

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СВИНЦОВОГО КРОНА ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© Т.В.Горева, Ю.П.Хранилов

Вятский государственный университет, Киров

Поступило в Редакцию 4 сентября 2006 г.

Разработан электрохимический способ получения свинцового крона с использованием в качестве сырьевой базы отработанных растворов гальванических производств, содержащих соединения Cr(VI), и лома вышедших из строя свинцовых аккумуляторов.

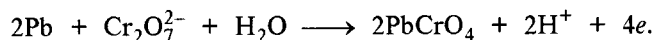
Гальваническое производство является одним из основных источников загрязнения окружающей среды соединениями токсичных цветных металлов, в том числе и хрома. Существуют десятки различных технологических процессов, использующих соединения хрома(VI). Это пассивирование цинковых покрытий, анодирование, хромирование, травление меди, химическое и электрохимическое полирование, химическое оксидирование, эматалирование и др. [1]. По мере накопления в хромсодержащих растворах примесей (катионов Cr^{3+} и катионов обрабатываемого металла и металла покрытия) растворы выходят из строя, что требует их очистки (регенерации) или сброса на очистные сооружения. В связи с этим сбор отработанных растворов и утилизация соединений хрома из них актуальны с экономической и экологической точки зрения.

Наиболее эффективен метод полной регенерации отработанных растворов за счет удаления накапливающихся примесей и возвращения регенерированных растворов в гальваническое производство. Однако комплексная очистка от всех примесей в связи с их разнообразием требует больших материальных и энергетических затрат и часто оказывается экономически нецелесообразной.

Существуют методы рекуперации отработанных хромсодержащих растворов (ОХР) с минимальной восстанавливающей обработкой с целью их вторичного использования в производстве на других, менее ответственных операциях. В работе [1] приведены рекомендации по использованию ОХР для приготовления рабочих технологических растворов, содержащих соединения Cr(VI). Однако такой путь требует

наличия на предприятиях комплекса технологических процессов, использующих соединения Cr(VI), и хорошо отработанных методов анализа ОХР и вновьготавливаемых рабочих растворов.

В настоящей работе предлагается альтернативный вариант утилизации ОХР путем переработки их в хромат свинца (основной компонент свинцового крона, применяющегося в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности) [2]. При этом в качестве источника свинца предлагается использование лома вышедших из строя стартерных аккумуляторных батарей. После их разборки достаточно полно утилизируется активная масса отрицательных электродов. После ее измельчения и последовательного растворения в растворах NaOH и CH_3COOH получают раствор ацетата свинца для химического синтеза крона взаимодействием с очищенным ОХР. Металлическая часть аккумуляторного лома (баретки, борны, межэлементные соединения, обломки решеток отрицательных пластин) переплавляется в аноды для электрохимического синтеза крона, который основан на анодном растворении свинца в растворах, содержащих Cr(VI):



Проведенные ранее [3–5] исследования электрохимического получения свинцового крона осуществляли с использованием проточного электролита постоянного состава, приготовленного из чистых солей, и анода из чистого свинца. Разрабатываемая технология предполагает использование электролита, приготовленного из ОХР. В качестве анода рекомендуется не чистый свинец, а свинцово-сурьмяный сплав,

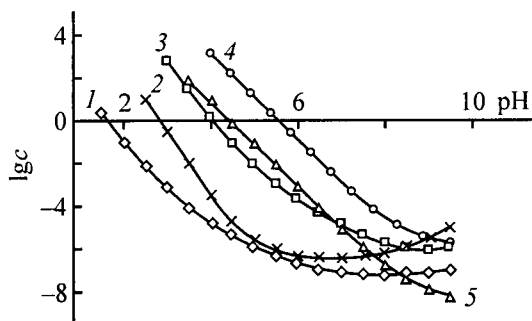


Рис. 1. Расчетное изменение концентрации примесей $\lg c$ в зависимости от величины pH раствора.

Примесный ион: 1 – Fe(III), 2 – Al(III), 3 – Cr(III), 4 – Zn(II), 5 – Cu(II).

полученный при переплавке металлической части аккумуляторного лома.

Экспериментальная часть

При разработке технологии был изучен следующий комплекс вопросов: способ и режим очистки ОХР от катионных загрязнений; вид и концентрация активатора анодного растворения свинца, вводимого в состав электролита; допустимые концентрации Cr(VI) в ОХР; режим электролиза; проверка полученных рекомендаций на реальных ОХР с использованием анода из свинцово-сурьмяного сплава.

Наибольшую опасность среди катионных загрязнений ОХР представляют ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} , что обусловлено их взаимодействием при электролизе со щелочью, образующейся на катоде. Получающиеся при этом осадки гидроксидов Cr^{3+} и Fe^{3+} загрязняют хромат свинца. Наиболее простым и экономичным является метод щелочной очистки ОХР. Расчет остаточной концентрации Cr(III) и Fe(III) (как в виде гидратированных катионов, так и в виде гидроксокомплексов), а также Cu(II), Al(III) и Zn(II), которые могут содержаться в ОХР, был проведен по уравнению [6]

$$[M] = [M^{n+}] + \sum M(\text{OH})_m^{n-m} = [M^{n+}](1 + \sum K_m [\text{OH}]^m),$$

где $[M^{n+}]$ определяется из произведения растворимости соответствующих гидроксидов [7], K_m – константы устойчивости соответствующих комплексов [7].

Результаты расчетов представлены на рис. 1.

Из представленных данных видно, что при доведении pH отработанных растворов до 7 расчетные концентрации всех видов ионов, кроме Zn^{2+} , снижаются до величин менее 10^{-5} моль·л $^{-1}$. Это обеспечивает высокую степень очистки. Однако для сокращения расхода химикатов на подщелачивание можно

обойтись доведением pH ОРХ до 5. При такой величине pH наблюдается высокая степень очистки от Fe^{3+} и Al^{3+} , а ионы Cr^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} будут выпадать в осадок в виде малорастворимых хроматов.

При электрохимическом синтезе свинцового крона поступление в раствор ионов свинца происходит за счет растворения свинцового анода. Предварительно гальваностатическим и потенциодинамическим методами было изучено анодное поведение свинца в хромсодержащих растворах. В качестве объекта исследования использовали растворы дихромата калия (ДК) и оксида хрома(VI) (ОХ) переменной концентрации. Кривые снимали при помощи потенциостата П5848, скорость развертки потенциала при снятии хроновольтамперограмм (ХВА) составляла $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Как показали гальваностатические измерения, в чистых дихроматных растворах ($0.025\text{--}0.1$ моль·л $^{-1}$) наступает быстрая пассивация электрода уже при $i = 0.01\text{--}0.05 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. На вольтамперограммах максимальные значения плотности тока линейно возрастают при уменьшении концентрации хрома(VI) в растворе и не превышают $0.06 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Расчетная толщина пассивной пленки PbCrO_4 при достижении тока максимума на ХВА составляет $0.07\text{--}0.13 \text{ мкм}$. Таким образом, в чистых растворах ДК и ОХ процесс получения крона не может быть реализован с приемлемой для производства скоростью, что свидетельствует о необходимости введения в состав раствора добавки, которая способствовала бы растворению свинцового анода. Такими добавками могут быть химические соединения, анион которых дает со свинцом растворимую соль (NO_3^- , BF_4^- , CH_3COO^-). В работе [4] было проведено исследование поведения свинцового анода в растворах нитрата, ацетата и дифосфата натрия, а также в растворах, содержащих одновременно соли-осадители (дихромат калия) и депассивирующую добавку, и рекомендован нитрат натрия в качестве активатора анодного процесса. В данном случае рекомендован в качестве активатора ацетат натрия (АН). Это обусловлено его буферными свойствами, что стабилизирует величину pH во время электролиза. Кроме того, в предварительных опытах было выяснено, что при электролизе растворов с нитратом натрия образующаяся на аноде азотная кислота приводит к выкрашиванию свинцового анода и загрязнению продукта.

Гальваностатические кривые (рис. 2), а также ХВА (рис. 3), снятые в модельных растворах с добавлением АН, показали, что при увеличении концентрации активатора до 0.6 моль·л $^{-1}$ и выше становится возможным работа свинцового анода при достаточно высоких для производства плотностях тока. В гальваностатических измерениях об этом свидетельствует резкое увеличение переходного времени при увеличении концентрации АН с 0.1 до 0.6 моль·л $^{-1}$.

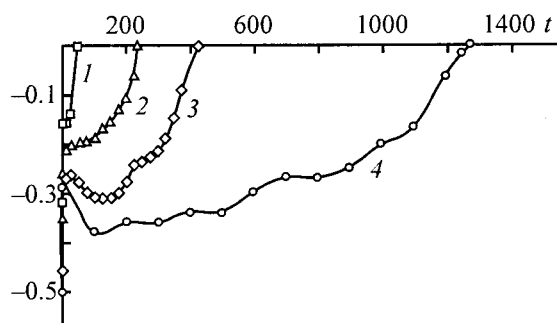


Рис. 2. Гальваностатические кривые в 0.05 м. растворе ДК. t – время (с), E – потенциал (В). Концентрация АН (моль·л⁻¹): 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.4 ($i = 0.1$ А·дм⁻²); 4 – 0.6 ($i = 1$ А·дм⁻²).

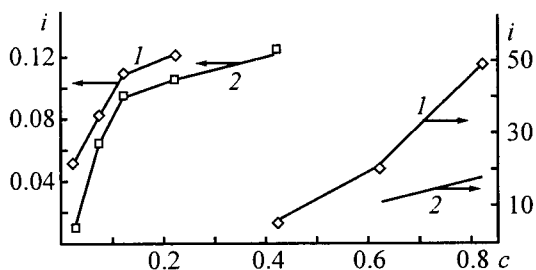
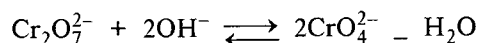


Рис. 3. Зависимость плотности тока максимума i_m (А·дм⁻²) от концентрации АН c (моль·л⁻¹) в 0.1 м. растворе ОХ (1) и 0.05 м. растворе ДК (2).

Из ХВА видно, что введение АН в раствор увеличивает скорость анодного растворения свинца сначала незначительно, а при концентрации активатора 0.6 моль·л⁻¹ и выше – более чем на два порядка. Таким образом, проведенные эксперименты позволяют рекомендовать для проведения электролиза концентрацию АН 0.6–0.8 моль·л⁻¹.

Более низкие значения тока максимума в растворах на основе ДК (рис. 3) говорят о большей пассивации в них свинцового анода. Это объясняется более высоким значением рН дихроматных растворов по сравнению с растворами на основе ОХ. Из ионных равновесий типа



следует, что при повышении рН увеличивается доля хромат-ионов в растворе, которые являются непосредственными осадителями хромата свинца.

На аноде совместно с образованием хромата свинца идет выделение кислорода. Для получения информации о роли кислорода в анодном процессе снимались кривые потенциал–время в гальваностатическом режиме при $i = 4$ А·дм⁻² и времени электролиза 30 мин с одновременным измерением объема выделившегося кислорода с помощью газосборной бюретки. Выход по току определяли по объему выделившегося кис-

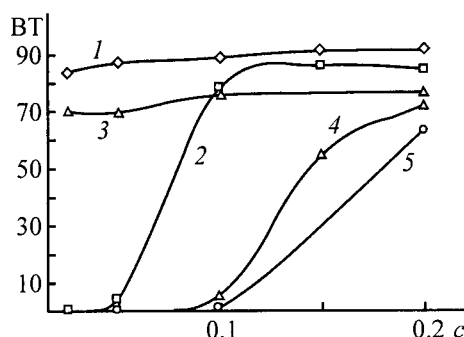


Рис. 4. Изменение выхода по току кислорода ВТ (%) с увеличением концентрации пассиватора c (моль·л⁻¹) в растворах.

$Q = 2$ А·ч·дм⁻², концентрация АН 0.6 моль·л⁻¹. Раствор: 1 – ДК без АН, 2 – ДК с АН, 3 – ОХ без АН, 4 – ОХ с АН, 5 – реальный ОХР на основе ОХ с АН.

лорода, приведенному к нормальным условиям. Для предотвращения перехода кислорода в раствор перед опытом раствор предварительно насыщали воздухом. Как показали исследования, на кривых $E-t$ в начальный период активного анодного растворения свинца потенциал смещается в положительную сторону и достигает значения потенциала выделения кислорода. После достижения максимума начинается спад потенциала, сопровождаемый его флуктуациями, что объясняется эффектом сбивания пузырьками газа вязкой прианодной пленки хромата свинца.

Обнаруженный факт меньшей пассивации свинца в растворах ОХ по сравнению с растворами ДК согласуется с результатами исследования выделения кислорода (рис. 4, кривые 1 и 3, 2 и 4). Добавка АН, депассивируя анод, подавляет выделение кислорода при малых концентрациях Cr(VI) (кривые 2, 4). При концентрациях ОХ выше 0.1 и ДК выше 0.05 моль·л⁻¹ наблюдается резкий рост скорости выделения кислорода, на основании чего рекомендовано не превышать указанные концентрации при промышленном электролизе. Измерения объема выделившегося кислорода в реальном отработанном растворе на основе ОХ, разбавленном до различных концентраций по хрому(VI), дали результаты, согласующиеся с опытами на модельных растворах (рис. 4, кривые 5 и 4).

Опыты по длительному электролизу растворов различной концентрации Cr(VI) с добавлением АН (0.6 моль·л⁻¹) позволили определить интервал рабочих плотностей тока для осуществления процесса с высокой эффективностью (2.5–12.5 А·дм⁻²) (рис. 5), а также подтвердили рекомендуемый допустимый предел концентраций Cr(VI) (не выше 0.1 моль·л⁻¹) в растворах для электрохимического синтеза крона.

Известно [2], что в зависимости от величины рН раствора получается крон разной модификации, кото-

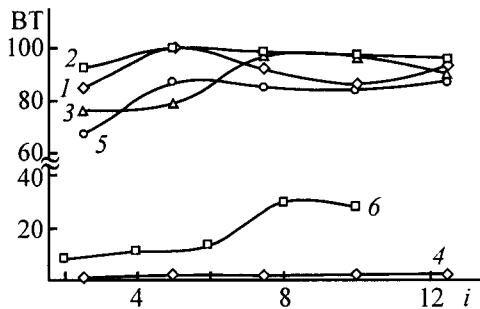


Рис. 5. Влияние плотности тока i (А·дм⁻²) на ВТ (%) хромата свинца в растворах ОХ и ДК. Концентрация АН 0,6 моль·л⁻¹, расчетная степень истощения по Cr(VI) 100%. Концентрация (моль·л⁻¹): ОХ - 1 - 0,05, 2 - 0,1, 3 - 0,15, 4 - 0,2; ДК - 5 - 0,05, 6 - 0,1.

рая определяет цвет продукта. Проведенные эксперименты по измерению величины pH в течение электролиза позволили рекомендовать проведение процесса на 80–90%-ное истощение раствора по Cr(VI). При этих условиях значение pH не превышает 8–9, что соответствует образованию нейтрального хромата свинца моноклинной модификации [2].

Высказанное предположение о возможности использования в качестве анода сплава свинца с сурьмой было подтверждено поляризационными кривыми, снятыми на свинце и сплаве в сопоставимых условиях. Наличие в сплаве эвтектической фазы, которая слабее пассивируется в дихроматных растворах, обуславливает смещение бестокового потенциала сплава в отрицательную сторону по сравнению с потенциалом свинца. При наложении анодной поляризации образующаяся на сплаве пленка хромата свинца получается менее компактной, чем на свинце, что приводит к росту тока максимума, а следовательно, к увеличению скорости растворения анода. При промышленном электролизе анод из сплава рекомендуется помещать в чехол во избежание загрязнения продукта примесью сурьмы.

Предложенные рекомендации были подтверждены опытами по длительному электролизу в растворе, приготовленном из ОХ состава (г·л⁻¹): CrO₃ - 201, H₂SO₄ - 33,7, HNO₃ - 98,3, - и позволили получить качественный осадок хромата свинца с высоким выходом по току.

Разработанная технология включает сбор и накоп-

ление ОХР с усреднением состава, очистку ОХР с доведением pH до 5–7, фильтрацию суспензии гидроксидов в ОХР, подготовку фильтрата к электролизу [разбавлением по Cr(VI) до концентрации 0,1 моль·л⁻¹ и введением АН], электролиз на 80–90%-ное истощение по Cr(VI), фильтрацию электролита и сушку крона. Электролит после электролиза подвергают частичному выпариванию (что может быть проведено естественным путем при периодическом проведении процесса), после чего объем раствора доводят до исходного введением очищенного ОХР. Ацетат натрия при такой организации процесса используют повторно.

Выводы

Экспериментально обоснованы следующие технологические рекомендации для электрохимического синтеза свинцового крона из отработанных хромсодержащих растворов периодическим способом: очистка от катионных загрязнений раствором NaOH с доведением pH до 5–7, концентрация Cr(VI) в электролите не выше 0,1 моль·л⁻¹, концентрация ацетата натрия в электролите 0,6–0,8 моль·л⁻¹, интервал плотности тока 2,5–12,5 А·дм⁻², степень истощения электролита по Cr(VI) 80–90%. Рекомендации подтверждены синтезом крона из реального отработанного хромсодержащего раствора.

Список литературы

- [1] *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Произв.-издат. предприятие «Глобус», 1998. 302 с.
- [2] *Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: учеб. пособие для вузов. Л.: Химия, 1987. 200 с.
- [3] А.с. 558067 СССР, МКИ С 25 В 1/100; С 09 С 1/20; С 01 G 37/14. Раствор для электролитического получения желтого свинцового крона.
- [4] *Шутов А.А., Кривцова Е.В., Куваев К.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 25. Вып. 6. С. 721–723.
- [5] *Шутов А.А., Бурмыкина Е.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 25. Вып. 6. С. 77–80.
- [6] *Батлер Дж.Н.* Ионные равновесия: Пер. с англ. Л.: Химия, 1973. 448 с.
- [7] *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. 6-е изд. М.: Химия, 1989. 448 с.