

Irodalom

- [1] Halsall, P.: The Refining of Tin, Metall, 43, 1989., p.:131–136.
- [2] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Forrasztási ónhulladék hasznosítása sósavas oldatok alkalmazásával. BKL Kohászat 144, 3, (2011) 29–33.
- [2] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Application of HCl solutions for recovering pure metal from tin scrap by electrorefining. Hydrometallurgy 8, 2012. 125–126.
- [4] Sillén, L. G. – Martell, A. E.: Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Supplement, Special Publ. No. 25, The Chem. Soc., London, 1964.
- [5] Kelsall G. H. – Gudyanga, F. P.: Thermodynamics of Sn-S-Cl-H₂O system at 298 K, Journal of Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem., 280 (1990), 267–282.
- [6] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Elektrolitos ónraffinálás sósavas oldatokban. BKL Kohászat, 144, 5, (2011) 18–22.
- [7] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Investigation and optimization of tin electrorefining in hydrochloric acid, J. Appl. Electrochem. 42, 8 (2012), 573–584.

TÓTH GERGELY B. – MASAHITO UCHIKOSHI – KÉKESI TAMÁS

Az ón katódos leválását befolyásoló polarizációs jellemzők potenciodynamikus vizsgálata sósavas ón-klorid oldatokban

Sósavas közegű rafináló elektro-lízissel az ólommentes forrasztási ónhulladékok feldolgozása hatékonyan kivitelezhető. Az eljárás hosszú távú működését azonban a katódfém szerkezete erősen befolyásolja. Krono-potenciometrikus technikát alkalmazó potenciodynamikus mérésekkel megállapítottuk az ónkatód polarizációs és kinetikai tulajdonságait különböző sósav- és ónkoncentrációjú oldatokban nyugvó állapot, illetve változó erősségű keverés mellett. A kapott polarizációs görbék kiemelik az elektród-folyamatok legfontosabb jellemzőit, melyek összefüggést mutatnak a katódos leválás szerkezeti jellemzőivel.

1. Bevezetés

A modern, ólommentes forrasztanyagok használatából jelentős mennyiségű és értékű óntartalmú hulladék keletkezik. A hagyományos kohászati hasznosítás helyett a vizes közegű rafináló elektrolyzissel kis volumenben is gazdaságos lehet, valamint nagy tisztaságú terméket adhat [1–3]. A sósavas közeg előnye a kis koncentráció, a jó oldhatóság [4], a drága

		Áramsűrűség / Fémionkoncentráció					
		Nagyon kicsi	Kicsi	Közepes	Nagy	Nagyon nagy	
Inhibíció	Nagyon kicsi	Vagy nincs leválás, vagy FI, aktív csavardiszlokáció esetén csíranövekedés nélkül.			FI dendritok	FI "por"	
	Kicsi				FI or	FI "por", vagy UD, ha nem megfelelő a kristályosodás.	Hidrogénfejlődés, vagy egy másik ion semlegesítése.
	Közepes			Z vagy FT	FT	UD	
	Nagy	Z	FT	FT	UD	UD por termék	
	Nagyon nagy	FT	UD	UD	Hidrogénfejlődés, vagy egy másik ion semlegesítése.		

(FI: Térirányú, elkülönülő növekedés, BR: egyirányú reprodukció, UD: diszperz, egybefüggő elrendeződés, Z: ikerkristályosodás, FT: térirányú, összefüggő leválás.)

■ 1. ábra. Polikristályos katódfém szerkezeti jellemzői különböző körülmények mellett [7]

adalekok nélkül is elérhető nagy áramhatásfok, valamint a nagy tisztaság [2]. A rendezetlen katódos leválási struktúra viszont reális problémát jelent a hosszú távú működésben. A katódfém szerkezetét általában se-

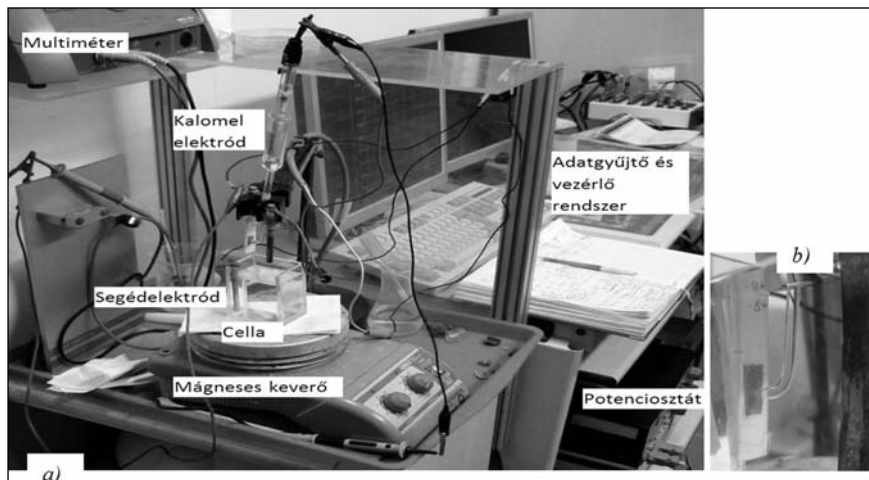
gédanyagokkal, speciális áramforrással [5] vagy mechanikus tömörítéssel [6] igyekeztek módosítani. Azonban az elektród kinetikai viszonyaival ez közvetlenül is befolyásolható. A túlfeszültség mellett az inhibíció és a

katód felületi fémion-koncentrációja is befolyásolja a levált fém szerkezetét [7]. A gyakorlatban a túlfeszültség jellemezhető az áramsűrűség és a fémionok térfogati koncentrációjának arányával. Az 1. ábra szemlélteti a kialakuló polikristályos leválási szerkezeteket, eltérő feltételek mellett. A szerkezetet a túlfeszültség, illetve az ezzel arányosnak tekinthető áramsűrűség/fémion-koncentráció viszony, valamint a leválás aktív helyeit blokkoló inhibíció mértéke szabja meg.

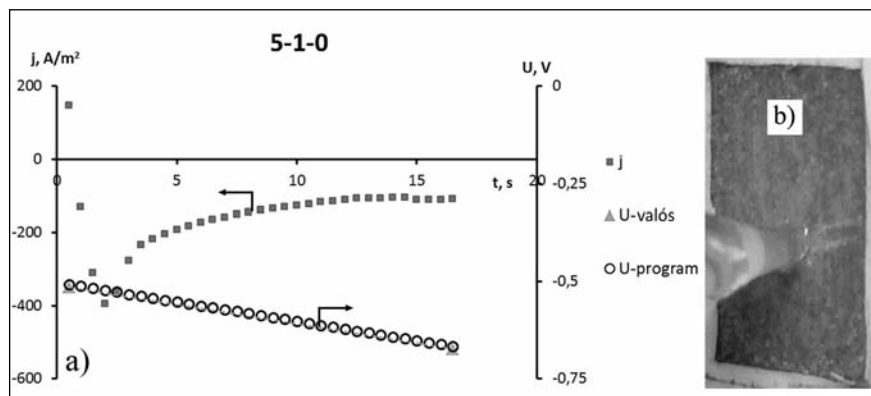
Cél a tömörebb, finomabb kristályokból álló katódos leválás gazdaságos elérése. A diagram és az adott termék összevetésével eldönthető, hogy milyen irányban szükséges módosítani a paramétereket. Általában az alacsonyabb áramsűrűség és a nagyobb mértékű inhibíció eredményezi a legtömörebb leválási feltételeket. Azonban a tisztaság és a költségek, az egyszerűbb technológia, valamint a kloridos közeg adta lehetőségek felderítése céljával kerülni szándékozunk a szerves adalékanyagok használatát.

2. A kísérleti eljárás

Az 1 mol/dm³ szabad HCl-tartalmú oldatok általában stabilak maradnak [1–3], ha elkerüljük az erősen oxidáló körülményeket. Így alapvetően ezeket alkalmaztuk, de a katódos folyamatok során esetleg fellépő helyi savkoncentráció-csökkenés esetén is stabil 2 mol/dm³ HCl-tartalmú oldatokat is vizsgáltunk. A korábbi potenciodynamikus vizsgálatok [8] a katód esetében túl sok leválást okozó hosszú ciklusokon alapultak, amely során a polarizációs görbék nem feleltek meg a valós áramsűrűségnek és potenciálnak. Jelen kísérletek során fél másodpercenként 5 mV-os potenciálugrást kívántunk megvalósítani. A potenciosztát ezt sem volt minden esetben képes teljesíteni, ugyanis a savas oldatban az ón katódos leválása általában nagy rendezetlen kristályokat képez, melyek nagy felülettel nyúlnak be az oldat nagy ionkoncentrációt biztosító belső terébe. A potenciosztát Ayrton-köre nem képes az áramot olyan ütemben növelni, hogy a program szerinti potenciálugrások létrejöhessenek. Ezért egy precíziós (DC üzemi,



2. ábra. A potenciodynamikus mérőrendszer (a) és a mérőcella (b) képe



3. ábra. Potenciodynamikus mérési eredmény az 5 g/dm³ Sn, 1 M HCl-tartalmú nyugvó oldatban

földfüggetlen) multiméterrel a munka- és a referencia elektródok közötti valódi potenciálokat is mértük.

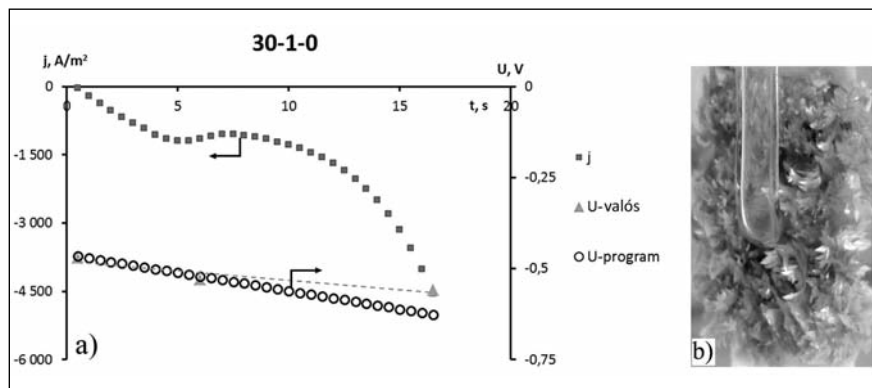
A méréseket technikai tisztaságú ón munkaelektroddal végeztük. Minden mérésnél az aktív elektródfelület középpontját tekintjük referenciapontnak, amihez a kalomel elektród Luggin-kapillárisal csatlakozott. Az ellenelektrod anyaga is tiszta ón volt. A program indításakor a potenciosztát kezdő áramlökését a munkaelektrod helyett egy segédelektroddnak a szabályozási körbe iktatásával lehetett elkerülni. A kísérleti rendszer kiépítését a 2. ábra szemlélteti.

Az áramokat és a programozott túlfeszültségeket számítógépes rendszer regisztrálta. A vizsgált oldatok az 1 és 2 mol/dm³ HCl mellett 0, 2,5, 5, 10, 20, 30 g/dm³ ónt tartalmaztak. A hatások kimutatására 0, 100, 200, 350, 500, 650, 800 1/min fordulatszámú keverést is alkalmaztunk. Az Sn(II)-koncentrációt közvetlen jodometriával ellenőriztük, és szükség esetén korrigáltuk. Az összes ónkon-

centráció meghatározására a jodometriás analízist az ón alumíniumporral végzett teljes precipitációja és forró sósavas visszaoldása után hajtottuk végre. A vizsgálatok során az oldatok az ónt 90%-nál nagyobb arányban Sn(II) formában tartalmazták. A leválasztott kristályok szerkezetének összehasonlítása érdekében a mérések közben és után a munkaelektrod felületén kialakuló rétegekről fényképek készültek. A közel 1000 vizsgálatból nyert nagy adathalmazt Microsoft Visual Basic nyelven írt programokkal dolgoztuk fel.

3. Kísérleti eredmények és értékelésük

A laza, rendezetlen katódos leválás kialakulása a valódi áramsűrűség meghatározását a legtöbb esetben lehetetlenné tette. Ugyanakkor a valódi potenciál és az áramerősség viszonya a leválási morfológiára is utalt. Az egységes formájú diagramokon az X-Y-Z beállítási kódjel szere-



■ 4. ábra. A 30 g/dm³ Sn, 1 M HCl-oldat potenciodynamikus mérési eredménye

pel, ahol X az ónkoncentráció (g/dm³), Y a HCl-koncentráció (mol/dm³) és Z a keverési sebesség (1/min). A bal oldali függőleges tengelyen ábrázolt látszólagos áramsűrűség (j , ■) értékek a kiindulási katódfelület nagyságára vonatkoznak. A jobb oldali tengelyen a munkaelektrodnak a kalomel referenciára vonatkozó potenciálja szerepel. A mért valódi potenciál (▲) és a program szerint tervezett potenciál-értékek (○) csak kis áramok esetén egyeztek meg.

A 3a ábra szerint az 5 g/dm³ Sn és 1 mol/dm³ HCl-tartalmú nyugvó oldatban az áramsűrűség kezdetben emelkedett a potenciál növekedésével, de ez a tendencia hamar megfordult és beállt a határáram, amit a létrejövő diffúzió szabott meg. A 3b ábra megfelelő fényképfelvétele nem mutat jelentős fémleválást.

Az elektrolízis során olyan áramsűrűség alakul ki az elektródon, amelyet az egyensúlyi állapotból kitérítő túlfeszültség biztosít. Noha csak az áramerősség mérhető, állandó felület esetén az áramsűrűség könnyen meghatározható. A reális elektródok katódos polarizációja során azonban a felület állandóságát a leváló kristályok miatt nehéz biztosítani. Általában a munkaelektrodon kialakuló áramsűrűség (i) a Butler–Volmer–Erdey–Grúz-egyenlet szerint írható le:

$$i = |i_{\text{ox}}| - |i_{\text{red}}| = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_{\text{ox}} 2F \eta_{\text{akt}}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{red}} 2F \eta_{\text{akt}}}{RT}\right) \right\} \quad (1)$$

ahol i_{ox} és i_{red} az oxidációs és a redukciós rész-áramsűrűségek, i_0 a csere-áramsűrűség, α_{ox} és α_{red} a töltésátlépési tényezők az oxidációs és redukciós részfolyamatokban, F a Faraday-állandó, η_{akt} az aktiválási túlfeszültség, R az általános gázállandó, T pedig a termodinamikai hő-

mérséklet. Az (1) egyenlet azonban a 3a ábrán nagyon keskeny kezdeti tartományban érvényes. A lassú iontranszport miatt a katódfelületi ionkoncentráció csökken. Ezért csökken az áram is, hiába növekedik tovább a katód túlfeszültsége. Ezt támasztja alá a csere-áramsűrűség (i_0) és a katódos redukcióban közvetlenül résztvevő kémiai elemek oxidált módosulatának ($c_{\text{Sn}^{2+}}$) koncentrációja közti összefüggés [9]:

$$i_0 = 2F c_{\text{Sn}^{2+}} B \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{red}}^{\text{red}} + \alpha_{\text{red}} 2FE_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}}{RT}\right) \quad (2)$$

amelyben B a katódos folyamat kinetikai egyenletéből származó együttható, $\varepsilon_{\text{red}}^{\text{red}}$ a katódos folyamat aktiválási energiája és $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$ az egyensúlyi elektródpotenciál.

Az ónionok sósavas közegben nagy koordinációs számú klorokomplex ionokat képeznek [1,3], melyek nem képesek gyorsan mozogni, továbbá csak bomlásuk után válhatnak elektromosan aktív Sn²⁺ ionokká. A viszonylag kicsi határáram nem volt képes megváltoztatni a katódfelületet a rövid (~20 s) polarizációs mérés során. A vizsgált oldatból nagyon kevés leválás volt tapasztalható, ami látszik a 2b ábrán.

A megnövelt ónkoncentráció a határáram és a leváló ón mennyiségének a 4a ábrán látható növekedé-

sét eredményezte. Az 5, 10, 20 és 30 g/dm³ Sn-tartalmú oldatokban kialakuló határáramok értékei megközelítőleg arányosak az oldat ónkoncentrációjával. A nagyobb ónkoncentrációk esetében a határáram megjelenése csak ideiglenes volt.

Az áram megújult növekedését

katódfelületre merőleges irányban jelentősen megnőtt kristályok okozzák. A valós katódfelület így dinamikusan növekszik. A folyamat során a katódfémről kinyúló, szálas kristályok növekednek, amelyek ónban gazdag oldatrészekkel érintkeznek, így egyedi leválási szerkezet jön létre, amit a 4b ábra mutat be. Az 5. ábrán látható, hogy az oldat erőteljes keverése kis ónkoncentráció mellett is hasonló hatást idéz elő az áram karakterisztikájában, mint nyugvó oldatokban az ónkoncentráció növelése.

A 4a és 5a ábrák összehasonlításából látható, hogy az intenzív keverés annyira kedvez a nagyobb áramok kialakulásának az 5 g/dm³ mellett, mintha az ónkoncentrációt 5-ről 30 g/dm³-re növelnénk nyugvó oldatban. Ugyanakkor a keveréssel előidézett iontranszport az aktív katódfelületre nem egyenletes. Ezt jelzi a kristályok növekedése során regisztrált áramsűrűségpontok szórása. A 4b és 5b ábrák összehasonlítása megmu-

tatja a katódfelületre irányuló iontranszport jelentőségét a morfológia kialakulásában. Fokozott keverés esetén a felület mélyebben fekvő pontjaihoz is jutnak leváló fémionok, így a katódfém tömörebb lesz.

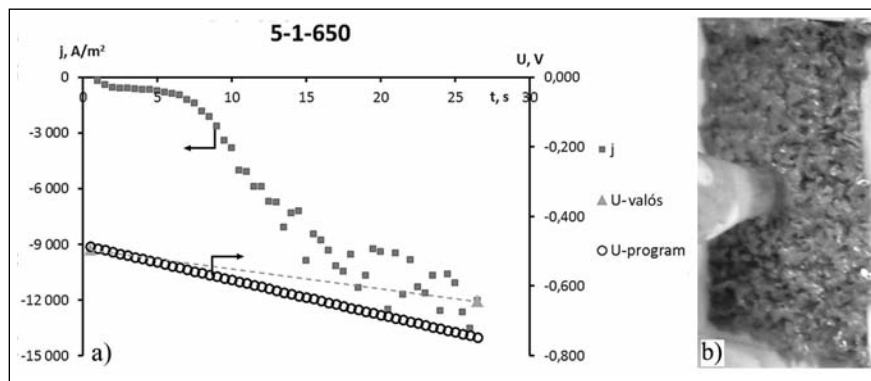
Amennyiben a fémion-utánpótlást csak az oldat belsejében lévő nagyobb ónkoncentráció segíti, viszonylag messze kinyúló kristályok keletkeznek, melyek nagyobb méretű laza szerkezetet képeznek. Noha az áramkarakterisztika meghatározása a rövid ciklusokat tette szükségessé a gyorsan változó felület miatt, a kristályok morfológiai jellemzői is jól megjelentek. Az előnytelen katódos leválással járó, 4. ábrán bemutatott elektrokristályosodást tovább folytatva a kristályok mérete erősen durvul. Erre mutat példát a 6. ábra, amely a jellemző morfológia jobb kimutatása érdekében kis mértékben megnövelt időtartamú potenciodynamikus vizsgálatok eredményeit szemlélteti. A 6a ábra görbéi az előnytelen kristálynövekedésre utalnak. A meredeken növekvő áram a nagy ónkoncentrációjú nyugvó oldatokban az eredeti katódfelülettől távolabbra kinövő kristályokra utal. A 6b ábra az ilyen kellemetlen

leválási forma kifejlett alakját példázza. Az ónban töményebb, nyugvó oldatokban képződő kinyúló dendritek az eredeti katód felületen elszórtabban alakulnak ki, és távolabbra is növekednek.

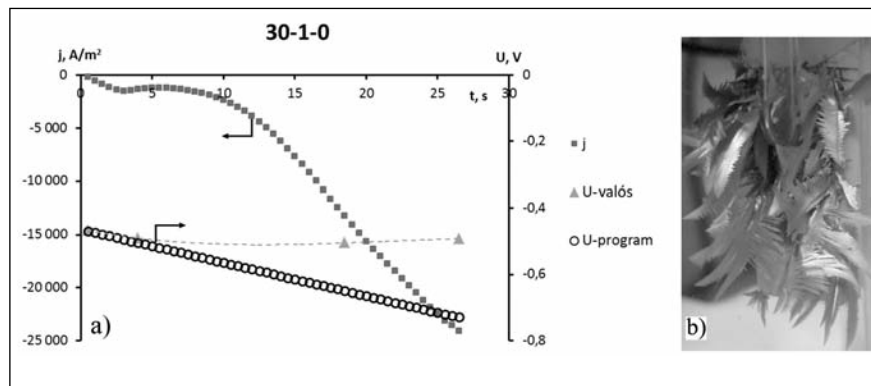
A hosszú, szalaghoz hasonlító lombos leválási struktúra nincs megjelenítve az 1. ábrán látható Winand-diagramon, mivel ez különleges esetet képez. A viszonylag gyors töltésátvételi folyamat a lassú fémion-utánpótlással és a nagy térfogati ónkoncentráció együttes hatása eredményezi az ilyen struktúrát.

Az 6a ábrán az is megfigyelhető, hogy a potenciosztát nem tudta beállítani a mérési program által meghatározott potenciálértékeket. A valódi potenciál messze elmarad a tervezett értékektől a gyorsan növekvő katód-kristályok miatt. A tápegység Ayrtón-áramköre képtelen volt olyan dinamikusan növelni az áramot, hogy így a program szerint előírt túlfeszültség megvalósulhatott volna. A gyorsan fejlődő kristályok által drasztikusan növekvő és a belső oldatrészt elérő katód felület lehetővé teszi nagyobb áramokat, illetve az ábrákon szereplő (j) látszólagos áramsűrűségeket, noha a valódi áramsűrűség (i) valószínűleg aligha növekedett.

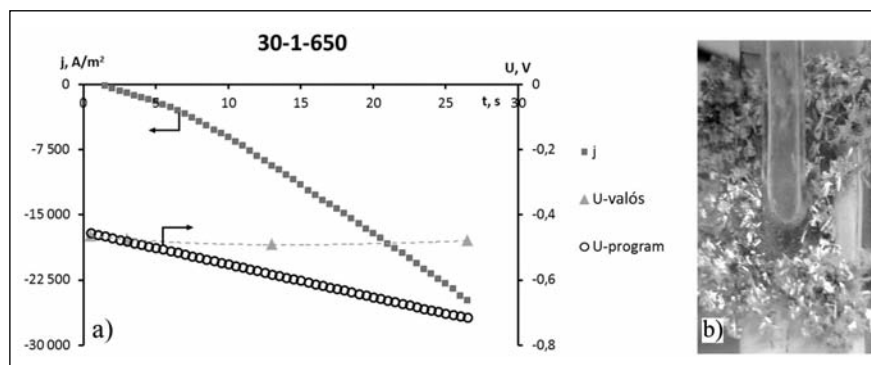
A 7. ábra a növelt ónkoncentráció és az intenzív keverés együttes hatását szemlélteti. Ebben az esetben a határáram-szakasz nem jelenik meg. Megfigyelhető ezenkívül, hogy az áram a nagyobb óntartalmú oldatokban nem ér el nagyobb értékeket a keverés hatására, mivel a kristályok nem érnek el olyan nagy hosszúságot, mint a nyugvó oldatban. Itt a dendritágak gyökerénél is történik fémlevá-



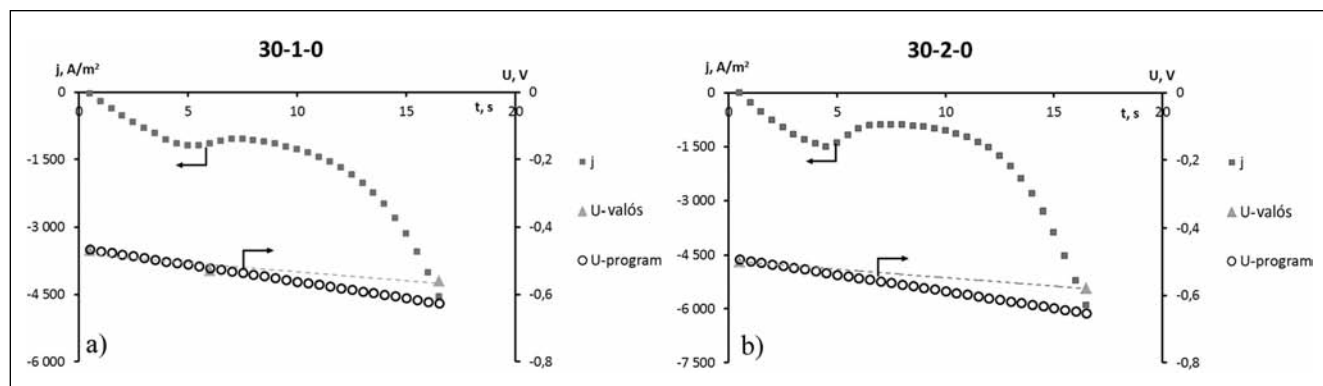
■ 5. ábra. Erősen kevert (650 1/min), 5 g/dm³ Sn, 1 M HCl-tartalmú oldat potenciodynamikus vizsgálati eredménye



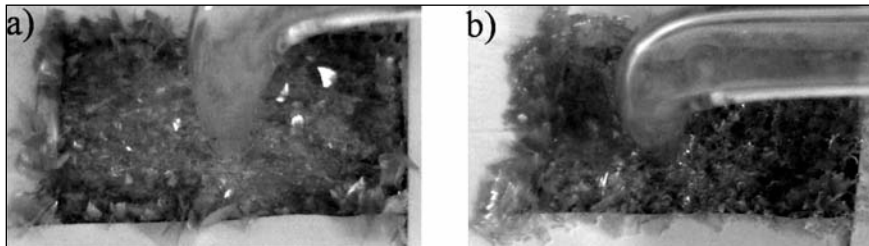
■ 6. ábra. Hosszabb potenciodynamikus vizsgálat a 30 g/dm³ Sn, 1 M HCl összetételű oldattal



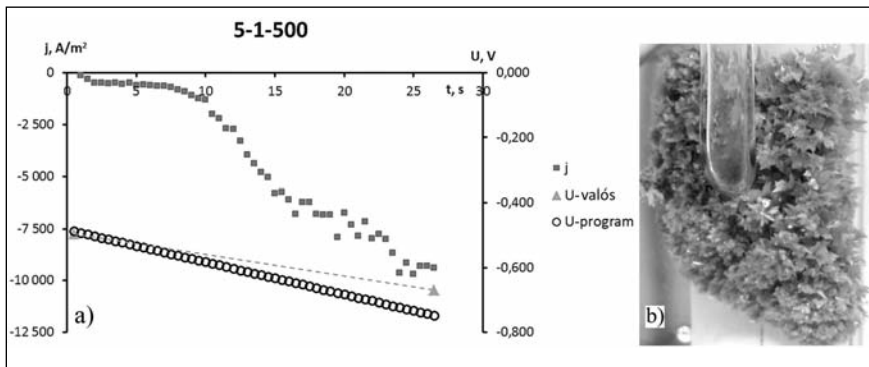
■ 7. ábra. A 650 1/min sebességgel kevert 30 g/dm³ Sn, 1 M HCl összetételű oldattal mért potenciodynamikus eredmények



■ 8. ábra. A 30 g/dm³ ónt és (a) 1, illetve (b) 2 M sósavat tartalmazó nyugvó oldatokkal végzett potenciodynamikus vizsgálat jellemzőinek összehasonlítása



■ 9. ábra. 20 g/dm³ Sn és 1 M (a) ill. 2 M (b) HCl összetételű oldatokból kifejlődött leválás



■ 10. ábra. Potenciodynamikus vizsgálat 5 g/dm³ Sn, 1 M HCl kevert (500 1/min) oldattal

lás, ami sűrűbb csíráképződést eredményez, de nem annyira, mint az alacsony óntartalmú oldatokban.

A hatékonyság számottevően viszszaeshet, ha a katód felületi ónkonzentrációja erősen lecsökken. Kritikus esetben látható hidrogénfejlődés lép fel, ami tovább súlyosbítja a körülményeket. A hidrogénionok leválása lokálisan instabillá teheti az elektrolitoldatot, ami precipitációt idézhet elő, ha jóval 1 mol/dm³ alá csökken a sósav-konzentráció. Ezért a megnövelt szabad sósavtartalom hatását is megvizsgáltuk. A nagy óntartalmú, de eltérő HCl-konzentrációjú oldatokkal kapott görbéket a 8. ábra veti össze. Az 1–2 M tartományban nem lehet meghatározó szerepe a levált ón szerkezetének a módosításában.

Ezt erősíti meg a vonatkozó leválási morfológiák összevetése is. A 9. ábra szerint az elektrolitoldat HCl-konzentrációját 1 mol/dm³ értékről duplájára növelve a termék morfológiája változatlan maradt.

Az 5. ábrán bemutatott kedvező körülmények mellett a megnövelt időintervallumot alkalmazva, a katódos leválás jellemzői a 10. ábrán látható módon javultak. Az áram növekedési üteme a mérés vége felé már mérséklődött, és viszonylag sűrű kristályszerkezet alakult ki. Ezeket a para-

métereket szükséges megfontolni a gyakorlati elektrolízis kifejlesztéséhez.

4. Következtetések

Az ón sósavas közegben történő raffinálós elektrolízise ígéretes eljárás lehet Magyarországon is az ólommentes forrasztási hulladékok feldolgozására. A katódos leválás szabálytalan morfológiája a sósavas közegben tapasztalt gyors töltésátlépési reakció és az ónionok lassú transzportja okán lép fel. A potenciodynamikus mérések kimutatták, hogy az 5 g/dm³ Sn-tartalmú nyugvó oldatban csak viszonylag alacsony (~ 150 A/m²) áramsűrűség fejlődhet ki a katódon. Az ónkonzentráció növelése erős változást okoz a leválás jellemzőiben. Az alkalmazott mérési programmal a határáram szakasza eltűnik 30 g/dm³ Sn-konzentrációnál, és a kristályok irányíthatatlanul fejlődnek a katódfelületre merőleges irányban. Ilyenkor a szekunder dendritágak összenövése lapos, szalag alakú kristályokat eredményezhet. Legjobban az alacsony (~ 5 g/dm³) Sn-konzentrációjú oldatokban tartható kézben az elektro-kristályosodás. Intenzív keveréssel biztosítható a fémionok utánpótlása a katódfelületre.

Ilyen körülmények között a katódtermek tömörsége szemmel láthatóan nagyobb, és a hasonló méretű dendritek egyenletesen oszlanak el a katódfelületen. A sósav-konzentráció az 1–2 mol/dm³ tartományban látszólag hatástalan a katódos folyamatra.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 program eredményeit hasznosítva, 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.

Irodalom

- [1] Rimaszéki G. – Kulcsár T. – Kékesi T.: Forrasztási ónhulladék hasznosítása sósavas oldatok alkalmazásával. BKL Kohászat 144, 3, (2011) 29–33.
- [2] Rimaszéki G. – Kulcsár T. – Kékesi T.: Elektrolitos ónrafinálás sósavas oldatokban. BKL Kohászat, 144, 5, (2011) 18–22.
- [3] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Application of HCl solutions for recovering the pure metal from tin scrap by electrorefining. Hydro-metallurgy 8, 2012. 125–126.
- [4] Stephen, H.: Solubilities of inorganic and organic compounds, Vol.1, Pergamon Press, (1963) Oxford.
- [5] Kulcsár, T. – Dobó, Zs. – Kékesi, T.: The Effect of Micro-impulse Current on the Morphology of Tin Electrodeposited from Chloride Solutions. Materials Science Forum 752, 2013. 294–303.
- [6] Dobo Zs. et al.: Programozott katód-tömörítéssel és áramvezérléssel működő berendezés forrasztási ónhulladék elektrolitos raffinálására és eljárás ennek megvalósítására. Szabadalmi Közlöny és Védjegy-értesítő 14, 2012. 387–388.
- [7] Winand, R.: Electrocrystallization. Hydrometallurgy 29, 1992. 567–598.
- [8] Rimaszéki, G. – Kulcsár, T. – Kékesi, T.: Investigation and optimization of tin electrorefining in HCl solutions, J. Appl. Electrochem. 42, 8 (2012), 573–584.
- [9] Erdey-Grúz T.: Elektrod-folyamatok kinetikája, Akadémiai kiadó, Budapest, 1969