



ЗАСОБИ ВПЛИВУ НА КІНЕТИКУ КАТОДНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІЙ ПЕРЕРОБЦІ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СВИНЦЕВО- КИСЛОТНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

О. І. Сердюк, В. В. Білоусова, Н. В. Ісаєва-Парцванія

Кафедра "Прикладна екологія та хімія",

Донбаська національна академія будівництва і архітектури,

вул. Державіна, 2, м. Макіївка, Україна, 86123.

Отримана 6 червня 2006; прийнята 12 серпня 2006

Анотація. У статті обґрунтована необхідність пошуку технології переробки відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів, а також відображені проблеми, що стоять на шляху вживання електрохімічного способу переробки даного виду відходів. Розглянуто передумови підвищення ефективності переробки відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів, а також поліпшення технологічних параметрів і підвищення екологічної безпеки процесу електрохімічної переробки свинцево-кислотних акумуляторів за рахунок вживання електроліту з домішками поверхнево-активних речовин, що забезпечує високу швидкість катодних процесів при переробці маси відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів, що містить свинець. Описано переваги електрохімічного методу переробки відходів свинцево-кислотних акумуляторів. В статті також поставлені задачі для вирішення проблеми переробки акумуляторів вказаним методом, а також представлені результати лабораторного експерименту з вживання електрохімічного методу для переробки свинцево-кислотних батарей.

Ключові слова: переробка свинцево-кислотних акумуляторів, методи переробки, електрохімічний спосіб переробки свинецьвміщуючих відходів, домішки.

СПОСОБЫ ВЛИЯНИЯ НА КИНЕТИКУ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАННЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А. И. Сердюк, В. В. Белоусова, Н. В. Исаева-Парцвания

Кафедра "Прикладная экология и химия"

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,

ул. Державина, 2 г.Макеевка, Украина, 86123.

Получена 6 июня 2006; принята 12 августа 2006

Аннотация. В статье обоснована необходимость поиска технологии переработки отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов, а также отражены проблемы, стоящие на пути применения электрохимического способа переработки данного вида отходов. Рассмотрены предпосылки повышения эффективности переработки отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов, а также улучшения технологических параметров и повышение экологической безопасности процесса электрохимической переработки свинцово-кислотных аккумуляторов за счет применения электролита с добавками поверхностно-активных веществ, обеспечивающего высокую скорость катодных процессов при переработке свинецсодержащей массы отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов. Описаны преимущества электрохимического метода переработки отходов свинцово-кислотных аккумуляторов. В статье также поставлены задачи для решения проблемы переработки аккумуляторов указанным методом, а также представлены результаты лабораторного эксперимента с применением электрохимического метода для переработки свинцово-кислотных батарей.

Ключевые слова: переработка свинцово-кислотных аккумуляторов, методы переработки, электрохимический способ переработки свинецсодержащих отходов, добавки.

METHODS OF INFLUENCE ON KINETICS OF CATHODE PROCESSES AT THE ELECTROCHEMICAL PROCESSING OF THE WORKED LEAD-ACID ACCUMULATOR

O. I. Serdyuk, V. V. Belousova, N. V. Isayeva-Partsvaniya

*Department "Applied ecology and chemistry",
Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture,
Derzhavina Str., 2, Makiyivka, Ukraine, 86123.*

Отримана 6 червня 2006; прийнята 12 серпня 2006.

Abstract. The necessity of search for the used lead-acid accumulator processing technology is grounded in the article, and also the problems standing on the way of application of electrochemical method of the given type of wastes processing are reflected. Pre-conditions of the processing efficiency increase of the used lead-acid accumulator, and also improvements of technological parameters and the process environmental safety increase of the electrochemical lead-acid accumulators processing, due to application of electrolyte with additions of superficial-active matters, providing high speed of cathode processes at processing of the plumbous mass of the used lead-acid accumulator, are considered. The advantages of the electrochemical lead-acid accumulator scrap processing method are described. In the article the tasks for the solution of the problem of accumulator processing by the indicated method are also put, and also the results of laboratory experiment with application of the electrochemical lead-acid batteries processing method are represented.

Key words: lead-acid accumulators processing, processing methods, electrochemical plumbous wastes processing method, additives.

Введение

Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) составляют до 75% всего вторичного свинцового сырья. На их изготовление в мире расходуется более 60% производимого свинца. Кроме того, СКА относят к классу опасных отходов, что требует особо тщательного рассмотрения вопроса их переработки.

В настоящее время в мире доминируют пиromеталлургические методы переработки СКА. Однако на фоне ужесточения требований к качеству окружающей среды эти методы перестают быть приоритетными. Преимуществом электрохимических технологий переработки является то, что процессы ведутся при умеренных температурах и атмосферном давлении, электролизом на конечной стадии получается металл достаточно высокой степени чистоты, электролиз удачно сочетается с другими технологическими операциями (низкотемпературными гидро- и пиromеталлургическими).

Цель статьи

Внедрение и широкое применение электрохимических технологий наталкивается на ряд

трудностей, связанных как с общими недостатками самой технологии электролитического получения металлов (довольно низкая интенсивность процесса, высокие затраты ручного труда, относительно высокие затраты водных и энергетических ресурсов), так и со специфическими, связанными со сложным составом перерабатываемого сырья. Одной из основных проблем электрохимической переработки СКА является низкая скорость катодных процессов. Известно, что электролизеры не имеют какой-то номинальной производительности, так как она является функцией величины проходящего через электрохимическую систему тока. Соблюдая некоторые конструктивные и расчетные требования, можно обеспечить производительность одного и того же электролизера тем больше, чем больше плотность тока. Опыт показывает, что в процессе извлечения металлов с применением нерастворимых анодов повышение плотности тока увеличивает не только скорость процесса, но и выход по току. Повышение плотности тока позволяет механизировать выгрузку электроосажденного металла, повысить качество катодного осадка и улучшить условия труда. Кроме того, исследования авто-

ров [4] показали, що при підвищенні щільності тока, обумовлене певними параметрами електролізу і складом електроліта, дозволяє значительно прискорити процес переробки свинцевмісного лома СКА і знизити вплив процесу на навколишнє середовище, оскільки з ростом щільності тока виброси шкідливих речовин з поверхні електроліта не збільшуються.

Поэтому проблему совершенствования и интенсификации процессов электрокристаллизации связывают с повышением плотности тока. Технологически эта задача может быть решена двумя путями. Первый путь — использование нестационарных режимов электролиза, характеризующихся непостоянством величины и направления тока во времени. Применение тока сложной формы вместо постоянного ведет к повышению качества покрытий, к высокой производительности установок и гарантирует небольшой удельный расход электроэнергии. Но при этом не всегда удается обеспечить энергоснабжение током сложной формы электролизеров в крупном промышленном масштабе. Второй путь, позволяющий повысить катодную плотность тока, основан на использовании электролизеров-автоматов с подвижными электродами или с особенно интенсивной циркуляцией электролита. Однако более актуальной представляется решение проблемы повышения плотности тока с точки зрения химического совершенствования состава электролита для получения более высоких допустимых плотностей тока, что требует детального изучения механизма влияния компонентов электролита на скорость электрохимического процесса. В ходе исследований Якимчука было установлено, что допустимая катодная плотность тока повышается с увеличением концентрации свинца в электролите, а также при введении органических добавок.

Для выявления добавок, введение которых приводит к повышению плотности тока, а следовательно, ускорению процесса растворения свинца и выделения его из раствора электролита, был изучен механизм влияния различных органических добавок на процесс растворения и осаждения свинца на примере положительных электродов СКА.

В данной работе рассмотрено влияние добавок к борфтористоводородному электролиту на скорость электрохимического осаждения свинца на катодах.

Методика эксперимента

В поисках возможности устранения этих проблем были проведены исследования влияния добавок ПАВ на электрохимический процесс переработки СКА с использованием раствора фторборатного электролита. Выбор электролита был обусловлен тем, что осадки свинца из подавляющего большинства электролитов имеют крупнозернистую структуру вследствие незначительной катодной поляризации этого металла и лишь выделение его из фторборатного и силициоборатного электролита в присутствии добавок происходит при заметной поляризации. Кроме того, фторборатный электролит давно используется для переработки СКА в некоторых странах мира.

Наибольшее влияние на процесс электроосаждения свинца оказывают коллоиды (клеи, желатин, пептон), а также неионогенные, анионоактивные органические вещества и высокомолекулярные ПАВ различной природы.

Скорость процесса осаждения обусловлена катодной плотностью тока и выходом свинца по току. Исследования [5] подтверждают, что на скорость осаждения свинца влияет допустимая катодная плотность тока, которая может быть повышена путем увеличения концентрации свинца в электролите или же путем введения органических добавок.

С целью повышения допустимой катодной плотности тока для переработки использовались следующие вещества в концентрациях: спирты (глицерин, этиленгликоль, изопропиловый спирт), уксусная кислота — 10 г/л; поверхностно-активные вещества (сульфитно-спиртовая барда, Лютензол АО-7, неонил П1013-3НС ($C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mSO_3Na$, $n=10-13$, $m=3$)), енапол ($(C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH) - 1$ г/л.

Использовался электролит следующего состава, г/л: карбонат свинца — 28, борная кислота — 30, борфтористоводородная кислота — 180.

Для определения допустимой плотности тока использовали ячейку Хулла объемом 250 мл, скорость осаждения свинца, катодный

выход свинца по току — в прямоугольной электролитической ячейке из оргстекла рабочим объемом 115 мл. Ток на ячейку подавался от источника постоянного тока с регулируемым напряжением с диапазоном силы тока 0–10 А, напряжения — 0–10 В. В качестве катодов применялись свинцовые пластины толщиной 0,1 см размером 3х8 см, в качестве анодов — фрагменты аккумуляторных решеток того же размера. Электролиз проводился при температуре электролита 20 °С и 40 °С при перемешивании с помощью лабораторной магнитной мешалки. Контроль содержания свинца в электролите производился комплексонометрическим методом. Аккумуляторные решетки предварительно активировались в растворе гидроксида натрия (концентрация 1 г/л) в течение суток, затем промывались дистиллированной водой и высушивались в сушильном шкафу до постоянной массы. Катоды перед опытом высушивались в сушильном шкафу до постоянной массы. Аноды и катоды взвешивались до и после опыта. Электролит после опыта отфильтровывался, фильтр со шламом высушивался в сушильном шкафу. Для опытов использовались только катоды свинцовых аккумуляторов, т. к. аноды, в связи с сильной коррозией и оползанием активной массы, не пригодны для переработки. Контроль содержания свинца в электролите осуществлялся комплексонометрическим методом.

Для контроля скорости проведения процесса рассчитывались следующие параметры: скорость осаждения свинца на катодах ($u_{\text{ос}}$), катодный выход по току ($ВТ_{\text{к}}$), скорость растворения аккумуляторных пластин ($u_{\text{пр}}$), скорость опадения шлама ($u_{\text{шл}}$), анодный выход по току ($ВТ_{\text{а}}$). Катодный выход по току рассчитывался как отношение разницы массы катода до и после опыта за вычетом массы шлама, к подсчитанному теоретически количеству свинца, осажденного на катоде. Масса шлама определялась по разнице веса чистого фильтра и фильтра со шламом. Скорость растворения аккумуляторных пластин (толщина осаждаемого покрытия в единицу времени) определялась по общепринятой методике. Скорость растворения аккумуляторных пластин (скорость опадения шлама) рассчитывались как отношение разницы в массе анода до и после опыта за вы-

четом массы шлама к начальной массе анода в единицу времени. Анодный выход по току определялся как отношение изменения массы анода (за вычетом массы шлама) к разнице в массе анода до и после опыта.

Для определения максимально возможной силы тока, выше которой осадки свинца на катоде получаются некачественными, были проведены опыты по установлению допустимой катодной плотности тока.

Результаты исследования

Введение добавок в электролит оказывает неодинаковое влияние на допустимую катодную плотность тока (рисунок 1).

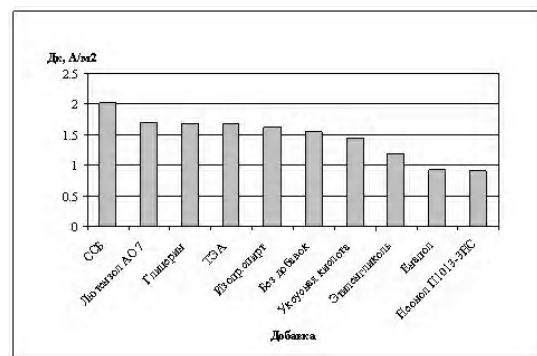


Рис. 1. Влияние добавок на допустимую катодную плотность тока

Из рисунка 1 видно, что введение в электролит таких добавок как ССБ, глицерин и триэтаноламин повышают допустимую катодную плотность тока процесса, а уксусная кислота, этиленгликоль и енапол, наоборот, снижают ее по сравнению с применением электролита без добавок.

Влияние добавок, применение которых наиболее перспективно с точки зрения повышения плотности тока на катодный выход свинца по току, изображено на рисунке 2. Вещества, введение которых приводит к увеличению допустимой катодной плотности тока, способствуют снижению катодного выхода свинца по току. Учитывая погрешность эксперимента, можно сказать, что фактически наблюдается обратная зависимость между плотностью тока и катодным выходом свинца по току. Так уксусная кис-

лота и неонол не повышает допустимую плотность тока по сравнению с исходным электролитом, однако дают лучшие результаты по катодному выходу свинца по току в сравнении с другими добавками, повышающими значение плотности тока. На наш взгляд это объясняется адсорбцией ПАВ, а также веществ, которые в данном случае проявляют поверхностную активность в прикатодном слое.

Снижение ВТк, однако не влияет на скорость осаждения свинца из электролита, поскольку она является функцией плотности тока и зависит от нее прямо пропорционально (рисунок 3).

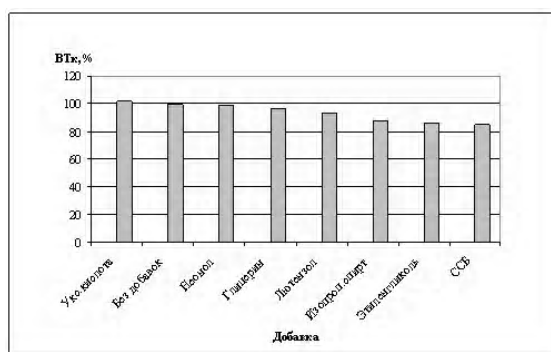


Рис. 2. Влияние добавок на катодный выход свинца по току

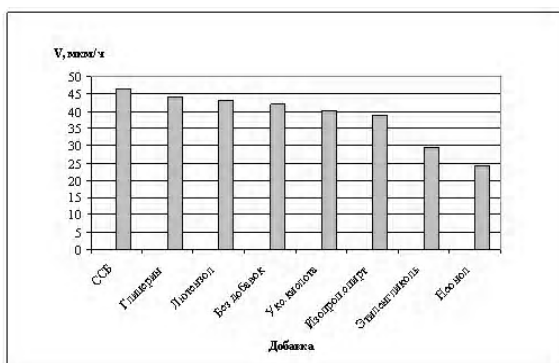


Рис. 3. Влияние добавок на скорость осаждения свинца

Лучшие результаты по скорости осаждения дает введение в электролит ССБ и лютезола.

Было установлено, что при введении таких веществ как этиленгликоль, глицерин, изопро-

пиловый спирт, уксусная кислота и неонол качество катодного осадка мало отличается от осадка, получаемого при использовании электролита без добавок и остается некачественным, в то время как ССБ и лютезол позволяют получать качественные мелкокристаллические относительно гладкие осадки.

Исходя из результатов эксперимента, можно описать влияние добавок на процесс электрохимического растворения и осаждения металла для эффективного управления процессом электрохимической переработки СКА.

Предположительно в данном случае действие органических веществ имеет адсорбционный характер. Об этом свидетельствует, во-первых, снижение поверхностного натяжения на границе электролит - электрод, что указывает на адсорбцию органического вещества, а, во-вторых, изменение скорости осаждения (рисунок 3) и катодного выхода свинца по току. Приведенные данные свидетельствуют о том, что наиболее сильное влияние из использованных в эксперименте добавок на электрохимические процессы оказывают поверхностно-активные вещества.

Различают два основных механизма воздействия поверхностно-активных веществ на кинетику осаждения металлов: при очень прочной адсорбции и при полном или частичном покрытии поверхности металла выделение и растворение металла на покрытой части поверхности практически прекращаются и могут начаться только при освобождении этой поверхности от адсорбированных соединений. Второй механизм действия адсорбированного вещества состоит в большем или меньшем замедлении или ускорении одного из элементарных актов процесса выделения металла, именно разряда иона. Изменение скорости может быть вызвано, например, влиянием адсорбирующего вещества на распределение потенциала на границе фаз, т.е. на падение потенциала в растворе в непосредственной близости к поверхности металла и на самой границе. При этом изменяются адсорбция разряжающегося иона и скорость перехода электрона.

Анализ рисунка 3 показывает, что в данном случае механизм воздействия ПАВ идет по второму пути, поскольку, выделение свинца не только не прекращается, но его скорость в не-

сколько раз возрастает в электролитах с некоторыми ПАВ. Снижение катодного выхода по току в электролитах с ПАВ по сравнению с его величиной для электролита без добавок можно объяснить увеличением катодной поляризации в связи с введением ПАВ. Этот факт доказывает и то обстоятельство, что в результате введения ПАВ, свинец осаждается мелкозернистым, что свидетельствует об увеличении катодной поляризации и создании условий, при которых повышается скорость образования кристаллических зародышей металла на катоде по сравнению со скоростью их роста, а, следовательно, размеры кристаллов уменьшаются. Из этого следует, что перенапряжение увеличивается, а потенциал электрода смещается в сторону электроотрицательности. Для проверки этого факта необходимы дополнительные потенциометрические исследования.

Полученные данные могут быть использованы для дальнейших исследований способов ускорения катодных процессов при переработке свинцово-кислотных аккумуляторов.

Литература

1. Исаева Н. В., Сердюк А. И., Червонцева Н. Н. Влияние ПАВ на процессы осаждения свинца при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторов. // Вестник ДонДАБА. - 2004. - Выпуск 4 (46). - с. 58-62.
2. Теоретические основы электрохимии. Левин А.И. М.: Металлургия, 1972, с. 544
3. Исаева Н. В., Дементьев Д. О. Перспективы снижения загрязнения окружающей среды при переработке отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов. // Матеріали II Міжнародної наукової конференції аспірантів та студентів "Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів". - 2003. - Т.2. - с. 75-76.
4. Якимчук Д.П., Сердюк А.И., Подмарков В.И. Воздействие концентрации соли свинца на кинетику выделения свинца в электрохимической технологии переработки утильных аккумуляторов // Вісник ДДАБА. - 2001. - № 6 (31). - С. 59-62.
5. Якимчук Д.П., Сердюк А.И., Червонцева Н.Н. Влияние ПАВ на процессы электрохимического осаждения свинца // Проблемы экологии. - 1999. - № 2. - с. 36-41.
6. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М.: "Наука", 1966, 222с.

Сердюк Олександр Іванович — доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри "Прикладна екологія та хімія" Донбаської національної академії будівництва і архітектури; інститут Міського господарства та охорони навколишнього середовища. Наукові інтереси: переробка промислових відходів.

Білоусова Валерія Валеріївна — аспірант кафедри "Прикладна екологія та хімія" Донбаської національної академії будівництва і архітектури; інститут Міського господарства та охорони навколишнього середовища. Наукові інтереси: переробка промислових відходів. E-mail: lera15@ukr.net.

Исаева-Парцванія Нина Володимирівна — асистент кафедри "Прикладна екологія та хімія" Донбаської національної академії будівництва і архітектури; інститут Міського господарства та охорони навколишнього середовища. Наукові інтереси: переробка промислових відходів. E-mail: nina_par_is@mail.ru.

Сердюк Александр Иванович — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой "Прикладная экология и химия" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры; институт Городского хозяйства и охраны окружающей среды. Научные интересы: переработка промышленных отходов.

Белоусова Валерия Валериевна — аспирант кафедры "Прикладная экология и химия" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры; институт Городского хозяйства и охраны окружающей среды. Научные интересы: переработка промышленных отходов. E-mail: lera15@ukr.net.

Исаева-Парцванія Нина Владимировна — ассистент кафедры "Прикладная экология и химия" Донбасской национальной академии строительства и архитектуры; институт Городского хозяйства и охраны окружающей среды. Научные интересы: переработка промышленных отходов. E-mail: nina_par_is@mail.ru.

Oleksandr I. Serdyuk — Doctor of chemical sciences, professor, head of the department of applied ecology and chemistry Donbas National academy of Civil Engineering and Architecture; Institute of civil engineering and preservation of the environment. Scientific interests: factory waste utilization.

Valeriya V. Belousova — post-graduate student department of applied ecology and chemistry Donbas National academy of Civil Engineering and Architecture; Institute of civil engineering and preservation of the environment. Scientific interests: factory waste utilization. E-mail: lera15@ukr.net.

Nina V. Isayeva-Partsvaniya — assistant department of applied ecology and chemistry Donbas National academy of Civil Engineering and Architecture; Institute of civil engineering and preservation of the environment. Scientific interests: factory waste utilization. E-mail: nina_par_is@mail.ru.