міді ускладнюється суміщеним процесом відновлення нітрат-іонів. Хлоридні електроліти мають високу корозійну агресивність та досить вартісні. Перспективним є використання сульфатних електролітів, оскільки сульфати міді і цинку добре розчиняються у воді, що дозволяє проводити переробку з досить високою швидкістю. При роботі сульфатних електролітів проявляється їх суттєвий недолік, який полягає в тому, що зростання маси розчиненої латуні приводить до накопичення сульфату цинку у розчині з наступним зменшенням розчинності сульфату міді та погіршення якості осаду. Це обумовлює необхідність періодичної заміни всього розчину або його частини.

Вказаний недолік в значній мірі можна подолати, якщо для переробки латуні використовувати не сульфатні, а змішані сульфатно-сульфаматні електроліти, оскільки сульфамати міді і цинку мають високу розчинність. У чистому вигляді сульфаматні електроліти використовувати не можна, тому що анодний процес в них супроводжується пасивацією латуні з поступовим закисленням розчину і його виходом з ладу. Пасивації можна уникнути при додаванні сульфат-іонів, які є гарними активаторами латуні і обумовлюють активне розчинення сплаву. Не менш цікавим є й можливість утворення комплексних сполук іонів міді і цинку у таких розчинах, оскільки це приведе до покращення якості отриманого катодного осаду металу, що дійсно спостерігається при проведенні експерименту. Для оцінки вірогідності протікання процесів комплексоутворення доцільно провести квантовохімічні розрахунки енергій комплексоутворення, які дозволять пояснити дослідні дані. Здійснено оптимізацію геометрії комплексів аніону сульфамінової кислоти з катіонами цинку та міді (II), методом ROHF у базисі 3-21G(d,p) розраховано енергії комплексоутворення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  з сульфаміновою кислотою – як різниця між повними енергіями комплексів з сумою енергій катіону і ліганду. Для розрахунку прийнято, що реакція відбувається за наступним рівнянням:



Розрахункові дані підтверджуються результатами, наведеними у роботі [1], згідно яких іони  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  утворюють комплексні сполуки з сульфаміновою кислотою, в яких вони зв'язані з сульфамат-аніоном через атом Оксигену та координують два кислотних залишки (рис. 1).

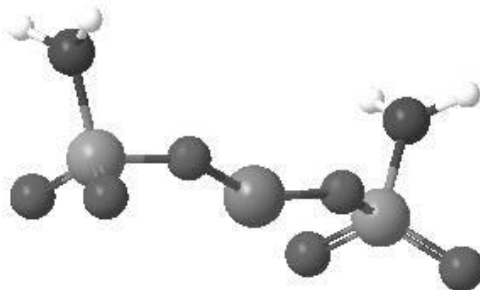


Рис. 1. – Просторова модель комплексу цинку з сульфаміновою кислотою.  
Атом цинку розташований у центрі симетрії моделі

Результати розрахунків енергії зв'язків змодельованих комплексних сполук показали, що енергії реакцій комплексоутворення між катіонами  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$  з аніоном сульфаматної кислоти близькі за значеннями. Це дозволяє пояснити експериментальні дані, згідно яких при електролізі сульфаматно-сульфатних розчинів відбувається утворення щільного осаду міді, який не містить цинку, що цілком співвідноситься з електрохімічними властивостями цих металів.

#### Література

1. Dupont D., Renders E., Raiguel S., Binnemans K. New metal extractants and super-acidic ionic liquids derived from sulfamic acid // Chemical Communications. 2016. – Vol. 52. – P. 7032–7035.