

УДК 541.136/136.88:504.062.2

М. М. ЯЛАЛОВА, А. И. СЕРДЮК

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

**ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ВЫБРОСЫ ФТОРИДОВ С ПОВЕРХНОСТИ
БОРФТОРИСТОВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ
СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Аннотация. В данной статье рассмотрены проблемы образования вредных выбросов в окружающую среду при электрохимической переработке отработавших свой срок службы свинцово-кислотных аккумуляторов. Произведена оценка влияния органических добавок на выбросы фторидов с поверхности борфтористоводородного электролита для переработки СКА. Выведена количественная зависимость выбросов фторидов в атмосферу от поверхностного натяжения на границе жидкость-воздух, которая определяется природой поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: отработанные автомобильные аккумуляторы, выбросы, фториды, борфтористоводородный электролит, поверхностно-активные вещества.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) с не слитым электролитом представляют большую угрозу для состояния окружающей среды, т. к. в состав отхода входит один из самых токсичных тяжелых металлов – свинец.

Свинец – опасный элемент, принадлежащий к группе тяжелых токсичных металлов, но довольно ценный. Он используется в дальнейшем как вторичный ресурс для изготовления новых батарей.

С позиции технологичности и экологичности электрохимические методы переработки имеют несколько существенных достоинств. Особенностью электрохимических методов переработки является обязательная разделка блоков батарей, позволяющая получить фракции органического и металлического типа. Это позволяет избежать сжигания органики и, как следствия, выбросов в атмосферу вредных химических элементов.

Для электролиза свинца было предложено много различных электролитов – кислых, щелочных, комплексных. Из них широкое распространение в промышленности получили фторборатные электролиты [1]. Они достаточно просты в приготовлении и корректировании, обеспечивают получение высококачественных и мелкокристаллических покрытий в широком интервале содержания компонентов сплава. Наличие в электролите повышающей его буферную емкость борной кислоты препятствует гидролизу солей металлов, который вызывает потери их ионов, загрязняет электролит взвешенными частицами и вызывает унос из электролита органических добавок [2].

Борфтористоводородные электролиты устойчивы и менее чувствительны к загрязнению посторонними металлами.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), входящие в состав борфтористоводородного электролита, повышают технологические параметры вновь образованного свинцового покрытия, улучшая микроструктуру поверхностного слоя [3].

Поэтому наряду с токсичными комплексами электролитов кислотные электролиты, содержащие эффективные добавки поверхностно-активных веществ, могут заменять токсичные цианистые электролиты.

Газовые выбросы вредных веществ с поверхности электролитов будут зависеть от поверхностного натяжения на границе жидкость-воздух.

Недостатком электрохимического метода переработки аккумуляторов является выбросы вредных веществ с поверхности электролитов, в том числе борфтористоводородных.

Наличие в растворах электролитов поверхностно-активных веществ приводит к снижению их поверхностного натяжения, что может оказывать влияние на выбросы фторидов с зеркала электролита.

Известно, что чем сильнее молекулы притягиваются друг к другу, тем жидкость менее летуча, и наоборот, чем меньше показатель поверхностного натяжения жидкости, тем более она летуча.

Поверхностное натяжение жидкостей определяли наиболее распространенным методом измерения максимального давления в газовом пузырьке. Данный метод отличается простотой аппаратного оформления и достаточно высокой точностью.

Влияние органических добавок на выбросы фторидов с поверхности электролита для переработки СКА мало изучены, поэтому интенсивность выделения фторидов оценивалась в борфтористоводородном электролите, в качестве примесей к которому использовали поверхностно-активные вещества – сульфитно-спиртовая барда (ССБ), желатина, этиленгликоль, полиэтиленоксид и глицерин.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Показано, что состав раствора электролита влияет на состав выбросов загрязняющих веществ. Количественная характеристика выбросов зависит от концентрации соли свинца и кислоты в растворе [4].

В статье [6] показаны результаты эксперимента по определению влияния органических добавок на интенсивность газовой выделению на электродах при переработке свинцово-кислотных аккумуляторов и интенсивность выделения загрязняющих веществ с поверхности электролита. Описанные в работе исследования в основном проводились при плотности тока выше предельно допустимой, т. е. в тех условиях, при которых происходит выделение водорода на катоде и кислорода на аноде. В практике при таких условиях электролиз не проводят, т. к. это к тому же приводит к низкому выходу по току и плохому качеству свинцового покрытия.

Поэтому количественное исследование влияния ПАВ на выбросы фторидов с поверхности электролита, используемого для переработки отработанных СКА, представляет актуальную задачу с учетом экологической безопасности процесса переработки.

ЦЕЛЬ

Оценка влияния различных ПАВ на поверхностное натяжение и удельные выбросы фторидов от электролитических ванн с поверхности борфтористоводородных электролитов, используемых при электрохимической переработке СКА с целью уменьшения вредных выбросов в атмосферу с зеркала электролитов.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Для изучения влияния состава электролита на выбросы фторидов был проведен эксперимент, в ходе которого изучались зависимости выделения фторидов на электродах от природы ПАВ. Для исследования использовались электролиты без добавок и с добавлением органических веществ: желатин, этиленгликоля, глицерина, полиэтиленоксида, ССБ, ССБ+этиленгликоля в различных концентрациях. Эксперименты проводились в электролитах, состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Составы борфтористоводородных электролитов и режимы работы электролиза

№ п/п	Компоненты электролитов и режимы их работы	Состав электролитов, г/л			
		1	2	3	4
1	HBF ₄	180–210	40–45	120	60
2	Pb(BF ₄) ₂	30–50	180–200	120	120
3	H ₃ BO ₃	30			
4	ПАВ	1			
5	Температура, °С	25			
8	Ссылка на источник описания	[1]	[1]	[1]	[6]

Для определения фторидов использовали фотоколориметрический метод с ализарин-комплексом и нитратом лантана [7].

Эксперименты также проводили при плотности тока на катоде 100 и 200 А/м², которые ниже предельно допустимой. Установлено, что значение выбросов фторидов с поверхности электролитов не зависит от плотности тока при данных величинах последнего.

Установлено, что основными выбросами при электрохимической переработке СКА являются фториды, которые составляют 84...99 %.

Рассчитали удельные выбросы фторидов при различных ПАВ для составов электролитов, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние различных ПАВ на поверхностное натяжение (σ) и удельные выбросы фторидов с зеркала борфтористоводородных электролитов ($V_{уд}$)

№ п/п	Наименование ПАВ	Номер электролита							
		1		2		3		4	
		σ , мН/м	$V_{уд}$, мг/(с·м ²)	σ , мН/м	$V_{уд}$, мг/(с·м ²)	σ , мН/м	$V_{уд}$, мг/(с·м ²)	σ , мН/м	$V_{уд}$, мг/(с·м ²)
1	без ПАВ	74,6	5,1	73,4	1,2	74,2	3,0	73,5	1,5
2	ССБ	44,8	8,5	43,9	2,0	44,4	5,1	43,8	2,6
3	ССБ+этиленгликоль	65,3	6,0	64,0	1,4	64,6	3,6	64,2	1,8
4	этиленгликоль	66,7	5,7	65,4	1,3	66,0	3,4	65,5	1,7
5	полиэтиленоксид	60,4	6,6	61,6	1,5	59,8	4,0	61,7	2,0
6	глицерин	71,7	5,3	73,2	1,2	71,0	3,2	73,1	1,6
7	желатина	72,8	5,2	74,3	1,2	72,0	3,2	74,4	1,7

Наименьшие выбросы соединений фтора наблюдаются при использовании электролита без добавок органических веществ, наибольшие – при использовании электролита с добавкой ССБ.

По методу наименьших квадратов вывели зависимость выбросов фторидов от поверхностного натяжения, которая представлена на рисунке.

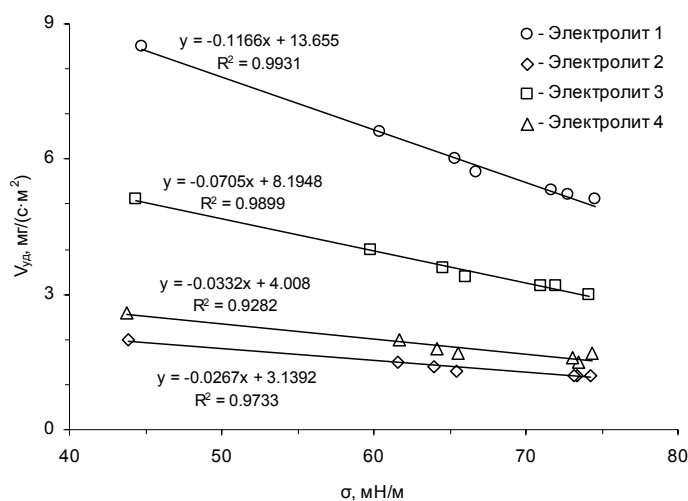


Рисунок – Линейная зависимость выбросов фторидов ($V_{уд}$) от поверхностного натяжения (σ).

Из рисунка видно, что чем больше абсолютные значения выбросов, тем сильнее они зависят от поверхностного натяжения раствора на границе жидкость-воздух. Это изменение наиболее наглядно прослеживается в ряду электролитов 1, 2, 3, 4.

ВЫВОДЫ

Выведена линейная зависимость выбросов фторидов от поверхностного натяжения на границе жидкость-воздух, которая определяется природой поверхностно-активных веществ. Установленные

количественные закономерности могут быть использованы для разработки электролитов, обеспечивающих экологическую безопасность при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторных батарей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький, М. А. Электроосаждение металлических покрытий [Текст] : справ. изд. / М. А. Беленький, А. Ф. Иванов. – М. : Металлургия, 1985. – 288 с.
2. Байрачный, Б. И. Электроосаждение сплава олово-свинец из борфтористоводородного электролита без поверхностно-активных веществ [Текст] / Б. И. Байрачный, Л. В. Трубникова, А. А. Майзелис // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харьков, 2003. – С. 31–37.
3. Поверхностно-активные вещества и композиции [Текст] : справочник / Под ред. М. Ю. Плетнева. – М. : Клауель, 2002. – 768 с.
4. Назарова, В. В. Оценка риска воздействия вредных веществ, выделяющихся на стадии электролиза при электрохимической переработке свинцово-кислотных аккумуляторов [Текст] / В. В. Назарова // Вісті Автомобільно-дорожного інституту. – ДонНТУ, 2011. – № 2(13). – С. 179–184.
5. Fluorine Compounds, Inorganic [Текст] : In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / [J. Aigueperse, P. Mollard, D. De Villiers, M. Chemla, R. Faron, R. Romano, J. Cuer]. – Weinheim : Wiley-VCH, 2005. – 28030 p. – PP. 307-309. – ISBN 3527303855, 9783527303854.
6. Junji, L. Adsorption kinetics at air/solution interface studied by maximum bubble pressure method [Text] / L. Junji, W. Chuangye, M. Ulf // Colloid & Polymer Science. 2004. – Volume 283, Issue 2, December. – PP. 139–144.
7. ПНД Ф 13.1.45-03 Количественный химический анализ атмосферного воздуха и выбросов в атмосферу. Методика выполнения измерений массовой концентрации фтористого водорода в пробах промышленных выбросов фотометрическим методом [Текст]. – Введ. 22.12.2003. – М. : ФГУ «ФЦАМ МПР России», 2003. – 18 с.

Получено 08.10.2018

М. М. ЯЛАЛОВА, О. І. СЕРДЮК
ВПЛИВ ПАР НА ВИКИДИ ФТОРИДІВ З ПОВЕРХНІ
БОРФТОРИСТОВОДНЕВОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ
СВИНЦЕВИХ АКУМУЛЯТОРІВ
ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. У даній статті розглянуті проблеми утворення шкідливих викидів у навколишнє середовище при електрохімічній переробці відпрацьованих свій термін служби свинцево-кислотних акумуляторів. Зроблено оцінку впливу органічних добавок на викиди фторидів з поверхні борфтористоводневого електроліту для переробки СКА. Виведена кількісна залежність викидів фторидів у атмосферу від поверхневого натягу на межі рідина-повітря, яка визначається природою поверхнево-активних речовин.

Ключові слова: відпрацьовані автомобільні акумулятори, викиди, фториди, борфтористоводневий електроліт, поверхнево-активні речовини.

MARGARITA YALALOVA, ALEXANDER SERDYUK
INFLUENCE OF SURFACTANTS ON FLUORIDE EMISSIONS FROM THE
SURFACE OF FLU BORIC ELECTROLYTE FOR RECYCLING LEAD BATTERIES
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. This article deals with the problems of formation of harmful emissions into the environment during electrochemical processing of lead-acid batteries that have worked their lifetime. The effect of organic additives on the fluoride emissions from the surface of the flu boric electrolyte for the processing of lead-acid batteries has been estimated. It has been determined the quantitative dependence of fluoride emissions in the atmosphere on the surface tension at the liquid-air interface, which is determined by the nature of the surfactants.

Key words: waste automotive batteries, emissions, fluorides, flu boric electrolyte, surfactants.

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

Сердюк Александр Иванович – доктор химических наук, профессор, 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 техносферної безпеки ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: переробка та утилізація промислових відходів.

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

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

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