

УДК 541.135

А. И. СЕРДЮК, М. М. ЯЛАЛОВА

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

**ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОГЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СВИНЦОВЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ**

Аннотация. Изучен количественный состав выбросов фторидов и соединений свинца в зависимости от состава электролита для электрохимической переработки отработанных свинцово-кислотных автомобильных аккумуляторов. Выведена зависимость содержания фторидов и соединений свинца в выбросах от концентрации кремнефтористоводородной кислоты и ее свинцовой соли. Показано, что выбросы свинца составляют всего лишь 10 % от общих выбросов в атмосферный воздух, а наличие фторидов в выбросах на 89 % обусловлено содержанием кислоты в составе электролита. Установлено, что количество выбросов фторидов и соединений свинца с зеркала электролита не зависит от плотности приложенного тока.

Ключевые слова: выбросы загрязняющих веществ, свинцово-кислотные аккумуляторы, электрохимическая переработка, соединения свинца, фториды.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Отработанные свинцово-кислотные аккумуляторы относятся к категории высокотоксичных отходов и представляют значительную угрозу окружающей среде. В настоящее время наиболее перспективными по сравнению с пирометаллургическими методами являются технологии электрохимических процессов, основанные на химическом либо электрохимическом растворении свинецсодержащих компонентов аккумуляторов (пластин, шлама) [1]. Электрохимические процессы, лежащие в основе явления электролиза, неплохо сочетаются с другими операциями. При этом затрачивается меньшее количество энергии, образуется мало опасных отходов, органическая фракция в полном объеме выводится из процессов передела, в роли окислителя и восстановителя выступает электрический ток, и, поэтому исключается необходимость введения дополнительных реагентов, а также полностью отсутствуют выбросы диоксида серы. Кажущаяся дороговизна предлагаемого метода компенсируется снижением затрат на сборы за загрязнение окружающей среды свинцом и диоксидом серы. Но при этом происходит выделение вредных веществ с поверхности ванн в рабочей зоне, так как полностью герметизировать ванны невозможно. Это является препятствием с точки зрения распространения и использования этого метода.

На основе кремнефтористоводородной кислоты разработан состав электролита для переработки свинцово-кислотных автомобильных аккумуляторов [2]. Этот электролит устойчив в эксплуатации и легко поддается корректировке. Его изготовление проще и значительно дешевле, так как кремнефтористоводородная кислота получается на суперфосфатных заводах, как отход производства [3].

Фтористые газообразные соединения SiF_4 и HF , выделяющиеся при разложении кремнефтористоводородной кислоты, являются высокотоксичными соединениями, а их производные – сильными инсектицидами, которые негативно влияют на окружающую среду и здоровье человека, поэтому их выделение в атмосферу выше предельнодопустимых концентраций – недопустимо ($\text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 0,1 \text{ мг/м}^3$ (по фтору) [4].

Актуальность работы обусловлена тем, что изучение влияния состава электролита для переработки свинцово-кислотных аккумуляторов на выброс вредных веществ с поверхности ванн представляет несомненный интерес с точки зрения снижения нагрузки на окружающую среду при проведении данного процесса.

© А. И. Сердюк, М. М. Ялалова, 2017

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Установлено [5], что выбросы газообразных загрязняющих веществ с поверхности электролита не зависят от плотности тока при электролизе и переработке автомобильных аккумуляторов. В работе [6] показано, что электрохимическая технология переработки свинцово-кислотных аккумуляторов приводит к относительно небольшим выбросам вредных веществ (концентрация свинца и фторидов на границе санитарно защитной зоны предприятий не превышают предельно допустимых концентраций), однако из-за непрерывного контакта с технологическим оборудованием при переработке отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов угроза наступления отдаленных последствий воздействия фторидов и свинца, накапливающегося в организме рабочих, сохраняется.

ЦЕЛЬ

Установить количественную закономерность выбросов фторидов и свинца, как основных вредных веществ при электрохимической переработке отработанных автомобильных свинцово-кислотных аккумуляторов, от состава электролита.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

В качестве электролита использовали водный раствор, состоящий из борной кислоты, свинцовой соли кремнефтористоводородной кислоты, свободной кремнефтористоводородной кислоты. Концентрация борной кислоты – 25 г/л. Химические вещества применялись марки «ч». В качестве поверхностно-активного вещества применяли желатин с концентрацией 0,5 г/л. Температура электролита – 25 °С. В качестве анода использовали специально обработанную ячейку отработанного аккумулятора [7]. Катодом служила свинцовая пластинка. Катодная плотность тока составляла 100 А/м².

Данные измерений удельного количества фторидов в зависимости от концентрации кремнефтористоводородной кислоты, выделяющихся с поверхности электролитов, представлены в таблице 1. Концентрация соли свинца постоянна и составляет 40 г/л.

Таблица 1 – Зависимость удельного количества фторидов ($V_{удF}$), выделяющихся с поверхности электролитов, от концентрации кремнефтористоводородной кислоты ($C_{H_2SiF_6}$) в них

$C_{H_2SiF_6}$, Г/Л	0	25	35	45	60	90
$V_{удF}$, МГ/(С·М ²)	0	5,0	11	14	18	28

Графическая зависимость выбросов от состава электролита, рассчитанная по методу наименьших квадратов, приведена на рисунке 1.

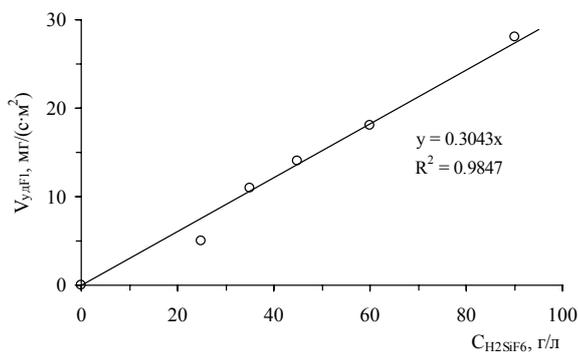


Рисунок 1 – Зависимость удельных выбросов фторидов ($V_{удF}$) с поверхности электролита от концентрации кремнефтористоводородной кислоты ($C_{H_2SiF_6}$) в нем при постоянной концентрации соли свинца, равной 40 г/л.

Исходя из результатов, приведенных на рисунке 1, удельное количество фторидов (по фтору), выделяющееся с поверхности электролитов для свинцевания ($V_{удF}$, мг/(с·м²) будет составлять:

$$V_{\text{yдF}_1} = 0,31 \cdot C_F, \quad (1)$$

где C_F – концентрация кремнефтористоводородной кислоты в электролите, г/л.

Исследования также проводили при других постоянных концентрациях соли свинца, равных 74 и 105 г/л. Результаты, полученные при других концентрациях соли свинца, аналогичны предыдущим.

Эксперименты также проводили при плотности тока на катоде 0, 200 и 300 А/м². Показано, что выбросы фторидов и свинца не зависят от катодной плотности тока, определяющей скорость процесса выделения из раствора металлического свинца на катоде.

Измеряли количество выбросов фторидов с поверхности электролита при постоянной концентрации кремнефтористоводородной кислоты, равной 25 г/л, и переменной концентрации соли свинца (по свинцу) от 30 до 120 г/л по методике, описанной в работе [1]. Рассчитывали разницу выбросов фторидов ($V_{\text{yдF}_2}$) за счет соли свинца, с одной стороны, и кремнефтористоводородной кислоты с концентрацией равной 25 г/л, с другой.

Результаты измерения количества фторидов, выделяющихся с зеркала электролитов с разным содержанием соли свинца в них при одинаковой катодной плотности тока, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Удельное количество фторидов ($V_{\text{yдF}_2}$) и свинца ($V_{\text{yдPb}}$), выделяющихся с поверхности электролитов, при разной концентрации соли свинца (по свинцу) (CP_b) в них

C_{Pb} , г/л	0	30	45	75	90	120
$V_{\text{yдF}_2}$, мг/(с·м ²)	0	0,21	0,30	0,55	0,65	0,85
$V_{\text{yдPb}}$, мг/(с·м ²)	0	0,40	0,55	0,90	1,1	1,5

При других концентрациях кремнефтористоводородной кислоты, равных 70 и 110 г/л, получены аналогичные результаты вышеприведенным.

По методу наименьших квадратов рассчитали зависимость выбросов фторидов ($V_{\text{yдF}_2}$) и свинца ($V_{\text{yдPb}}$) от концентрации соли свинца (CP_b) в электролите, которая представлена на рисунке 2.

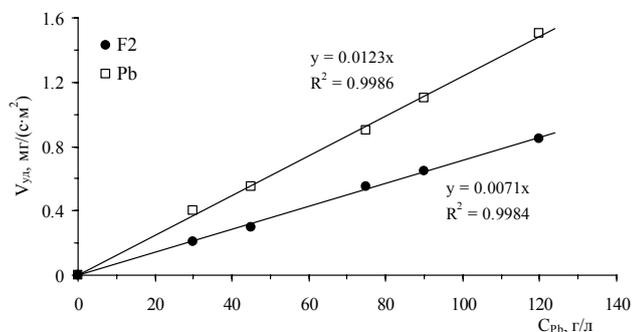


Рисунок 2 – Линейная зависимость выбросов фторидов ($V_{\text{yдF}_2}$) и свинца ($V_{\text{yдPb}}$) от концентрации соли свинца (CP_b) в электролите (линейная аппроксимация выполнена по методу наименьших квадратов).

Исходя из результатов, приведенных на рисунке 2, имеем уравнение:

$$V_{\text{yдF}_2} = 0,007 \cdot C_{Pb}, \quad (2)$$

где CP_b – концентрация кремнефтористоводородного свинца (по свинцу) в электролите, г/л.

Следует отметить, что наиболее токсичными являются фториды и соли свинца, так как борная кислота в атмосфере имеет 4-й класс опасности (ПДК_{р.з.} = 10 мг/м³) и относится к малоопасным веществам. В материалах [8] катодный выход свинца по току составляет 99,8 %, это говорит о том, что разряд H^+ с выделением водорода имеет незначительное место.

Выбросы свинца, исходя из результатов, приведенных на рисунке 2, описываются уравнением:

$$V_{\text{yдPb}} = 0,01 \cdot C_{Pb}, \quad (3)$$

где CP_b – концентрация кремнефтористоводородного свинца (по свинцу) в электролите, г/л.

Суммарные удельные выбросы фторидов с поверхности электролита ($\Sigma V_{y\partial F}$) рассчитываются с учетом уравнений (1) и (2) по формуле:

$$\Sigma V_{y\partial F} = V_{y\partial F1} + V_{y\partial F2} = 0,31 \cdot C_F + 0,007 \cdot C_{Pb}, \quad (4)$$

где C_F и CP_b – концентрации кремнефтористоводородной кислоты (по фтору) и кремнефтористоводородного свинца (по свинцу) соответственно, г/л.

Суммарные удельные выбросы фторидов и свинца с поверхности электролита (ΣV) рассчитываются по следующей формуле:

$$\Sigma V = V_{y\partial F1} + V_{y\partial F2} + V_{y\partial Pb} = 0,31 \cdot C_F + 0,007 \cdot C_{Pb} + 0,01 \cdot C_{Pb}, \quad (5)$$

Рассчитаем выбросы фторидов и свинца для электролита, состав которого аналогичен приведенному в патенте [2], а именно, г/л: свинец кремнефтористоводородный 80...120, кремнефтористоводородная кислота 20...30, борная кислота 4,0...6,0, желатина 0,5...1,0, остальное вода.

Рассчитанные выбросы фторидов и свинца для данного состава электролита по уравнениям (3–5) приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Удельные выбросы фторидов и свинца с зеркала электролита для переработки свинцово-кислотных аккумуляторов

№ п/п	Выбросы	Удельный выброс i -го компонента $V_{y\partial}$, мг/(с·м ²)
1	Фториды	6,76–10,14
2	Свинец	0,8–1,2
Сумма токсичных выбросов		7,56–11,34

Выбросы фторидов с поверхности электролита на 89 % обусловлены содержанием кислоты в составе электролита. Выбросы свинца составляют всего лишь 10 % от общих выбросов в атмосферу.

ВЫВОДЫ

Выведена зависимость выбросов фторидов от концентрации кремнефтористоводородной кислоты и ее свинцовой соли и выбросов свинца от концентрации его соли. Варьируя концентрацией электролита данного состава можно добиться минимальных выбросов фторидов и свинца в атмосферу с сохранением или даже повышением скорости выделения свинца из раствора при переработке отработанных автомобильных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Исаева-Парцвания, Н. В. Повышение экологической безопасности при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторов в кремнефтористых электролитах [Текст] / Н. В. Исаева-Парцвания, А. И. Сердюк, А. Б. Ступин // Сборник научных трудов Донецкого национального университета. – Донецьк, 2005. – Вип. 57 : Державне управління. Механізми утворення природокористування. – С. 41–47.
- Пат. 7416. Украина, МКІ С25С1/18, С25D3/34, С25В1/00. Електроліт для вилучення свинцю з вторинної сировини на основі кремній фтористоводневої кислоти [Текст] / Н. М. Червонцева, Н. В. Исаева, А. І. Сердюк ; патентовласник Донбаська національна академія будівництва і архітектури. – № 20041210231 ; заявл. 13.12.04 ; опубл. 15.06.05, Бюл. № 6. – 8 с.
- Nanostructured Lead Compounds in Electrode Materials of a Lead-Acid Battery [Текст] / А. Р. Kuzmenko, Е. А. Grechushnikov, V. А. Kharseev [et al.] // Журнал нано- та електронної фізики. – Суми, 2016. – Т. 8, № 4, Ч. 1. – С. 40–46.
- Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны [Текст] : ГН 2.2.5.1313-03. – Введ. 15.06.03. – М. : Глав. государ. сан. врач РФ, 2003. – 268 с.
- Исаева-Парцвания, Н. В. Выбросы вредных веществ при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторов в электролитах на основе кремнефтористоводородной кислоты [Текст] / Н. В. Исаева-Парцвания, А. И. Сердюк, А. Б. Ступин // Вісник Донецького університету. – Донецьк, 2005. – Вип. 2, част. 2 : Природничі науки. – С. 327–331.
- Белюсова, В. В. К вопросу о разработке экологически безопасной технологии переработки активной массы отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов [Текст] / В. В. Белоусова, Я. А. Деменкова, А. И. Сердюк //

- II Межд. науч.-практ. конференция «Стратегические вопросы мировой науки – 2007». Том 11 / под ред. С. В. Екимова. – Днепропетровск : Наука и образование, 2007. – С. 52–54.
7. Bard, A. J. Electrochemical methods. Fundamentals and applications [Текст] / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – 2nd ed. – Wiley : John Wiley and Sons, 2001. – 850 p. – ISBN 0-471-04372-9.
8. Characterization of nano-lead-doped active carbon and its application in lead-acid battery [Текст] / B. Hong, L. Jiang, H. Xue [et al.] // Journal Power Sources. – 2014. – Volume 270. – P. 332–341.

Получено 01.09.2017

О. І. СЕРДЮК, М. М. ЯЛАЛОВА
ПІДВИЩЕННЯ ТЕХНОГЕННОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІЙ
ПЕРЕРОБЦІ СВИНЦЕВИХ АКУМУЛЯТОРІВ
ДОНБУСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

Анотація. Вивчено кількісний склад викидів фторидів і сполук свинцю залежно від складу електроліту для електрохімічної переробки відпрацьованих свинцево-кислотних автомобільних акумуляторів. Виведена залежність вмісту фторидів і сполук свинцю у викидах від концентрації кремнефтористоводневої кислоти і її свинцевої солі. Показано, що викиди свинцю складають всього лише 10 % від загальних викидів у атмосферне повітря, а наявність фторидів у викидах на 89 % обумовлена вмістом кислоти в складі електроліту. Встановлено, що кількість викидів фторидів і сполук свинцю зі дзеркала електроліту не залежить від щільності прикладеного струму.

Ключові слова: викиди забруднювальних речовин, свинцево-кислотні акумулятори, електрохімічна переробка, сполуки свинцю, фториди.

ALEXANDER SERDYUK, MARGARITA YALALOVA
INCREASE OF TECHNOGENIC SAFETY IN ELECTROCHEMICAL
PROCESSING OF LEAD-ACID BATTERIES
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. The quantitative composition of fluoride and lead compounds emissions depending on the composition of the electrolyte for electrochemical processing of lead-acid car batteries was studied. The dependence of the content of lead fluorides and compounds in the emissions on the concentration of fluorosilicic acid and its lead salt has developed. It has been shown that lead emissions make up only 10 % of total emissions to atmospheric air, and the presence of fluorides in emissions by 89 % is due to the acid content of the electrolyte. It has been established that the amount of fluoride and lead compounds emissions from the electrolyte mirror does not depend on the density of the applied current.

Key words: emissions of pollutants, lead-acid batteries, electrochemical processing, lead compounds, fluorides.

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.

Ялалова Маргарита Маратовна – ассистент кафедры техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: переработка и утилизация промышленных отходов.

Сердюк Олександр Іванович – доктор хімічних наук, професор кафедри техносферної безпеки ДОНБУСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ. Наукові інтереси: розробка фізико-хімічних основ переробки промислових відходів.

Ялалова Маргарита Маратовна – асистент кафедри техносферної безпеки ДОНБУСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ. Наукові інтереси: переробка та утилізація промислових відходів.

Serdyuk Alexander – D. Sc. (Chem. Sc.), Professor, Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of physico-chemical basis for processing industrial waste.

Yalalova Margarita – Assistant, Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: processing and recycling of industrial wastes.