

УДК 541.136.136.88:504.062.2

А. И. СЕРДЮК, Т. С. БАШЕВАЯ, О. О. ШАМПАТЕЙ

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМА ОТРАБОТАННЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Аннотация. Изучен процесс электрохимического растворения свинцового шлама в борфтористоводородном электролите, а именно, проведена предварительная подготовка объектов исследования – активация активной свинцовой массы, а также определены скорости растворения аккумуляторных пластин (анод), скорости растворения свинцового шлама (анод), скорости выделения свинца на катоде, плотности катодного тока и выхода по току. Показано, что проведение процесса перевода соединений свинца (диоксида и сульфата свинца) в растворимую в кислотах форму при pH 9–10 приводит к снижению концентрации свинца в промывочных водах по сравнению с нейтральной средой в десятки раз. При использовании шлама в электролитической корзине в качестве анода, как более распространенной формы свинцовых отходов, скорость растворения возрастает на 17...20 % по сравнению с аккумуляторной пластиной, что позволяет значительно ускорить процесс электрохимической переработки СКА в виде шлама.

Ключевые слова: свинцовый шлам, отработанные автомобильные аккумуляторы, борфтористоводородный электролит, свинец.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Объемы образования и накопления свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА) увеличиваются с ростом мирового автомобильного парка. Распространенные в мире пирометаллургические методы утилизации СКА ввиду колоссального негативного воздействия на окружающую среду должны быть заменены более экологически чистыми способами. Возросший интерес к электрохимическим способам утилизации СКА объясняется их более высокой экологической чистотой и низкими энергозатратами.

В процессе эксплуатации СКА часть содержимого аккумуляторных пластин опадает в виде свинцового шлама (лома) на дно. То же самое происходит и при электрохимическом растворении пластин СКА за счет их неравномерного растворения. В связи с этим целью данной работы является изучение растворения аккумуляторного шлама электрохимическим методом.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Состав аккумуляторного лома варьирует в широких интервалах значений. По мнению авторов [1], содержание свинца в эбонитовых моноблоках составляет 50...60 %, в термопластовых – 55...63 %, в полиэтиленовых (полипропиленовых) – 62...67 %. В результате анализа данных исследований содержание свинца в виде металла составляет 25...30 %, сульфатной фракции ($PbSO_4$) – 30...35 %, оксидной (PbO_2 , PbO) – 30...35 %, и 25...40 % органических материалов, в которых концентрируются Си и S. 70 % массы шлама составляет свинец.

Электрохимическим путем перерабатываются компоненты СКА, содержащие свинец в виде металла, но не перерабатываются труднорастворимые в большинстве водных растворов электролитов диоксид свинца (PbO_2) и сульфат свинца ($PbSO_4$).

Основной проблемой подготовки или активации активной массы является перевод в растворимую форму диоксида свинца. Существует несколько способов переработки диоксида свинца, описанных в работах [2, 3].

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Исследование процесса переработки утильных свинцово-кислотных аккумуляторов в виде шлама с предварительной обработкой шлама с целью увеличения его степени растворения и уменьшения концентрации свинца в промывочных водах.

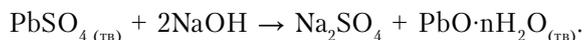
ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Существующие технологии переработки утильных СКА можно разделить на технологии, в которых осуществляется переработка неразрушенных электродов, и технологии, которыми предусмотрено предварительное измельчение активной массы электродных пластин. Процесс переработки с неразрушенными отработанными электродами СКА осложнен тем, что по окончании срока службы аккумулятора электроды, содержащие диоксид свинца, осыпаются в карманах, теряя форму пластины, что ограничивает применение метода утилизации, основанного на использовании неразрушенных пластин.

Для перевода диоксида свинца в растворимую в кислотах форму (оксид свинца) применяли восстановитель – перекись водорода в кислой среде – аккумуляторном электролите. Процесс проводили в течение 1 часа. Концентрацию диоксида свинца определяли иодометрическим методом. Концентрацию перекиси водорода рассчитывали по уравнению реакции с диоксидом свинца с 15%-ым избытком. Концентрацию свинца в промывочных растворах определяли фотометрически с использованием сульфарсазена в качестве индикатора. Значение pH раствора измеряли на иономере pH-121. Размеры шлама составляли 2...5 мм. Шлам растворяли в электрохимической корзине с толщиной слоя 20 мм.

Методики определения скорости растворения пластин (анод), скорости растворения шлама (анод), скорости выделения свинца на катоде, плотности катодного тока и выхода по току описаны в работах [2, 3].

Затем аккумуляторный электролит с остатком перекиси водорода сливали со шлама. Шлам сушили на воздухе 2 часа и затем подвергали десульфатации. Перевод сульфата свинца, составляющего активную массу отрицательного электрода аккумулятора в соединение, растворимое в электролитах на основе борфтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот возможен в результате следующей реакции в 0,1 М растворе NaOH [2, 3]:



После обработки шлама раствором NaOH до щелочной реакции среды его промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе в течение 2 часов. Затем подвергают электрохимической переработке.

Представляет интерес изучение загрязненности промывочных вод соединениями свинца. Известно, что соединения свинца обладают амфотерными свойствами и процесс осаждения гидроксида свинца зависят от pH водного раствора. В работе [4] сообщается, что полное осаждение $\text{PbO} \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ наблюдается при pH равном 9,0, в работе [5] – при pH 10,0–10,2.

Авторами в качестве контроля pH использовано титрование пробы кислотного электролита с наличием шлама 0,1 Н раствором NaOH и Na_2CO_3 (0,40 и 0,56 %) в присутствии индикатора фенолфталеина с переходом окраски в интервале pH, равном 8,2–10,0. Появление малиновой окраски индикатора в этом случае соответствует pH равном 9,0–10,0. Рассчитав полученное соотношение количества электролита со шламом и 0,1М раствора NaOH или Na_2CO_3 , проводим десульфатацию всего шлама. Затем сливаем отработанный раствор со шлама и сушим шлам на воздухе в течение 2 часов. В результате такого проведения процесса десульфатации имеем концентрацию свинца в промывочных водах на два порядка более низкую, чем в нейтральной среде (таблица 1). После этого шлам подвергают электрохимической переработке в электролитической корзине. Таким путем также обрабатывали неразрушенные пластины СКА.

Таблица 1 – Осаждение свинца из водного раствора в зависимости от pH среды и концентрация свинца (С_{Pb}) в промывочной воде

Процесс осаждения	Начало осаждения (0,01 М)	Практически полное осаждение
pH	7,0	9,0
С _{Pb} , мг/дм ³ (осадитель NaOH)	130	1,4
С _{Pb} , мг/дм ³ (осадитель Na ₂ CO ₃)	97	0,082

Было изучено электрохимическое и химическое растворение соединений свинца на аноде в процессе электролиза. В исследовании использовали как неразрешенные пластины СКА, так и шлам в электролитической корзине глубиной 20 мм.

Для этого брали три одинаковые пластины. После высушивания до постоянной массы пластины были взвешены. Первую пластину поместили в электролит с температурой в 20 °С и подачей тока в 0,2А, вторую – в электролит с температурой в 40 °С и подачей тока в 0,2А и третью – без подачи тока и с температурой в 40 °С. Состав электролита HBF_4 – 180 г/л, $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ – 30 г/л, HVO_3 – 30 г/л, сульфидно-спиртовая борда 1 г/л. По прохождении трёх часов пластины высушили до постоянной массы и взвесили. Определено, что химическое растворение протекает со скоростью равной 0,068 кг/(м²·час). Сравнили скорость химического растворения с электрохимическим при том же составе электролита, данные сведены в таблице 2.

Таблица 2 – Скорости химического и электрохимического растворения пластин СКА

Сила тока, А	Температура, °С	Скорость растворения, кг/(м ² ·час)
0,2	20	0,37
0,2	40	0,50
0	40	0,068

Суммарное растворение составило в первом случае 0,37 кг/(м²·час) и во втором 0,5 кг/(м²·час), следовательно, химическое растворение по отношению к электрохимическому составляет 18,4 % (40 °С) и 13,6 % (20 °С) для первой и соответственно второй пластины.

Было определено, что с увеличением скорости растворения анода вклад химического растворения будет уменьшаться при одинаковой температуре. При скорости растворения 2 кг/(м²·час) вклад химического растворения составит 3,5 %.

Также авторы сравнили скорости растворения анода (пластины) и выделения свинца на катоде при различных условиях таблица 3.

Таблица 3 – Скорости электрохимического растворения свинцового шлама и выделения свинца

Скорость растворения пластин, кг/(м ² ·час)	Скорость растворения шлама (анод), кг/(м ² ·час)	Скорость выделения свинца на катоде, кг/(м ² ·час)	Температура, °С	Плотность катодного тока, А/м ²	Выход по току, %
0,37	0,69	0,51	20	150	73
0,42	0,71	0,53	20	170	74
6,3	11,3	5,0	40	800	75
3,0	5,2	2,9	40	320	98
1,2	2,0	1,1	40	300	97
0,54	0,86	0,45	40	106	89

Скорость растворения пластины при 40 °С превышает скорости выделения при различных условиях на разную величину и в среднем составляет 7,8 %. Определено, что при температуре электролита 20 °С скорость растворения ниже скорости выделения, следовательно, содержание свинца в растворе будет снижаться. При температуре в 40 °С скорость растворения выше скорости выделения и содержание свинца в электролите будет увеличиваться.

При применение шлама в электролитической корзине в качестве анода скорость растворения возрастает на 17...20 % по сравнению с пластиной. Это, по-видимому, объясняется большей площадью контакта шлама с электролитом по сравнению с пластиной.

ВЫВОДЫ

Проведение процесса перевода соединений свинца (диоксида и сульфата свинца) в растворимую в кислотах форму при pH 9–10 приводит к снижению концентрации свинца в промывочных водах по сравнению с нейтральной средой в десятки раз. Это позволяет значительно ускорить процесс электрохимической переработки СКА как в виде пластин, так и в виде шлама. Скорость переработки

свинцового шлама, как более распространенной формы свинцовых отходов, на 17...20 % выше, чем свинцовых пластин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хрусталева, Д. А. Аккумуляторы / Д. А. Хрусталева. – Москва : Изумруд, 2013. – 224 с. – Текст : непосредственный.
2. Морачевский, А. Г. Актуальные проблемы утилизации лома свинцовых аккумуляторов / А. Г. Морачевский. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 9. – С. 1467–1476.
3. Рипная, М. М. Влияние концентрации соли свинца в борфтористоводородном электролите на его эксплуатационные и экологические параметры при электрохимической переработке утильных автомобильных аккумуляторов / М. М. Рипная, А.И. Сердюк. – Текст : непосредственный // Научно-технический журнал «Строительство и техногенная безопасность» ; Симферополь : ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского». – 2020. – № 18(70). – С. 157–164.
4. Перегончая, О. В. Практикум по аналитической химии. Физико-химические методы анализа : учебное пособие / О. В. Перегончая, С. А. Соколова. – Воронеж : Воронежский Государственный Аграрный Университет им. Императора Петра Первого, 2017. – 100 с. – ISBN 2227-8397. – Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. – URL: <http://www.iprbookshop.ru/72731.html> (дата обращения: 26.03.2021). – Режим доступа: для авторизир. пользователей.
5. Штриплинг, Л. О. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов : учебное пособие / Л. О. Штриплинг, Ф. П. Туренко. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2005. – 192 с. – Текст : электронный. – URL: ekolog.org/books/23/2_6_3.htm (дата обращения: 26.03.2021)

Получена 06.10.2021

О. І. СЕРДЮК, Т. С. БАШЕВА, О. О. ШАМПАТЕЙ ПЕРЕРОБКА ШЛАМУ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СВИНЦЕВО-КИСЛОТНИХ АКУМУЛЯТОРІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ СПОСОБОМ ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Вивчено процес електрохімічного розчинення свинцевого шламу в борфтористоводневому електроліті, а саме, проведена попередня підготовка об'єктів дослідження – активація активної свинцевої маси, а також визначені швидкості розчинення акумуляторних пластин (анод), швидкості розчинення свинцевого шламу (анод), швидкості виділення свинцю на катоді, щільності катодного струму і виходу по струму. Показано, що проведення процесу переведення сполук свинцю (діоксиду і сульфату свинцю) в розчинну в кислотах форму при рН 9–10 призводить до зниження концентрації свинцю в промивних водах в порівнянні з нейтральним середовищем в десятки разів. При використанні шламу в електролітичному кошику в якості анода, як більш поширеної форми свинцевих відходів, швидкість розчинення зростає на 17...20 % в порівнянні з акумуляторною пластиною, що дозволяє значно прискорити процес електрохімічної переробки СКА у вигляді шламу.

Ключові слова: свинцевий шлам, відпрацьовані автомобільні акумулятори, борфтористоводневий електроліт, свинець

ALEXANDER SERDYUK, TATIANA BASHEVA, OLEG SHAMPATEY PROCESSING OF SLUDGE FROM SPENT LEAD-ACID BATTERIES BY ELECTROCHEMICAL METHOD Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. The process of electrochemical dissolution of lead sludge in hydrogen borofluoride electrolyte was studied, namely, preliminary preparation of the objects of study – activation of active lead mass was carried out, and the dissolution rates of battery plates (anode), the dissolution rate of lead sludge (anode), the rate of lead release at the cathode, cathode current density and current output were determined. It is shown that the process of converting lead compounds (lead dioxide and lead sulfate) into an acid-soluble form at pH 9–10 leads to a decrease in the concentration of lead in the washing waters in comparison with the neutral medium by tens of times. When using sludge in an electrolytic basket as an anode, as a more common form of lead waste, the dissolution rate increases by 17...20 % compared to the battery plate, which significantly speeds up the process of electrochemical processing of SKA in the form of sludge.

Key words: lead sludge, used car batteries, hydrogen borofluoride electrolyte, lead.

Сердюк Александр Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: разработка физико-химических основ переработки промышленных отходов.

Башевая Татьяна Сергеевна – кандидат технических наук, доцент; заведующая кафедрой техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: разработка физико-химических основ переработки утильных свинцово-кислотных аккумуляторов.

Шампате́й Олег Олегович – студент ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: инженерная защита окружающей среды.

Сердюк Олександр Іванович – доктор хімічних наук, професор кафедри техносферної безпеки ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: розробка фізико-хімічних основ переробки промислових відходів.

Башева Татяна Сергіївна – кандидат технічних наук, доцент; завідувач кафедри техносферної безпеки ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: розробка фізико-хімічних основ переробки відпрацьованих автомобільних акумуляторів.

Шампате́й Олег Олегович – студент ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: інженерний захист навколишнього середовища.

Serdyuk Alexander – D. Sc. (Chemical), Professor, Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of physical and chemical bases of industrial waste processing.

Basheva Tatiana – Ph. D. (Eng.), Associate Professor; Head of Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of physical and chemical foundations for the processing of used lead-acid batteries.

Shampatey Oleg – a student, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: environmental engineering.