

УДК 669.4

O. A. Kalko,¹ Yu. S. Kuznetsova,¹ A. A. Kalko,²
E. N. Vinogradov,² Elena Yu. Nesterova^{3,*}

¹Cherepovets State University, 5 Lunacharskogo Ave., Cherepovets 162602, Russia

²PC «Severstal», 30 Mira str., Cherepovets 162609, Russia

³Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine

**OBTAINING OF BARIUM SULFATE FROM SOLUTION
FORMED AFTER DESULFATION OF THE ACTIVE MASS OF SCRAP
LEAD-ACID BATTERIES**

O. O. Калько,¹ Ю. С. Кузнєцова,¹ О. О. Калько,²
Є. Н. Виноградов,² Олена Ю. Нєстєрова³

¹Череповецький державний університет, пр. Луначарського, 5, Череповець 162602, Росія

²ВАТ «Северсталь», вул. Миру, 30, Череповець 162609, Росія

³Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72,
Дніпропетровськ 49010, Україна

**ОТРИМАННЯ СУЛЬФАТУ БАРИЮ З РОЗЧИНІВ, ЩО
УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ДЕСУЛЬФАТАЦІЇ АКТИВНИХ МАС ЛОМА
СВИНЦЕВИХ АКУМУЛЯТОРІВ**

O. A. Калько,¹ Ю. С. Кузнєцова,¹ А. А. Калько,²
Є. Н. Виноградов,² Елена Ю. Нєстєрова³

¹Череповецький державний університет, пр. Луначарського, 5,
Череповець 162602, Росія

²ОАО «Северсталь», ул. Мира, 30, Череповець 162609, Росія

³Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72,
Дніпропетровськ 49010, Україна

**ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ ИЗ РАСТВОРОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДЕСУЛЬФАТАЦИИ АКТИВНЫХ МАСС
ЛОМА СВИНЦОВЫХ АКУМУЛЯТОРОВ**

В статье проведен анализ имеющихся в литературе сведений о процессах утилизации растворов, образующихся при десульфатации активных масс лома свинцово-кислотных аккумуляторов. Экспериментально подобраны оптимальные условия для получения осадка сульфата бария при взаимодействии раствора сульфата аммония с химически чистыми $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из сульфатсодержащих растворов, являющихся отходами процесса переработки аккумуляторного лома, в лабораторных условиях получен товарный сульфат бария с применением хлорида и гидроксида бария. Рассмотрены возможные области применения полученного продукта.

Ключевые слова: аккумуляторный лом; активная масса; десульфатация; сульфат бария; хлорид бария; гидроксид бария.

* Corresponding author: Tel.: +380567608429; fax: +380563749841; e-mail address: kafedra__vms@mail.ru

Введение. За последнее десятилетие мировое производство рафинированного свинца неуклонно росло и к 2012 году достигло 10.617 млн. тонн [1]. Основная часть производимого во всем мире свинца расходуется на производство свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, срок службы которых в зависимости от назначения составляет 3-5 лет. Ввиду чрезвычайной токсичности свинца и всех его соединений предусмотрена обязательная утилизация аккумуляторного лома.

Современные технологические схемы по извлечению свинца из аккумуляторного лома предусматривают предварительную разделку батарей на органическую, сульфатно-оксидную и металлическую фракции [2]. При извлечении свинца из сульфатно-оксидной фракции целесообразно проводить стадию десульфатации, то есть стадию превращения сульфата свинца в $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$ или $(PbOH)_2CO_3$ гидрохимическим способом [3].

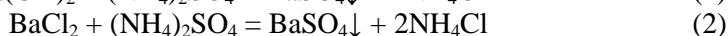
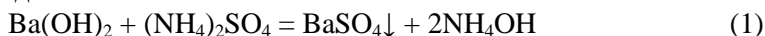
В качестве десульфатирующих реагентов возможно использование растворов $NaOH$, $Ca(OH)_2$, K_2CO_3 , Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$, так как произведение растворимости (ПР) гидроксида и карбоната свинца (II) значительно ниже ПР($PbSO_4$) [4; 5]. В работе [6] проведен подробный анализ имеющихся в литературе сведений о процессе десульфатации (десульфуризации) активных масс.

Исследованиям в области утилизации растворов, образующихся после десульфатации активных масс лома свинцовых аккумуляторов, посвящен ряд работ [7-11]. При использовании в качестве десульфатирующих реагентов $NaOH$ или Na_2CO_3 водная фаза, подлежащая утилизации, содержит только сульфат натрия. Авторами работ [8; 10] в лабораторных условиях предпринята попытка регенерации гидроксида натрия путем введения в специально приготовленный раствор сульфата натрия твердого тонко измельченного $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Твердый остаток не анализировался, также не были проведены исследования с растворами, образующимися после десульфатации активных масс лома свинцовых аккумуляторов. В более поздней работе [9] показано, что растворы, полученные после десульфатации свинецсодержащих материалов гидроксидом натрия, пригодны для извлечения из них сульфата натрия, который может быть использован для производства синтетических моющих средств. В монографии [11] приведены данные по переработке растворов на заводах фирм Engitec и Nuova SAMIM, подробно описаны характеристики получаемого Na_2SO_4 .

В работе [7] проведена серия экспериментов по утилизации растворов после десульфатации активных масс лома свинцовых аккумуляторов с применением K_2CO_3 , Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$. В результате получены сульфаты калия, натрия и кальция. По результатам атомно-адсорбционного анализа K_2SO_4 удовлетворяют требованиям ГОСТ 4145-74 и ТУ 2184-093-43499406-01 [12; 13], то есть может применяться для получения различных соединений калия или как добавка в состав шихты при производстве стекла. Полученный Na_2SO_4 по нормам на содержание тяжелых металлов соответствует требованиям ГОСТ 6318-77 и ТУ 21-249-00204168-92 [14; 15], и в дальнейшем может быть использован при производстве стекла, моющих средств, а также в качестве различных добавок при производстве строительных материалов. Выделенный из растворов безводный сульфат кальция по нормам на содержание железа и свинца не удовлетворяет марке «чистый» (ГОСТ 3210-77 и ТУ 6-09-706-76) [16; 17]. Однако, по мнению авторов [7] данный продукт может найти применение в областях, где требования на содержание примесей в сульфате кальция менее жесткие.

В данной работе была проведена серия экспериментов по получению сульфата бария из растворов, образующихся после десульфатации активных масс лома свинцовых аккумуляторов карбонатом аммония.

Экспериментальная часть. В предварительной серии опытов были определены наиболее оптимальные условия для выделения осадков сульфата бария. Для этого из химически чистого сульфата аммония готовили раствор с содержанием $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, равным 0.283 моль/дм^3 . Данный раствор соответствует по концентрации ионов SO_4^{2-} (37.4 г/дм^3) растворам, образующимся после десульфатации активных масс лома свинцово-кислотных аккумуляторов с применением карбоната аммония. В полученный раствор при непрерывном перемешивании вносили навеску химически чистого $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Стехиометрическое соотношение реагентов, необходимое для протекания реакций (1) и (2), варьировали в пределах от 1:1 до 1:2, время взаимодействия реагентов меняли в пределах 5÷50 минут, температуру раствора также варьировали в пределах 20÷50 °С.



После смешивания систему оставляли выстаиваться сутки для созревания осадка, затем твердую фазу отделяли фильтрацией и промывали горячей дистиллированной водой до тех пор, пока в последней промывной воде не обнаруживались ионы NH_4^+ качественной реакцией с реактивом Несслера. Далее осадок высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°С в течение 4 ч и подвергали рентгеноструктурному анализу.

Во всех последующих экспериментах использовали маточные растворы с концентрацией сульфат-ионов в пределах $37.2\text{-}37.4 \text{ г/дм}^3$, которые были получены после десульфатации активной массы пластин автомобильных аккумуляторов с размером частиц менее 0.25 мм раствором карбоната аммония так, как описано в работе [18]. Исходная активная масса до десульфатации содержала 52.6 % масс. PbSO_4 , определено турбидиметрическим методом [19].

В первой серии опытов к 200 г маточного раствора с концентрацией SO_4^{2-} , равной 37.2 г/дм^3 , при непрерывном перемешивании добавляли такое количество $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.», которое обеспечивало соотношение $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 1:1$ в соответствии со стехиометрией реакции (2). Температуру раствора поддерживали равной 25°С. После смешивания реагентов в течение 20 мин. полученный осадок отделяли фильтрацией и промывали горячей дистиллированной водой. Твердый остаток высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°С в течение 4 ч и подвергали рентгеноструктурному (на приборе «ДРОН 6») и атомно-абсорбционному (на приборе ААС «КВАНТ-ЗЭТА») анализу.

Во второй серии экспериментов к аликвотной части маточного раствора массой 200 г, содержащей 37.4 г/дм^3 ионов SO_4^{2-} , добавляли определенное количество $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.» в виде сухого вещества. Соотношение $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}]$ составляло 1:1 в соответствии со стехиометрией реакции (1). Температура раствора 40°С. Смесь непрерывно интенсивно перемешивали в течение 20 мин. Полученный осадок отделяли фильтрацией, промывали горячей дистиллированной водой и после высушивания анализировали.

В третьей серии опытов к 200 г маточного раствора с концентрацией SO_4^{2-} , равной 37.4 г/дм^3 , при непрерывном перемешивании добавляли $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который предварительно растворяли в 100 см^3 дистиллированной воды. Остальные условия оставались такими же, как во второй серии экспериментов.

Обсуждение результатов. На рис. 1 представлена одна из дифрактограмм образцов предварительной серии опытов, полученных в условиях, определенных нами как оптимальные. Приведенная дифрактограмма является типичной для данных экспериментов и подтверждает, что единственным компонентом твердой фазы является BaSO_4 .

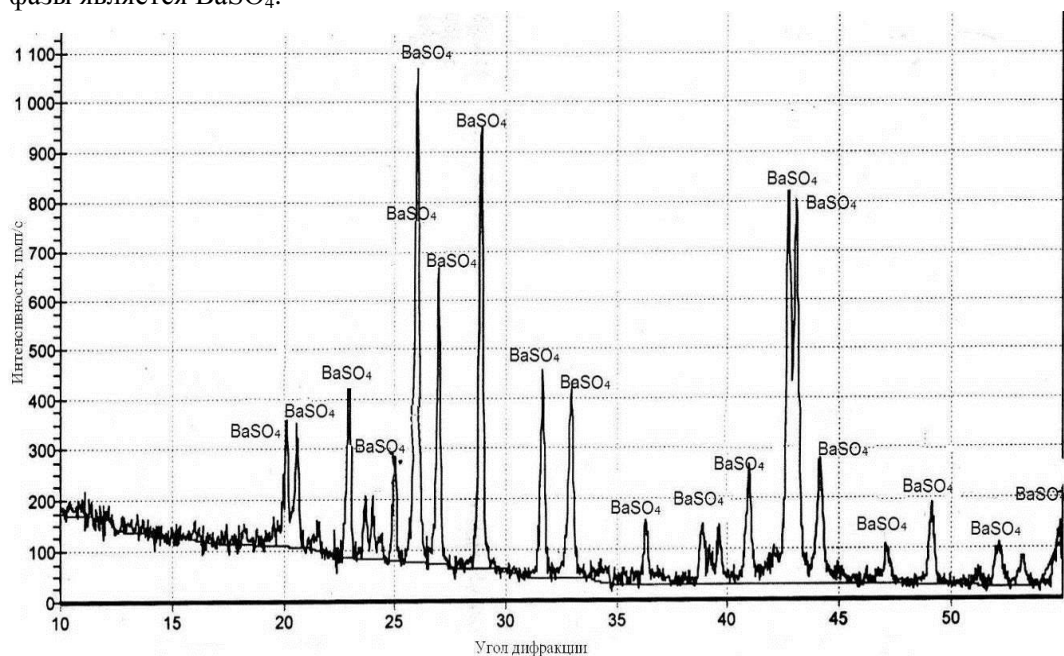


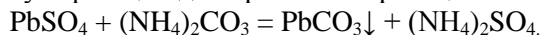
Рис. 1. Дифрактограмма твердой фазы при получении BaSO_4 из чистых веществ

Анализ данных предварительной серии опытов позволил заключить, что наиболее оптимальными условиями для получения осадков BaSO_4 являются:

- соотношение $[\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ или $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]:[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]=1:1$ в соответствии со стехиометрией реакций (1) и (2);
- температура реакционной смеси 25 C , если используется $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и 40 C , если применяется $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;
- время смешивания реагентов $15\text{-}20$ мин.

Типичная дифрактограмма твердой фазы, полученной при выделении BaSO_4 из маточного раствора с помощью сухого двухводного хлорида бария, представлена на рис. 2.

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что кроме линий сульфата бария на дифрактограмме присутствуют линии BaCO_3 . Это свидетельствует о том, что твердый остаток содержит некоторое количество карбоната бария. Образование BaCO_3 , по-видимому, связано с присутствием в исходном маточном растворе некоторого количества карбонатных анионов, которые вводятся в избытке в систему на стадии десульфатации для протекания реакции:



Усредненные результаты атомно-абсорбционного анализа образцов BaSO_4 , полученных в первой серии экспериментов, приведены в таблице 1.

Типичные дифрактограммы, полученные при рентгеноструктурном анализе твердых остатков второй и третьей серии опытов, оказались идентичными (рис. 3) и свидетельствуют о присутствии в осадке только сульфата бария. Средние результаты атомно-абсорбционного анализа образцов BaSO_4 , полученных в случае применения гидроксида бария, приведены в таблице 2.

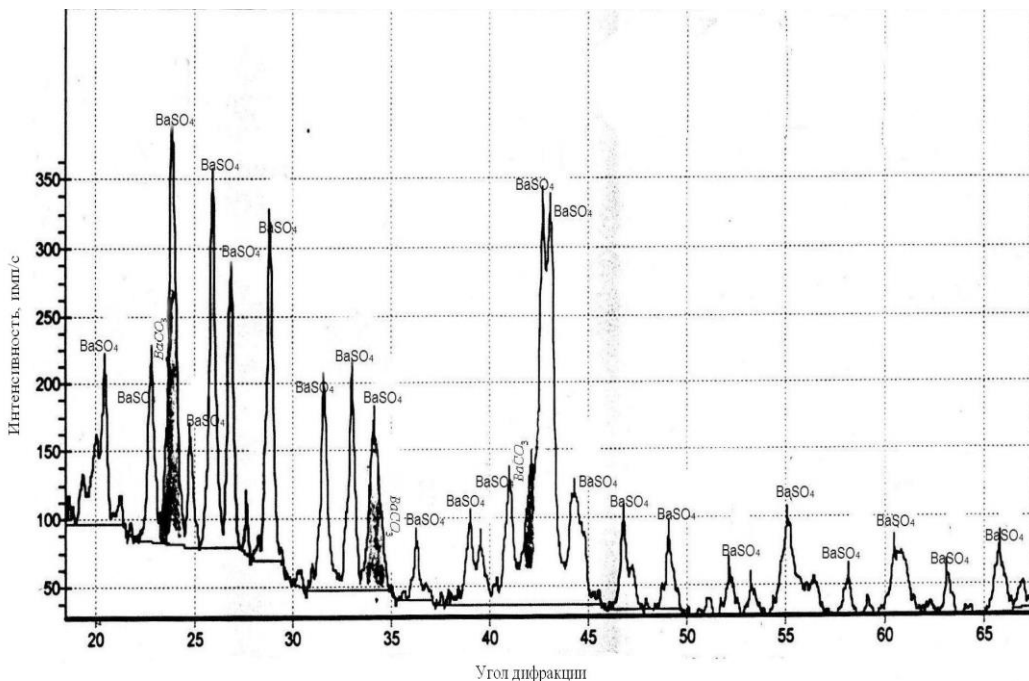


Рис. 2. Дифрактограмма твердой фазы при получении BaSO_4 с использованием $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1

Результаты атомно-абсорбционного анализа сухого остатка сульфата бария, полученного с использованием $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Определяемый компонент	Zn	Cu	Ni	Cd	Fe	Pb	Ca
Содержание, % масс.	0.000	0.001	0.00018	0.000	0.035	0.025	0.021

Таблица 2

Результаты атомно-абсорбционного анализа сухого остатка сульфата бария, полученного с использованием $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Определяемый компонент	Zn	Cu	Ni	Cd	Fe	Pb	Ca
Содержание, % масс.	0.000	0.001	0.00019	0.000	0.025	0.026	0.017

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

- для получения сульфата бария из растворов, полученных после десульфатации активных масс лома свинцовых аккумуляторов, может быть использован как двухводный хлорид бария, так и восьмиводный гидроксид бария. Однако, применение $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ предпочтительнее, поскольку в этом случае BaSO_4 не содержит примеси карбоната бария;

- при использовании гидроксида бария для выделения BaSO_4 из маточных растворов целесообразно его предварительное растворение, так как в этом случае процесс протекает более стабильно, с образованием осадка с лучшей структурой, а также с большим выходом годного продукта;

- согласно ГОСТ 3158-75 [20] барий сернокислый должен содержать не более 0,002 % масс. Fe и не более 0,001 % масс. тяжелых металлов, в частности Pb. Полученный нами безводный сульфат бария по нормам на содержание железа не удовлетворяет марке «ч» и, следовательно, применение данного товарного продукта недопустимо в медицине, в качестве наполнителя для различных видов бумаги, линолеума и лакокрасочных материалов;

- полученный нами продукт BaSO_4 удовлетворяет требованиям ГОСТ 11380-74 [21] и может найти применение в аккумуляторной промышленности, в пиротехнике (в качестве цветового компонента), в нефтеперерабатывающей отрасли как компонент буровых вод и в других областях, в которых требования на содержание примесей в сульфате бария менее жесткие.

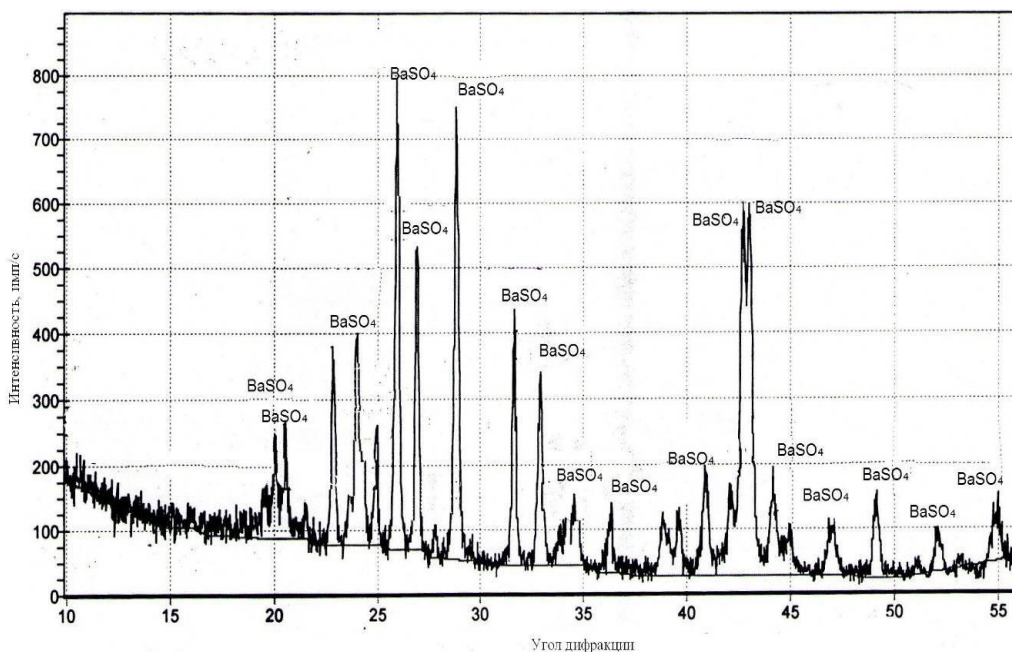


Рис.3. Дифрактограмма твердой фазы при получении BaSO_4 с использованием $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Библиографические ссылки

1. ИИС «Металлоснабжение и сбыт»: Цветная металлургия за рубежом. <http://www.metalinfo.ru>. 21.02.2013.
2. Морачевский А. Г. Актуальные проблемы утилизации лома свинцовых аккумуляторов / А. Г. Морачевский // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76 – № 9. – С.1467–1475.
3. Восстановительные процессы при переработке активных масс лома свинцовых аккумуляторов / А. Г. Морачевский, З. И. Вайсгант, В. Л. Уголков и др. // Журн. прикл. Химии. – 2006. – Т. 79. – № 2. – С.242-250.
4. Морачевский А. Г. Экологические проблемы сбора и переработки вторичного свинецсодержащего сырья / А. Г. Морачевский, З. И. Вайсгант, А. В. Кореляков // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 73. – № 7. – С.1125–1130.

5. Морачевский А. Г. Физико-химические и технологические исследования процесса десульфатации свинецсодержащих материалов / А. Г. Морачевский // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 71. – № 6. – С. 881-890.

6. Морачевский А. Г. Физико-химия рециклинга свинца / А. Г. Морачевский - СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – 270 с.

7. Калько О. А. Утилизация растворов после десульфатации активных масс лома свинцовых аккумуляторов / О. А. Калько, Ю. С. Кузнецова, Н. В. Кунина // Безопасность жизнедеятельности. – 2011. – № 5 (125). – С. 44-48.

8. Коган М. С. Переработка сульфатно-оксидной фракции лома свинцовых аккумуляторов в условиях маломасштабных производств: автореф. канд. дис. / М. С. Коган. – СПб., 1994. – 14 с.

9. Переработка растворов после десульфатации свинецсодержащих материалов гидроксидом натрия / А. Г. Морачевский, З. И. Вайсгант, О. А. Калько и др. // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70. – № 1. – С. 167-168.

10. О регенерации растворов гидроксида натрия после десульфатации свинецсодержащих материалов / А. Г. Морачевский, М. С. Коган, А. И. Демидов, З. И. Вайсгант // Журн. прикл. хим. – 1993. – Т. 66. – № 9. – С. 2101-2103.

11. Хегай Л.Д. Свинцовые аккумуляторы: состояние, проблемы, решения / Л. Д. Хегай. – Владивосток: Дальнаука, 2005. – 256 с.

12. ГОСТ 4145 – 74. Калий серноокислый.

13. ТУ 2184 – 093 – 43499406 – 01. Калий серноокислый.

14. ГОСТ 6318-77. Натрий серноокислый технический (сульфат натрия).

15. ТУ 21-249-00204168-92. Натрий серноокислый технический (сульфат натрия).

16. ГОСТ 3210-77. Кальций серноокислый.

17. ТУ 6-09-706-76. Кальций серноокислый.

18. Калько О.А. Применение карбоната аммония для удаления сульфатной серы их активных масс лома свинцовых аккумуляторов / О. А. Калько, Ю. С. Кузнецова, Н. В. Кунина // Вестник ЧГУ. – 2008. – № 2 (18). – С.112-114.

19. ГОСТ 4389 – 72. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.

20. ГОСТ 3158 – 75. Барий серноокислый.

21. ГОСТ 11380 – 74. Барий серноокислый аккумуляторный.

У статті проведений аналіз наявних в літературі відомостей про процеси утилізації розчинів, що утворюються при десульфатації активних мас брукхту свинцево – кислотних акумуляторів. Експериментально підібрано оптимальні умови для отримання осаду сульфату барію при взаємодії розчину сульфату амонію з хімічно чистими $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ та $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. З сульфатних розчинів, що є відходами процесу переробки акумуляторного брукхту, у лабораторних умовах отриманий товарний сульфат барію із застосуванням хлориду і гідроксиду барію. Обговорено можливі області застосування отриманого продукту.

Ключові слова: акумуляторний лом; активна маса; десульфатація; сульфат барію; хлорид барію; гідроксид барію.

Analyses of literature data about processes for solution utilization formed after desulfation of the active mass of scrap lead-acid batteries is performed. Optimal conditions for obtaining of barium sulfate sediment from ammonium sulfate solute and chemically pure $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ were found experimentally. In laboratory the commercial barium sulfate from sulfate solutions, that are waste of recycling process of battery scrap, with application of chloride and barium hydroxide was production. The possibility of using this product were discussed.

Key words: Battery scrap; active mass; desulfation; barium sulfate; barium chloride; barium hydroxide.

References

1. Reagents. Potassium sulphate. Specifications. GOST (State standard) 4145-74. IPK Izdatelstvo standartov, 1974, 14 p.
2. Morachevsky, A. G. Actual problems of disposal of scrap lead-acid batteries. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 2003, 76, no. 9, p. 1467-1475.
3. Morachevsky, A. G. Vaysgant, Z. I., Ugolkov, V. L., Habachev, M. N., Bochagins, E. V., Kalko, O. A., Kuznecova, Yu. S. Regenerative processes in the processing of active masses of scrap lead-acid batteries. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 2006, 79, no. 2, p. 242-250.
4. Morachevsky, A. G., Vaysgant, Z. I., Korelyakov, A. V. Ecological problems of collection and recycling of secondary lead materials. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 2000, 73, no. 7, p. 1125-1130.
5. Morachevsky, A. G. Physico-chemical and technological research desulfation process of lead materials. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 1998, 71, no. 6, p. 881-890.
6. Morachevsky, A. G. Physico-chemistry of lead recycling process, SPb: Bulletin of SPbPU, 2009, 270 p.
7. Kalko, O. A., Kuznecova, Yu. S., Kunina, N. V. Recycling solutions after desulfation active masses of scrap lead-acid batteries. Bezopasnost' zhiznedejatel'nosti, 2011, no. 5, p.44-48.
8. Kogan, M. S. Recycling sulphate-oxide fraction scrap lead-acid batteries in the conditions of small-scale industries. Ph.D. thesis, St. Petersburg, 1994, 14 p.
9. Morachevsky, A. G., Vaysgant, Z. I., Kalko, O. A., Klebanov E. B., Novikova, N. Yu. Recycling solutions after desulfation of lead materials sodium hydroxide. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 1997, 70, no. 1, p. 167-168.
10. Morachevsky, A. G., Kogan, M. S., Demidov, A. I., Vaysgant, Z. I. About regeneration of solutions of sodium hydroxide after desulfation of lead materials. Zhurnal Prikladnoi Khimii. 1993, 66, no. 9, p. 2101-2103.
11. Hegay, L.D. Lead accumulators: condition, problems, decisions, Vladivostok: Dalnauka, 2005, 256 p.
12. Reagents. Potassium sulphate. Specifications. GOST (State standard) 4145-74. IPK Izdatelstvo standartov, 1974, 14 p.
13. Potassium sulfate. Technical conditions (TU) 2184-093-43499406-01.
14. Sodium sulfate. GOST (State standard) 6318-77. IPK Izdatelstvo standartov, 1977, 24 p.
15. Sodium sulfate. Technical conditions (TU) 21-249-00204168-92.
16. Calcium sulfate. GOST (State standard) 3210-77. IPK Izdatelstvo standartov, 1977, 10 p.
17. Calcium sulfate. Technical conditions (TU) 6-09-706-76.
18. Kalko, O. A., Kuznecova, Yu. S., Kunina, N. V. Application of ammonium carbonate to remove sulphate sulfur their active masses of scrap lead-acid batteries. Vestn. Cherepov. Univ., 2008, 18, no. 2, p.112-114.
19. Drinking Water. Methods for determination of sulphate content. GOST (State standard) 4389-72. IPK Izdatelstvo standartov, 1972, 7 p.
20. Reagents. Barium sulphate. Specifications. GOST (State standard) 3158-75. IPK Izdatelstvo standartov, 1975, 8 p.
21. Accumulator barium sulphate. Specifications. GOST (State standard) 11380-74. IPK Izdatelstvo standartov, 1974, 21 p.

Надійшла до редакції 10.06.2013