

УДК 541.13

М. В. СУЛТАНОВА^а, А. И. СЕРДЮК^а, С. П. ЗЫРЯНОВ^б^а ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», ^б Общество с ограниченной ответственностью «Муром»

ПЕРЕРАБОТКА СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В МАЛЕИНОВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Аннотация. В работе рассматривается переработка свинцово-кислотных аккумуляторов в электролите на основе малеиновой кислоты, наряду с малеиновой кислотой электролит содержит свинцовую соль малеиновой кислоты и ПАВ (поверхностно-активное вещество) электрохимическим путем. Исследовано влияние строения ПАВ в электролите, влияние концентрации соли свинца, а также влияние концентрации МК (малеиновой кислоты) на допустимую плотность тока. Допустимая плотность тока определялась в ячейке Хулла при температуре 28 °С. Установлено, что применение поверхностно активных веществ увеличивает допустимую плотность тока в 1,8 раза. Добавка свинцовой соли малеиновой кислоты повышает допустимую плотность тока в 2,6 раза. Показано, что увеличение концентрации малеиновой кислоты в 2,2 раза повышает допустимую плотность тока в 2 раза.

Ключевые слова: свинцово-кислотные аккумуляторы, малеиновая кислота, ПАВ, ячейка Хулла, допустимая плотность тока.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Актуальность проблемы переработки свинцово-кислотных аккумуляторов объясняется накоплением быстрыми темпами свинецсодержащих отходов, так как срок службы автомобильных кислотных аккумуляторных батарей, на изготовление которых расходуется большая доля свинца, не превышает пяти лет.

Одним из энергосберегающих и с меньшим загрязнением окружающей среды методом является переработка аккумуляторного лома электрохимическим способом [1].

Процесс электрохимической переработки заключается в электрохимическом растворении анодов, приготовленных из обработанных свинцово-кислотных аккумуляторов.

Преимуществами электрохимического метода, в качестве переработки свинцово-кислотных аккумуляторов, является то, что процесс ведется при умеренных температурах и атмосферном давлении и на конечной стадии получается металл достаточно высокой степени чистоты, а также оказывает меньшую нагрузку на окружающую среду.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Известно, что для переработки отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов электрохимическим путем могут быть использованы различные электролиты, в основном используют такие электролиты, как фторборатные и кремнийфторидные [2]. Данные электролиты имеют ряд преимуществ, однако, дают токсичные выбросы в атмосферу соединений фтора и свинца, поэтому необходимо исследовать электролиты, дающие меньшую нагрузку на окружающую среду.

Известен электролит [3] состоящий из водного раствора малеиновой кислоты.

Кислота малеиновая – органическое соединение, с формулой $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. Двухосновная непредельная кислота. Получена малеиновая кислота впервые в результате перегонки яблочной кислоты. В наше время вещество получают искусственно гидролизом одноименного ангидрида [4].

В качестве электролита использовали водный раствор, состоящий из малеиновой кислоты, свинцовой соли малеиновой кислоты.

Самой медленной стадией процесса переработки и рафинирования свинца является скорость выделение металлического свинца на катоде. Получение качественного покрытия происходит при рабочей плотности тока ниже предельно допустимой.

ЦЕЛЬ

Повышение предельно допустимой скорости тока, ниже которой происходит качественное покрытие свинцом.

Повлиять на повышение скорости электролиза можно с помощью поверхностно-активных веществ. В качестве добавок могут применяться ПАВ: неионогенные, анионоактивные и катионоактивные.

Действие ПАВ на структуру осадка не объяснено до конца, на этот счет имеется несколько теорий. Согласно одной из них, действие ПАВ объясняется их адсорбцией на границе раздела металл-электролит, что приводит к блокированию отдельных граней кристаллов и повышению тем самым скорости образования центров кристаллизации, в результате чего осаждается мелкокристаллическое покрытие [5]. Согласно другой теории [6], коллоидные органические вещества образуют комплексы адсорбционного типа с разряжающимися ионами металлов, что приводит к увеличению поляризации, которая в отсутствие ПАВ при выделении свинца незначительна.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

В качестве электролита использовали водный раствор, состоящий из малеиновой кислоты – 122 г/л, свинцовой соли малеиновой кислоты – 12,5 г/л (9,7 г/л по свинцу). В качестве добавок использовали желатину, ССБ (сульфитно-спиртовая барда), глицерин и этиленгликоль. Температура электролита – 28 °С. В качестве анода и катода использовали обезжиренные свинцовые пластинки. Для определения предельно допустимой плотности тока электролита на основе малеиновой кислоты использовали электрохимическую угловую ячейку Хулла емкостью 267 мл и углом катода по отношению к аноду 51° [7]. Расчет предельно допустимой плотности тока выполняли по уравнению, приведенному в работе [7].

Содержание компонентов электролитов и поверхностно-активных веществ, добавляемых в растворы, а также показатель допустимой плотности тока представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Допустимая плотность тока в электролитах с добавками различных ПАВ

№ раствора	Наименование добавленного вещества	Количество добавленного вещества, г/л	Допустимая плотность тока, А/дм ²
1	Без добавок	–	125
2	Желатина	1	130
3	ССБ	1	200
4	Глицерин	3	125
5	Этиленгликоль	5	75
6	Этиленгликоль+ССБ	3/1	225

Зависимость допустимой плотности тока от содержания различных ПАВ в электролитах на основе малеиновой кислоты представлены на рисунке 1.

Исследования показали, что наилучший результат дает введение в электролит ССБ, а также композиции этиленгликоль +ССБ.

Для сравнения представлены значения допустимой плотности тока при использовании кремнефтористоводородного электролита [8], при концентрации кремнефтористоводородного свинца в электролите 100 г/л, кремнефтористоводородной кислоты – 25 г/л.

В таблице 2 представлена допустимая плотность тока в кремнефтористоводородном электролите в зависимости от добавок различных ПАВ.

Зависимость допустимой плотности тока от содержания различных ПАВ в электролитах на основе кремнефтористоводородной кислоты представлены на рисунке 2.

Анализируя вышеприведенные результаты, видно, что допустимая плотность тока в кремнефтористоводородном электролите значительно выше (в 2 раза), чем в малеиновом.

Однако электролит на основе кремнефтористоводородной кислоты является токсичным, что связано с испарением кислоты и выделением в атмосферу фтористого водорода и четырехфтористого кремния, имеющих второй класс опасности.

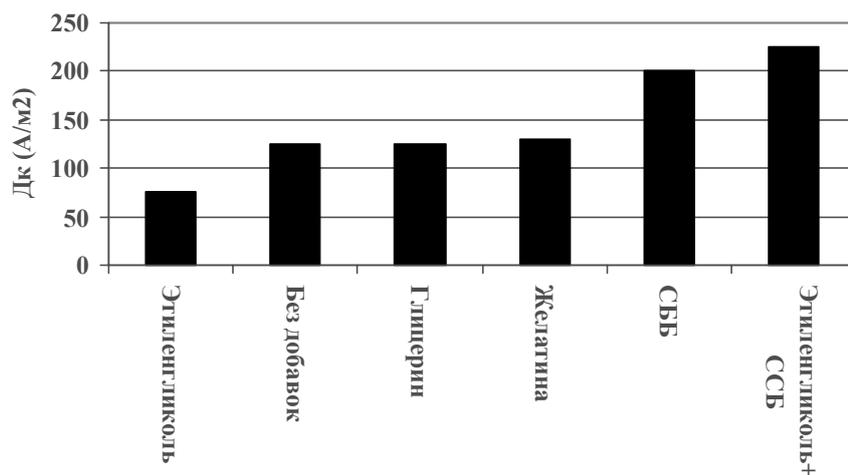


Рисунок 1 – Зависимость допустимой плотности тока от добавок различных ПАВ в малеиновом электролите

Таблица 2 – Допустимая плотность тока в кремнефтористоводородном электролите в зависимости от добавок различных ПАВ

№ раствора	Наименование добавленного вещества	Количество добавленного вещества, г/л	Допустимая плотность тока, А/дм ²
1	Без добавок	–	174
2	Желатина	0,8	263
3	ССБ	1,0	519
4	Глицерин	5,0	251
5	Этиленгликоль	1,0	252
6	Этиленгликоль+ССБ	1/0,5	325

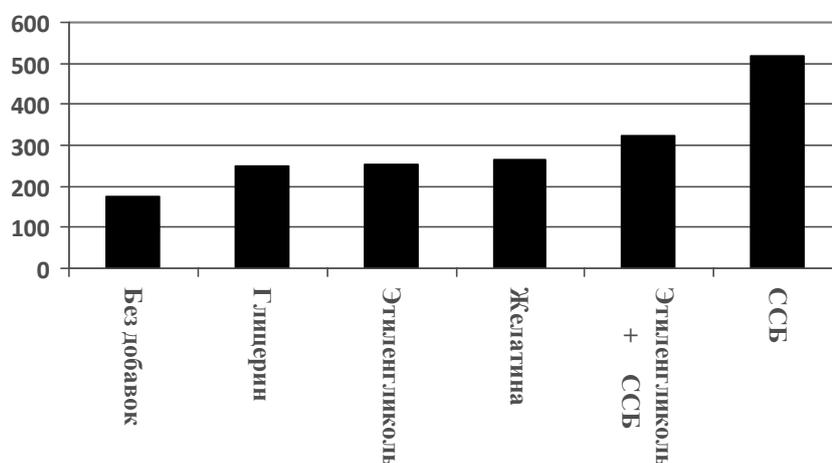
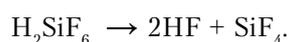


Рисунок 2 – Зависимость допустимой плотности тока от содержания различных ПАВ в кремнефтористоводородном электролите.



В свою очередь электролит на основе малеиновой кислоты не токсичен и не испаряется с выделением токсичных газов.

Также было проведено исследование зависимости допустимой плотности тока от содержания соли свинца в электролите. Для анализа был использован электролит, состоящий из малеиновой кислоты – 280 г/л, с изменением концентрации соли свинца, с добавлением ПАВ – ССБ – 1 г/л.

Изменение допустимой плотности тока при различном содержании свинцовой соли малеиновой кислоты представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Допустимая плотность тока в малеиновом электролите в зависимости от содержания свинцовой соли малеиновой кислоты

№ р-ра	Содержание свинцовой соли малеиновой кислоты, г/л	Допустимая плотность тока, А/дм ²
1	0	57
2	13,25	100
3	15,5	120
4	21,25	130
5	24,25	140
6	26,5	150

Зависимость допустимой плотности тока от содержания соли свинца в электролите представлена на рисунке 3.

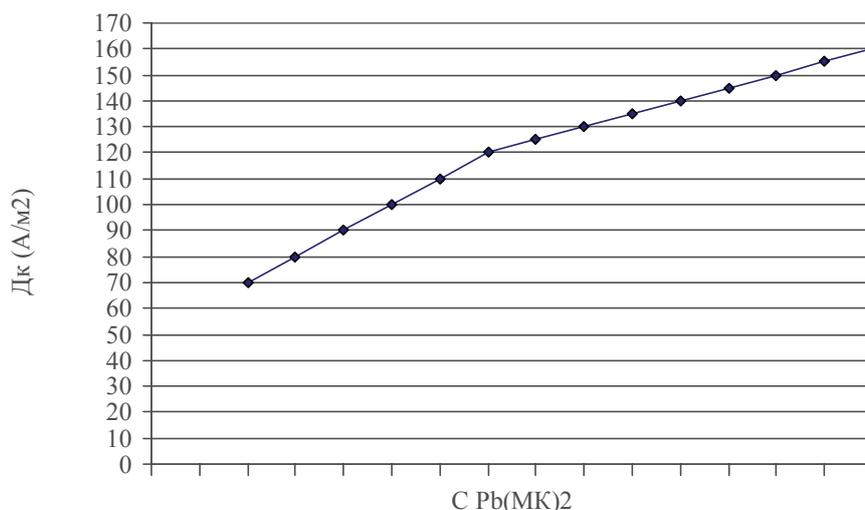


Рисунок 3 – Зависимость допустимой плотности тока от различного содержания соли свинца в малеиновом электролите.

Для определения влияния концентрации малеиновой кислоты на допустимую плотность тока было проведено исследование с использованием электролита, состоящего из свинцовой соли (по свинцу) 5 г/л, с различной концентрацией малеиновой кислоты, с добавлением ПАВ ССБ – 1 г/л.

Изменение допустимой плотности тока при различном содержании малеиновой кислоты представлена в таблице 4.

Таблица 4 – Допустимая плотность тока в зависимости от концентрации малеиновой кислоты

№ р-ра	Содержание малеиновой кислоты, г/л	Допустимая плотность тока, А/дм ²
1	138	100
2	161	110
3	226	125
4	284	143
5	310	150

Зависимость допустимой плотности тока от содержания соли свинца в электролите представлена на рисунке 4.

ВЫВОДЫ

Анализируя вышеприведенные данные, можно сделать вывод, что увеличение концентрации малеиновой кислоты в 2,2 раза повышает допустимую плотность тока в 2 раза. Установлено, что применение поверхностно-активных веществ увеличит скорость процесса электролиза.

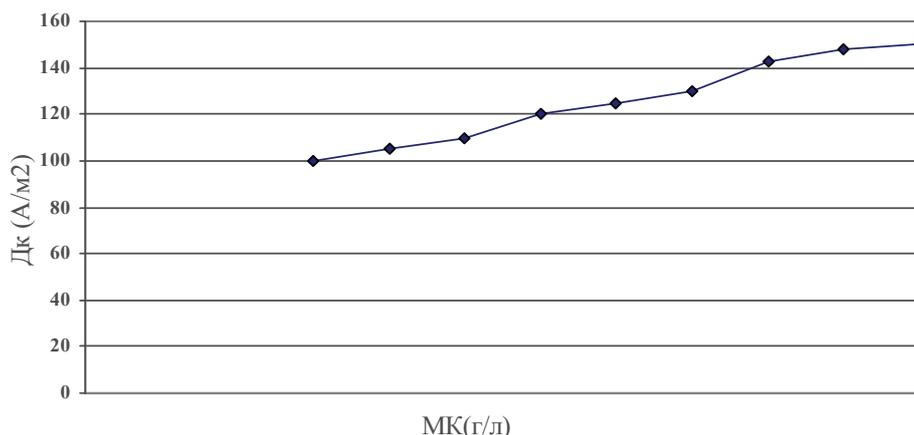


Рисунок 4 – Зависимость допустимой плотности тока от различного содержания малеиновой кислоты.

В результате расчетов определили, что допустимая плотность тока повышается при использовании электролита с добавлением желатины на 2 %, с применением ССБ на 16 % по сравнению с использованием электролита без ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАУРЫ

1. Maja, M. Recycling of the lead-acid. batteries: the Ginatta process [Текст] / М. Maja, N. Penazzi, M. Baundino, M. Ginatta // Journal of Power Sources. – 1990. – V. 31. – PP. 287–294.
2. Schmidt, Cordt Struktur und Eigenschaften von Kupferschichten bei der Abscheidung mit hohen stromdichten [Текст] / Cordt Schmidt // Galvanotechnik. – 1991. – 82, № 11. – P. 3800–3828.
3. Пат. 2353685 Россия МПК С22В13/00, С22В7/00, С25С1/18. Способ утилизации свинца [Текст] / Гаджимагомедовна Гасанова Фатима, Алиев Заав Мустафаевич; патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Дагестанский государственный университет. – № 2007137290/02 ; заяв. 08.10.07 ; опубл. 27.04.09, Бюл. № 12. – 4 с.
4. Молдавский, Б. Л. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота [Текст] / Б. Л. Молдавский, Ю. Д. Кернос. – Л. : [б. и.], 1976. – 706 с.
5. Лошкарёв, М. А. О совместном действии добавок при катодном выделении металлов. Сообщение 1. Усиление торможения электродных процессов [Текст] / М. А. Лошкарёв, Л. М. Бойченко, А. Ф. Нестеренко // Украинский химический журнал. – 1970. – Т. 36, № 6. – С. 616–621.
6. Стендер, В. В. Прикладная электрохимия [Текст] / В. В. Стендер. – Харьков : Изд-во Харьковского Ордена трудового Красного знамени государственного университета им. А. М. Горького, 1961. – 541 с.
7. Дикусар, А. И. Основы электрохимии и электрохимических технологий [Текст] : учеб. пособие / А. И. Дикусар, Ж. И. Бабанова, С. П. Ющенко. – Тирасполь : Изд-во ун-та, 2005. – 187 с.
8. 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. Серія А: природничі науки. – Донецьк. – 2005. – Вип. 2, част. 2 – С. 327–331.

Получено 08.10.2018

М. В. СУЛТАНОВА ^а, О. І. СЕРДЮК ^а, С. П. ЗИРЯНОВ ^б ПЕРЕРОБКА СВИНЦЕВО-КИСЛОТНИХ АКУМУЛЯТОРІВ В МАЛЕЙНОВОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

^а ДОО ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури», ^б Товариство з обмеженою відповідальністю «Муром»

Анотація. У роботі розглядається переробка свинцево-кислотних акумуляторів в електроліті на основі малеїнової кислоти, поряд з малеїновою кислотою електроліт містить свинцеву сіль малеїнової кислоти і ПАВ (поверхнево-активна речовина) електрохімічним шляхом. Досліджено вплив будови ПАВ в електроліті, вплив концентрації солі свинцю, а також вплив концентрації МК (малеїнової кислоти) на допустиму щільність струму. Допустима щільність струму визначалася в комірці Хулла при температурі 28 °С. Встановлено, що застосування поверхнево-активних речовин збільшує допустиму щільність струму в 1,8 разу. Добавка свинцевої солі малеїнової кислоти підвищує допустиму щільність струму в 1,8 разу.

струму в 2,6 разу. Показано, що збільшення концентрації малеїнової кислоти в 2,2 разу підвищує допустиму щільність струму в 2 рази.

Ключові слова: свинцево-кислотні акумулятори, малеїнова кислота, ПАВ, комірка Хулла, допустима щільність струму.

MARIA SULTANOVA ^a, ALEXANDER SERDYUK ^a, SERGEY ZYRYANOV ^b
PROCESSING OF LEAD-ACID BATTERIES IN MALEIC ELECTROLYTE

^a Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, ^b Limited Liability Company «Murom»

Abstract. The paper considers the processing of lead-acid batteries in a maleic acid-based electrolyte, along with maleic acid, the electrolyte contains a lead salt of maleic acid and surfactant (surfactant) by electrochemical means. The influence of the structure of the surfactant in the electrolyte, the effect of the concentration of lead salt, as well as the effect of the concentration of MK (maleic acid) on the allowable current density, was studied. The permissible current density was determined in a Hull cell at a temperature of 28 °C. It is established that the use of surface active substances increases the permissible current density by 1.8 times. Addition of lead salt of maleic acid increases the allowable current density by 2.6 times. It was shown that an increase in the concentration of maleic acid by 2.2 times increases the permissible current density by a factor of 2.

Key words: lead-acid batteries, maleic acid, surfactant, Hull cell, allowable current density.

Султанова Марія Витальевна – магістрант кафедри техносферної безпеки ГОУ ВПО «Донбасська національна академія будівництва і архітектури». Научні інтереси: переробка і утилізація промислових відходів.

Сердюк Александр Иванович – доктор хімічних наук, професор кафедри техносферної безпеки ГОУ ВПО «Донбасська національна академія будівництва і архітектури». Научні інтереси: розробка фізико-хімічних основ переробки промислових відходів.

Зырянов Сергей Павлович – директор ООО «Муром». Научні інтереси: промислова переробка свинцевмісних відходів.

Султанова Марія Віталіївна – магістрант кафедри техносферної безпеки ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: переробка і утилізація промислових відходів.

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.

Зырянов Сергей Павлович – директор ТОВ «Муром». Наукові інтереси: промислова переробка свинцевмісних відходів.

Sultanova Maria – Master's student, Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: recycling and disposal of industrial waste.

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

Zyryanov Sergey – Director of Limited Liability Company «Murom». Scientific interests: industrial processing of lead-containing waste.