

УДК 621.355:541.135

О. І. СЕРДЮК (д-р техн. наук, проф.), **В. В. НАЗАРОВА**
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ПІДГОТОВКИ АКТИВНОЇ МАСИ ЯК СПОСІБ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ПРОЦЕСУ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СВИНЦЕВО- КИСЛОТНИХ АКУМУЛЯТОРІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

У роботі розглядаються проблеми вживання електрохімічної технології переробки скрапу відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів (ВСКА), а також представлені результати інтенсифікації процесу переведення свинцю в розчин з активної маси ВСКА з подальшим витяганням чистого свинцю з розчину електроліту за рахунок оптимізації процесу розкриття свинцю позитивних електродів ВСКА у процесі підготовки активної маси свинцеві акумулятори, електрохімічна технологія, електроліт

Постановка проблеми. Зростання світового автомобільного парку зумовило накопичення в навколишньому середовищі небезпечних відходів – відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів (ВСКА). Відсутність системи збору і утилізації приводять до забруднення величезних територій компонентами ВСКА, які містять свинець. Свинцево-кислотні акумулятори складають до 75% всієї вторинної свинцевої сировини. На їх виготовлення в світі витрачається більше 60% вироблюваного свинцю. Крім того, ВСКА відносять до класу небезпечних відходів, що вимагає особливо ретельного розгляду питання їх переробки.

У даний час для переробки ВСКА застосовуються пірометалургійний, гідрометалургійний і електрохімічний способи переробки ВСКА. Пірометалургійний спосіб переробки відходів зважаючи на свою екологічну небезпеку в даний час не розглядається як перспективний і може бути реалізований лише як окрема стадія процесу комплексної переробки акумуляторів, зокрема для переплавлення металеві фракції акумуляторного лому.

Перевагою електрохімічних технологій переробки є те, що процеси ведуться при помірних температурах і атмосферному тиску, електролізом на кінцевій стадії виходить метал достатньо високого ступеня чистоти, електроліз вдало поєднується з іншими технологічними операціями (низькотемпературними гідро- і пірометалургійними) [1,2].

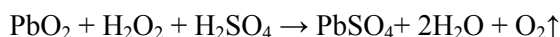
Проте для широкого розповсюдження даної технології необхідно вирішити ряд проблем, пов'язаних зі складністю складу сировини, що переробляється, а саме:

- підготовка активної маси до електрохімічної стадії (переведення діоксиду свинцю, що міститься в скрапі, у розчинну форму);
- вибір електроліту для розчинення підготовленої активної маси;
- інтенсифікація процесу розчинення в електроліті.

Від правильного вибору способу підготовки активної маси ВСКА залежить ефективність подальшого розчинення активної маси на стадії електрохімічної переробки.

Одним з найефективніших способів переведення діоксиду свинцю в розчинну форму є обробка шламу перекисом водню в розчині сірчаної кислоти. Не дивлячись на те, що про такий спосіб підготовки активної маси в літературі згадується, дані про умови процесу і його ефективності відсутні. Нами оцінено вплив концентрації сірчаної кислоти і перекису водню на ефективність переробки скрапу, що містить діоксид свинцю. Було розроблено і реалізовано план експерименту, у якому поставлено наступні задачі: вивчення чинників, які впливають на ефективність процесу підготовки обраним методом; пошук оптимальних умов ведення процесів підготовки активної маси.

У основі процесу підготовки активної маси лежить реакція:



Параметром, що характеризує процес є вихід сульфату свинцю %. Задачею оптимізації було досягнення максимального виходу сульфату свинцю.

Матеріали та обговорення. Визначення вмісту діоксиду свинцю в анодному шламі здійснювалося йодометричним методом до і після експерименту [2]. Досліди проводилися на лабораторній установці, що складається з скляної конічної колби місткістю 250 мл, устаткованою

якірною мішалкою. Температура розчину вилуговування підтримується на заданому рівні за допомогою повітряного термостата і контролюється за допомогою реле і контактного термометра.

В ході експерименту оцінювався вплив концентрацій сірчаної кислоти та перекису водню на ступінь відновлення діоксиду свинцю.

Порядок змішування перекису водню з сірчаною кислотою може впливати на результати експерименту зважаючи на утворення надсірчаної і мононадсірчаної кислоти, тому було здійснено попередні дослідження впливу порядку змішування на ефективність відновлення діоксиду свинцю [3]. Найбільш ефективним є спосіб введення перекису у сірчану кислоту.

Подальше дослідження складалося з наступних етапів: попереднє вивчення об'єкту; кодування факторів; складання матриці планування експерименту; рандомізація дослідів; реалізація плану експерименту; перевірка відтворності дослідів; визначення коефіцієнтів регресії; оцінка значущості коефіцієнтів регресії; побудова лінійної моделі і перевірка її адекватності; рух за градієнтом у пошуках оптимальних умов.

На підставі аналізу даних попередніх досліджень були обрані наступні фактори: кількість 30%-го розчину сірчаної кислоти (x_1), кількість 35%-го розчину перекису водню (x_2), температура розчину вилуговування (x_3). Обрані рівні і інтервали варіювання факторів наведено у табл. 1.

Обробка результатів дослідження проводилася у наступній послідовності: оцінка дисперсії в кожній серії вимірювань; перевірка гіпотези про однорідність дисперсій за допомогою критерію Кохрена; перевірка відтворюваності результатів дослідів; порівняння значення критерію Кохрена з табличним; розрахунок дисперсії відтворюваності; визначення коефіцієнтів регресії; перевірка значущості коефіцієнтів регресії; помилка коефіцієнтів регресії; запис рівняння регресії; перевірка адекватності моделі за критерієм Фішера.

Матриця планування експерименту та результати дослідження за планом 2^3 наведено у табл. 2.

Таблиця 1– Рівні та інтервали варіювання факторів

Фактори	Рівні			Інтервал варіювання факторів I	Розмірність
	-1	0	+1		
x_1	3	4,5	6	1,5	мл/г
x_2	0,41	0,93	1,45	0,52	мл/г
x_3	50	65	80	15	°С

У табл. 2 після досліду № 8 плану повного факторного експерименту наведено умови руху за градієнтом. Тут b_j – коефіцієнти рівняння регресії з кодovаними факторами, $b_j \times I$ – складова градієнта (I – інтервал варіювання факторів). Після з'ясування складової градієнта визначаємо крок, за яким буде виконуватися рух [4]. У даному випадку прийняли, що зручніше буде змінювати температуру на 20 °С, оскільки за таких умов температуру буде легше контролювати. Рух за градієнтом представлено дослідями №9 - № 13. Починаючи з досліду № 13 температуру розчину далі не змінювали, адже знижувати її нижче 25°С недоцільно. З таблиці видно, що найбільшої величини ступінь відновлення діоксиду свинцю вдається досягти за умов досліду № 11, який відповідає кількості кислоти 12 мл на 1 г активної маси, температурі 25°С та кількості перекису водню 0,41 мл на 1 г активної маси.

Після обробки даних одержуємо рівняння регресії (1) для оцінки впливу факторів на ефективність процесу.

$$\tilde{y} = 75,928 + 1,7496x_1 - 1,388x_3 \quad (1)$$

З рівняння видно, що найбільший вплив на ефективність процесу має кількість сірчаної кислоти. Знак «+» вказує на те, що із збільшенням кількості кислоти на одиницю активної маси в інтервалі значень цього чинника 3 мл і 6 мл, ефективність відновлення діоксиду свинцю зростає.

Вплив температури також помітний, проте знак «-» свідчить про зворотну залежність між підвищенням температури з 50 до 80°C і відновленням діоксиду свинцю.

За допомогою програмного пакету Statistica 6.0 нами було здійснене переведення рівняння з кодованими змінними у рівняння з натуральними значеннями, що дозволило одержати рівняння регресії (2) для розрахунку кількості відновленого діоксиду свинцю залежно від умов проведення процесу:

$$\tilde{y} = 71,7 + 1,1796x_1 - 0,09x_3 \quad (2)$$

Це рівняння адекватно описує процес відновлення діоксиду свинцю в межах визначення факторів, в яких проводився експеримент.

У результаті руху за градієнтом одержали оптимальні умови процесу підготовки активної маси: спосіб введення реагентів – перекис у кислоту, температура розчину 25 °С, кількість сірчаної кислоти (30%) на 1 грам. активної маси складає 12 мл, кількість перекису водню (35%) на 1 грам. активної маси складає 0,41мл.

Дослідження впливу концентрацій сірчаної кислоти та перекису водню на ступінь відновлення діоксиду свинцю показало, що ступінь відновлення підвищується із зростанням концентрації сірчаної кислоти. Проте необхідно враховувати, що із збільшенням концентрації кислоти росте її витрата, а також кількість викидів з поверхні розчину. Збільшення кількості перекису водню на одиницю маси скрапу в розчині сірчаної кислоти також сприяє підвищенню ступеня відновлення діоксиду свинцю. Збільшення кількості суміші сірчаної кислоти і перекису водню також підвищує ефективність процесу відновлення.

Таблиця 2 – Результати реалізації експерименту за планом та руху за градієнтом.

Номер досліджу	Фактори			Параметр оптимізації
	x_1	x_2	x_3	
	2	3	4	y_i
1	-	-	-	69,29
2	+	-	-	73,71
3	-	+	-	70,92
4	+	+	-	75,345
5	-	-	+	69,285
6	+	-	+	70,01
7	-	+	+	67,2185
8	+	+	+	71,645
b_j	1,7496	-	-1,388	
$b_j \times I$	2,5	-	-20,82	
Крок при зміні x_2 на 20°C	2,4	-	-20	
9	6,9	0,41	45	72,66
10	9,3	0,41	25	74,86
11	11,7	0,41	25	75,8
12	14,1	0,41	25	74,98
13	16,5	0,41	25	72,59

Висновки. Експериментально підтвердилося припущення про те, що інтенсивність розкладання перекису водню при високих температурах (80°C) вища, ніж інтенсивність протікання реакції відновлення діоксиду свинцю. Так, ступінь відновлення свинцю при температурі середовища 25°C в 1,5 раз вищий, ніж при температурі 80°C. Подібну розбіжність не можна вважати істотною, проте істотною є та обставина, що при зниженні температури значно підвищується екологічна безпека процесу зважаючи на зниження викидів забруднюючих речовин

з поверхні ванни, а також знижуються енерговитрати на підігрів реакційного середовища. Результати приводять до висновку про недоцільність застосування більш концентрованих за перекисом водню розчинів, оскільки вже при мінімальній кількості перекису, що вводиться, 0,41г на 1 г активної маси, ступінь відновлення діоксиду свинцю виявляється задовільним і незначно підвищується при збільшенні кількості перекису в 3,5 рази.

Існує вірогідність, що при введенні сірчаної кислоти в перекис водню, реакція утворення надсірчаної кислоти з сірчаної кислоти і перекису водню зсуюватимуться управо, що позитивно вплине на ступінь відновлення діоксиду свинцю. Але результати дослідження за даних умов виявилися гірше, ніж при введенні перекису водню в сірчану кислоту. Ймовірно, в даному випадку відбувається більш інтенсивне розкладання не тільки надсірчаної кислоти, але і перекису водню, що приводить до зниження ефективності відновлення діоксиду свинцю [3].

Отримані результати дозволять підвищити ефективність вилучення свинцю зі скрапу ВСКА за рахунок підвищення ефективності стадії підготовки активної маси – розкриття свинцю з важкорозчинного діоксиду свинцю.

Бібліографічний список:

1. Морачевский А. Г. Применение электрохимических методов в технологии производства вторичного свинца / А. Г. Морачевский, З. И. Вайсгант, А. И. Демидов // Прикладная химия. – 1993. – № 1. – С. 3-16.
2. Ісаєва-Парцванія Н.В. Електрохімічна переробка свинцево-кислотних акумуляторів у водних розчинах електроліта / Н.В. Ісаєва-Парцванія, О.І. Сердюк, Н.М. Червонцева. – Донецьк: Браво, 2008. – 160 с.
3. Пат. 2167211 Российская Федерация, МПК⁷ C22B11/00, C22B3/06. Экологически чистый способ извлечения благородных металлов из материалов, их содержащих / Гуров В. А.; заявители и патентообладатели Гуров В.А., Дорофеев Ю. Н., Кольцов В. Ю., Снигирь А. Н. – № 2000126800/02; заявл. 26.10.2000; опубл. 20.05.2001.
4. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 326 с.

Надійшла до редакції 19.09.09

А. И. Сердюк, В. В. Назарова

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ АКТИВНОЙ МАССЫ КАК СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В работе рассматриваются проблемы применения электрохимической технологии переработки скрапа отработанных свинцево-кислотных аккумуляторов, а также представленные результаты интенсификации процесса перевода свинца в раствор из активной массы ОСКА с последующим извлечением чистого свинца из раствора электролита за счет оптимизации процесса вскрытия свинца позитивных электродов ОСКА в процессе подготовки активной массы.

свинцовые аккумуляторы, электрохимическая технология, электролит

O. Serduk, V. Nazarova

OPTIMIZATION OF ACTIVE MASS PREPARATION AS THE WAY OF INTENSIFYING THE PROCESS OF RECYCLING USED LEAD-ACID ACCUMULATORS BY ELECTROCHEMICAL METHOD

The paper describes the application of electrochemical technology of lead-acid accumulator scrap processing and presents the results of intensifying the process of lead transfer from the active mass into solution with its further extraction from electrolytic solution.

lead accumulators, electrochemical technology, electrolyte

© О. І. Сердюк, В. В. Назарова, 2009