

УДК 546.815-121: 546.817: 661.852+628.4.038

ТАРАСОВ В. В., студент гр. ХТ-016 (ЮЗГУ)

ДУРНЕВ Д. А., студент гр. ХТ-016 (ЮЗГУ)

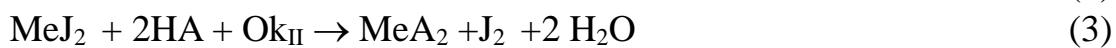
Научный руководитель ПОЖИДАЕВА С. Д., к.х.н., доцент (ЮЗГУ) г. Курск

ПОИСК ПУТЕЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЁРДЫХ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Изучение возможности переработки металлического свинца в присутствии двух окислителей, один из которых непосредственно окисляет металл, а второй используется для регенерации первого и обеспечения протекания процесса с участием цикла по схеме:



в присутствии молекулярного йода в качестве $\text{O}k_{\text{Me}}$ и пероксида водорода в качестве второго окислителя $\text{O}k_{\text{II}}$:



в органических растворителях показало высокие скорости расходования металла [1 — 4] (кривая 1 на рис. 1; табл. 1) ввиду прямого конкурентноспособного окисления металла пероксидом водорода.

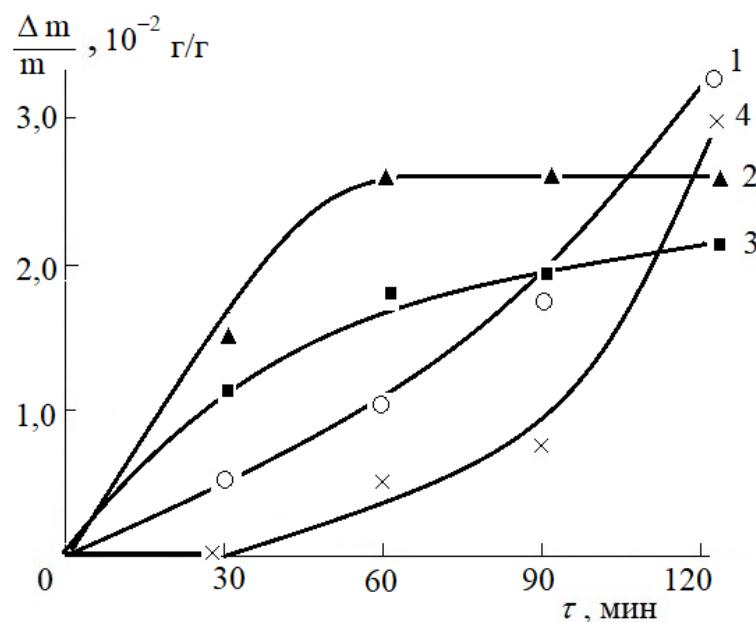


Рисунок 1. Количество свинца, израсходованного на взаимодействие с салициловой (1) и лимонной кислотой (2) – (4) в присутствии двух окислителей (1) – (2), только пероксида водорода (3) и в отсутствие окислителя (4) в среде изобутилового спирта (1) и воды (2) – (4) как растворителя жидкой фазы; темпера-

тура — $22\pm2^{\circ}\text{C}$; перемешивание на механическом встряхивателе с эллипсоидным движением платформы

Таблица 1. Влияние количества пероксида водорода на среднюю скорость расходования свинца по схеме (1) в среде изобутилового спирта в присутствии олова

количество H_2O_2 в загрузке, моль/кг	средняя скорость расходования свинца (моль· 10^4 /час) по истечении, мин			
	80	160	240	320
0	2,22	3,01	1,75	1,71
0,25	3,73	3,12	2,75	2,05
1,0	4,00	2,72	2,53	2,25
1,4	1,65	2,36	1,98	1,76

Выполненный в работе переход к лимонной кислоте в качестве НА и водной среде как жидкой фазе для взаимодействия по схеме 1, обусловленный использованием её в работе для переработки свинцовой пасты и других свинцовых отходов, содержащих Pb, PbO, PbO₂ и PbSO₄ [5], показал, что замена салициловой кислоты (двуосновной с $\text{pK}_1 = 2,97$ и $\text{pK}_2 = 13,82$ [7]) на лимонную (трёхосновной с $\text{pK}_1 = 3,13$, $\text{pK}_2 = 4,76$, $\text{pK}_3 = 6,40$) [7] несущественно повлияла на характеристики процесса: различия наблюдаются только на начальном этапе в первые 30 минут (кривые 1 и 2 на рис. 1), когда поверхность металла еще не покрыта поверхностными отложениями продукта, приводящими к самоторможению процесса [6]. Вероятнее всего, это объясняется существенной ролью взаимодействия свинца с перекисью водорода в кислых средах (кривая 3 на рис. 1). Вместе с тем можно отметить, что на более поздних стадиях процесса практически аналогичного результата по расходованию металла можно достичь при использовании одной лимонной кислоты в отсутствии окислителей (кривая 4 на рис. 1). Поэтому выбор лимонной кислоты как более доступной вполне обоснован для поиска путей возможной переработки твёрдых свинецсодержащих отходов. Использование перекиси благоприятно с точки зрения использования её для выщелачивания диоксида свинца [8, 9] при переработке аккумуляторного лома. Сам свинец при этом растворяется в подкисленном растворе пероксида водорода [10], а соли двухвалентного свинца не оказывают каталитического действия на разложение H_2O_2 [10].

Изучение состава аккумуляторного лома как наиболее распространенного источника твёрдых свинецсодержащих отходов показало, что они представлены такими соединениями как Pb, PbO₂, PbO, PbSO₄ [11, 12]; из металлов в отходах присутствуют сурьма (3,0-5,5 %) и олово (0,1%) [11]. Поэтому одна из целей настоящей работы предполагала оценку возможности использования схемы из двух окислителей (1) для сложных систем, включающих перечисленные выше отходы. Некоторые из полученных результатов представлены в таблице 2. Эффективность оценивали по количеству прореагированного металла и по содер-

жанию в системе остаточной кислоты, которая может параллельно расходоваться на взаимодействие с оксидами.

Таблица 2. Некоторые результаты оценки возможности применения системы с двумя окислителями для переработки твёрдых свинецсодержащих отходов

Состав	Мольное соотношение	$\alpha_{\text{Me}}, \%$	$\alpha_{\text{HA}}, \%$
Pb : H ₃ A	0,102:0,004	3,1	17,5
Pb : H ₃ A : H ₂ O ₂	0,100:0,004:0,008	2,16	17,5
	0,01:0,02:0,01	9,83	
Pb : H ₃ A : H ₂ O ₂ :J ₂	0,094:0,004:0,008	2,56	25,1
	0,01:0,02:0,01: 2,5·10 ⁻⁵	9,71	
	0,0094:0,004:0,008: 5·10 ⁻⁵	10,3	
	0,0094: 0,0099:0,036:0	2,6	
	0,0063:0,0069:0,025: 1,52·10 ⁻⁵	3,81	
	0,0083:0,0091: 0,033: 2,5·10 ⁻⁵	5,82	
Pb : H ₃ A : PbO:J ₂	0,092:0,004:0,009	0	42,2
Pb : H ₃ A : H ₂ O ₂ : PbO:J ₂	0,096:0,004:0,008:0,009	0,25	75
Pb : H ₃ A : H ₂ O ₂ : PbO	0,09:0,004:0,008:0,009	3,73	95
Pb : H ₃ A : PbO ₂ : J ₂	0,100:0,004:0,008: 2,5·10 ⁻⁵	0,23	
Pb : H ₃ A : H ₂ O ₂ : PbO ₂ : J ₂	0,100:0,004:0,009:0,008: 2,5·10 ⁻⁵	0,22	
Pb : H ₃ A : H ₂ O ₂ : PbO ₂	0,100:0,004:0,009:0,008	0,53	

Как видно из полученных результатов, использование макроцикла (1) для смеси свинецсодержащих отходов, включающих оксиды, малоэффективно. Высокие скорости наблюдаются для систем с одним свинцом при варьировании начальных условий по концентрации пероксида и йода. В системах с оксидом свинца PbO наблюдается высокая степень превращения по кислоте, что свидетельствует о преобладании протекания взаимодействия указанного оксида с кислотой. При этом использование диоксида свинца PbO₂ в указанных условиях оказалось неэффективным ни в плане окисления металла (PbO₂ — окислитель, успешно используемый как окислитель Ok_{II} в условиях эффективно работающей бисерной мельницы [13, 14]), ни при взаимодействии с кислотой. Возможно, в процессе поиска комбинаций условий или при переходе на более эффективное перемешивание в бисерной мельнице удастся повлиять на расходование свинца и (или) его оксидов.

Одновременное присутствие олова в системе со свинцом в качестве второго металла повлияло на количество израсходованного свинца (ввиду протекания аналогичного процесса с металлическим оловом, см. рис. 2): наблюдалось уменьшение количества прореагированного свинца по сравнению с системами в отсутствие олова. Тем не менее, наличие в системе олова как элемента, стоящего левее свинца в электрохимическом ряду активностей, не преобладало над расходованием свинца и не препятствовало протеканию окисления последнего.

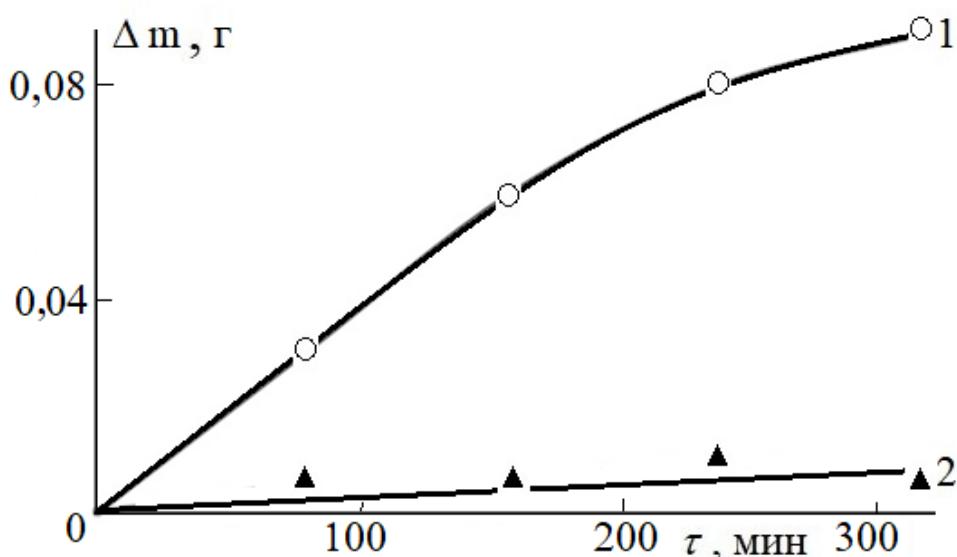


Рисунок 2. Масса израсходованного свинца (1) и олова (2) при совместном присутствии в системе при взаимодействии с салициловой кислотой и использовании двух окислителей в среде изобутилового спирта как растворителя жидкой фазы; температура — $22\pm2^\circ\text{C}$

Результат поиска путей переработки свинецсодержащих твёрдых отходов показал необходимость проведения исследований в данном направлении с целью разработки путей эффективного использования отходов свинца.

Список литературы:

1. Тарасов, В. В. Влияние присутствия второго металла на характеристики окисления пероксидом водорода свинца в подкисленной органической жидкой фазе, содержащей молекулярный йод в каталитических количествах / В. В. Тарасов, Д. А. Дурнев, С. Д. Пожидаева // Перспективные материалы науки, технологий и производства : Сборник научных статей Международной научно-практической конференции, Курск, 24 мая 2022 года. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2022. – С. 304-307.
2. Тарасов, В. В. Оценка возможности переработки свинца окислением двумя окислителями / В. В. Тарасов, А. И. Калюх, С. Д. Пожидаева // Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022 : материалы всероссийской конференции с международным участием, Воронеж, 13–14 октября 2022 года. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2022. – С. 449-456.
3. Тарасов, В. В. О возможности переработки свинца в присутствии некоторых металлов и сплавов в присутствии двух окислителей / В. В. Тарасов, А. И. Калюх, С. Д. Пожидаева // Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022 : материалы всероссийской конференции с международным участием, Воронеж, 13–14 октября 2022 года. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2022. – С. 344-351.

4. Пожидаева, С. Д. Об аномально высоких скоростях расходования свинца в реакционных смесях, содержащих йод, пероксид водорода или оба окислителя одновременно / С. Д. Пожидаева, А. М. Иванов, В. В. Тарасов // Технология металлов. – 2023. – № 2. – С. 2-10. – DOI 10.31044/1684-2499-2023-0-2-2-10.
5. Патент № 2486266 C2 Российская Федерация, МПК C22B 13/00, C22B 7/00, C22B 3/04. Переработка отходов свинца : № 2009117620/02 : заявл. 06.11.2007 : опубл. 27.06.2013 / Р. В. Кумар, В. П. Котзева, С. Сонmez ; заявитель КЕМ-БРИДЖ ЭНТЕРПРАЙЗ ЛИМИТЕД.
6. Пожидаева, С. Д. Самоторможения низкотемпературных гетерогенных гетрофазных химических процессов с участием металлов, их происхождение, предотвращение и устранение / С. Д. Пожидаева, А. М. Иванов // Технология металлов. – 2016. – № 6. – С. 37-48.
7. Константы диссоциации кислот [Электронный ресурс] // Режим доступа: https://chemequ.ru/справочники/константы_диссоциации_кислот/ (дата обращения 27.03.2023)
8. Пренгаман, Р., Дэвид. Извлечение свинца из батарей. JOM, Volume 47. – 1995. – С. 31-33.
9. Alvarez, J. L. LEDCLOR Process for Low Grade Concentrates and Wastes / J. L. Alvarez et al. // Tenth International Lead Conference. Nice (France). May, 1990
10. Шамб У., Сеттерфильд Ч., Вентвортс Р. Перекись водорода / пер. с англ. Г. Д. Вигдоровича; под ред. А.И. Горбанева. М., ИЛ, 1958. – 578 с.
11. Переработка ломов свинцовых аккумуляторов НПП фирма «СодБи» [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://www.armada-met.ru/stati/16-regerabotka-loma-> (дата обращения 28.03.2023)
12. Переработка отходов аккумуляторных батарей методом десульфатации свинцово - оксидной пасты кальцинированной содой / А. В. Лешова, Б. А. Спирidonов, В. А. Небольсин [и др.] // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2014. – Т. 10, № 5. – С. 67-70.
13. Патент № 2398758 C1 Российская Федерация, МПК C07C 53/10, C07C 51/41. Способ получения ацетата свинца (II) : № 2008150979/04 : заявл. 22.12.2008 : опубл. 10.09.2010 / А. М. Иванов, С. Д. Пожидаева, Т. А. Маякова, Н. А. Спицына ; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Курский государственный технический университет (КурскГТУ).
14. Оксиды марганца, свинца, железа и меди как реагенты в стимулированных йодом окислительно-восстановительных процессах получения солей карбоноевых кислот с соответствующими металлами в качестве восстановителей / С. Д. Пожидаева, А. М. Иванов, Е. А. Гречушников, Т. А. Маякова // . – 2007. – № 4(21). – С. 37-44.