



УДК 338/224:873.01–53

*А.Г. Морачевский***ОТРАБОТАННЫЕ СВИНЦОВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ —
ВАЖНЕЙШИЙ ИСТОЧНИК ВТОРИЧНОГО СВИНЦА***A.G. Morachevskij***USED LEAD ACID BATTERIES —
THE VITAL SOURCE FOR SECONDARY LEAD**

В работе рассмотрены вопросы, связанные с производством вторичного свинца путем утилизации выработавших свой ресурс свинцовых аккумуляторов. Показано, что сбор отработавших свинцово-кислотных аккумуляторов — это, прежде всего, забота об охране среды обитания. Утилизация свинцовых аккумуляторов является не только экономической, но и экологической проблемой.

СВИНЕЦ; УТИЛИЗАЦИЯ; ПЕРЕРАБОТКА; АККУМУЛЯТОР.

The paper discusses the issues connected with the production of secondary lead by recycling used lead acid batteries. It is shown that the collection of them is, above all, the principal concern on environmental protection. Recycling of lead acid batteries is not only economic, but also an environmental problem.

LEAD; RECYCLING; PROCESSING; BATTERY.

Свинец относится к числу металлов, которые использовались еще в глубокой древности. Пластичность и слабая подверженность свинца коррозии были известны древнейшим цивилизациям. История добычи и выплавки этого металла насчитывает не менее 8000 лет, что подтверждается находками, хранящимися в различных музеях мира. Одним из самых значительных в истории примеров применения свинца был древнеримский водопровод. Для него изготавливались трубы трехметровой длины, имевшие 15 стандартных диаметров. Общее количество свинца, произведенного в Римской империи за 400 лет, оценивается приблизительно в 15 млн т.

По окончании древнеримской эпохи и в средние века добыча и применение свинца продолжали расширяться. Была усовершенствована технология производства труб, из листового свинца делались кровли соборов, других зданий. Началось применение свинца для

полиграфических целей. В 1889 году возникло промышленное производство свинцовых батарей, которые были изобретены еще в 1859-м французским инженером Г. Планте. Колоссальный рост спроса на аккумуляторы в XX веке в значительной степени связан с широким распространением автомобильного транспорта. После 1921 года свинец начали расходовать на изготовление тетраэтилсвинца — добавки к бензину, повышающей его антидетонационные свойства. Достигнув спустя пятьдесят лет максимального распространения, применение тетраэтилсвинца пошло на убыль из-за принятия новых природоохранных законодательств. В целом же свинец относится к числу металлов, которые многократно включаются в сферу материального производства и относительно мало теряются в процессе промышленного использования. Это, в частности, относится к свинцовым аккумуляторам, которые являются основным

видом вторичного свинцового сырья и утилизации которых в условиях промышленной переработки сопровождается минимальными потерями свинца. Безвозвратный расход свинца на производство свинецсодержащих химических соединений в настоящее время очень мал.

Уже много лет в структуре потребления свинца в большинстве промышленно развитых стран первое место отводится производству свинцовых аккумуляторов. Как правило, на них расходуются свыше 70 % потребляемого свинца: в США — 83 %, в Японии — 80,3 %, в Италии — 72,1 %, во Франции — 70,4 % [1]. Несмотря на успехи в производстве литий-ионных аккумуляторов и перспективные разработки других электрохимических систем, в ближайшие десятилетия не предвидится альтернативы применению свинцовых аккумуляторов в транспортных средствах и в других автономных объектах. На протяжении целого ряда лет наблюдается корреляция между мировым выпуском автомобилей и ростом суммарного производства свинца [2].

Содержание свинца в земной коре оценивается различно — от $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ % по массе. Самородный свинец в природе не найден, крайне редко встречаются монометаллические свинцовые руды, преимущественно свинец входит в состав полиметаллических руд. Выявленные ресурсы свинца в мире оцениваются в 1,5 млрд т. По данным Геологической службы США наиболее крупные запасы свинца находятся в Австралии. На ее долю приходится 34 % мировых запасов свинца, далее следуют Китай (16,5 %), Россия (10,8 %). По данным той же службы мировые запасы свинца в виде руды, пригодной для добычи и переработки, по состоянию на 2012 год составляют 89 млн т. Наибольшими запасами обладает Австралия (36 млн т.), затем

следуют Китай (14 млн т.), Россия (9,2 млн т.), Перу (7,9 млн т.), Мексика (5,6 млн т.), на все прочие страны приходится 16,3 млн т.

В табл. 1 приведены данные Международной исследовательской группы по свинцу и цинку за пять лет, с 2008-го по 2012 год, о мировом производстве рафинированного свинца (тыс. т).

По экспертным оценкам в последующие годы ожидался дальнейший рост производства свинца, приблизительно на 4–5 % в год. Из приведенных выше данных видно, что в среднем за пять лет (2008–2012 гг.) 55,8 % свинца в мировой свинцовой промышленности производилось из вторичного сырья. В целом ряде стран, не располагающих достаточными запасами свинцовой руды, этот процент значительно выше. В работе [3] анализируется состояние мировой свинцовой промышленности за период с 1998 по 2005 год и отмечается, что более тридцати стран производили металлический свинец в основном или полностью из вторичного сырья. Не самые крупные производители свинца в мире Испания (125 тыс. т в год) и Франция (105 тыс. т в год) выплавливали весь свинец из вторичного сырья. США занимает второе место в мире по масштабам производства свинца, уступая только Китаю. За рассматриваемый период в США выплавливалось ежегодно 1100–1150 тыс. т свинца из вторичного сырья, что составляло около 89 % от всего производимого свинца в стране. При этом во вторичном свинце 90 % составляли свинцовые аккумуляторы. В США очень хорошо налажены сбор и переработка аккумуляторов. Еще в 2000 году там утилизировалось 98 % выработавших свой ресурс аккумуляторов и принимались меры для того, чтобы утилизировать 100 % [4]. Все компоненты аккумуляторов находят свое применение. Утилизация аккумуляторов во всех

Таблица 1

Мировой производство свинца

Год	Суммарное, тыс. т	Первичный свинец, тыс. т	Вторичный свинец, тыс. т (%)
2008	9196	3805	5391(58,6*)
2009	9204	3830	5374(58,4)
2010	9816	4328	5488(55,9)
2011	10549	4699	5850(55,5)
2012	10615	5244	5371(50,6)

*Доля, %, вторичного свинца по отношению к суммарному производству

штатах поддерживается государством и федеральными властями. В странах Западной Европы в конце XX века на переработку поступало не менее 90 % отработанных аккумуляторов, в том числе в Германии — 90 %, в Швеции — свыше 95 % [5, 6].

До распада СССР производство свинца в нашей стране базировалось в основном на переработке рудных концентратов. Доля свинца, выплавленного из вторичного сырья, не превышала 20 % в общем балансе производимого металла. Аккумуляторный лом перерабатывался совместно с рудным сырьем по одной технологии. Произошедшие в 1991 году геополитические изменения привели к тому, что оставшиеся на территории России аккумуляторные заводы, другие потребители свинца практически лишились сырьевой базы, так как на долю РСФСР приходилось не более 10 % производимого в стране свинца. Основными производителями были Казахстан и Украина. К тому же российские предприятия по производству свинца имели устаревшее оборудование, наносили вред окружающей среде, требовали реконструкции.

Необходимо иметь в виду, что по эффекту токсичности свинец относится к первому классу веществ, наиболее токсичных, наряду с мышьяком, ртутью, бериллием и т. д. Свинцовые отравления занимают первое место среди профессиональных интоксикаций [7]. Предельно допустимая концентрация свинца в зоне дыхания человека (в воздухе населенных мест) составляет $3 \cdot 10^{-4}$ мг·м⁻³. В 1997 году был опубликован «Доклад о свинцовом загрязнении окружающей среды Российской Федерации и его влиянии на здоровье населения» [8], подготовленный Российским экологическим федеральным информационным агентством (РЭФИА), где подробно анализировались источники загрязнения окружающей среды свинцом, включая горно-металлургические предприятия, аккумуляторные заводы.

Из материалов доклада следует, что на первом месте по выбросам свинца в атмосферу стоят заводы, выплавливающие свинец из руды и одновременно перерабатывающие вторичное свинцовое сырье. Завод «Электроцинк», расположенный в центре г. Владикавказа и имеющий свинцовое производство, в 1995 году, несмотря на снижение объемов производства,

выбросил в атмосферу 15785 кг свинца. Другой производитель свинца в России — завод «Дальполиметалл», находящийся недалеко от г. Владивосток, в 1995 году выбросил в атмосферу 28375 кг свинца. Оба завода в дальнейшем подверглись реконструкции.

Суммарные выбросы свинца в атмосферу семи аккумуляторных заводов, находящихся на территории России, в 1995 году оценивались в 38200 кг, суммарные выбросы свинца в водоемы (через канализацию) — 35300 кг.

Утилизация свинцовых аккумуляторов является не только экономической, но и экологической проблемой. Процесс утилизации выработавших свой ресурс аккумуляторов начинается с их сбора и транспортировки. Согласно международным правилам (Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением. Базель, Швейцария, 23 марта 1990 г. Ратифицирована РФ 25 ноября 1994 г. № 49-ФЗ) отработанные аккумуляторные батареи классифицируются как опасные отходы и нуждаются в соответствующем обращении во избежание нанесения ущерба здоровью человека и окружающей среде.

Как показывает международный опыт, наиболее рациональной формой организации сбора отработанных аккумуляторов является система «реализация — прием», при которой производители, предприятия оптовой и розничной торговли, станции технического обслуживания, другие организации занимаются продажей новых аккумуляторных батарей в обмен на использованные, направляемые затем с соблюдением определенных правил на перерабатывающие предприятия. Экономическая жизнеспособность такой схемы обеспечивается высокой стоимостью свинца, содержащегося в отработанных аккумуляторных батареях. Слив электролита следует рассматривать как потенциально опасную процедуру, которая должна производиться только на перерабатывающих предприятиях. Собранные у населения аккумуляторные батареи не должны передаваться нелегализованным предприятиям по переработке аккумуляторного лома.

В настоящее время в России отсутствует законодательная база, регулирующая сбор и переработку отработанных аккумуляторов, не развита широкая сеть пунктов их сбора. Как

отмечается в работе [9], в Советском Союзе действовал порядок, согласно которому новую батарею не продавали без сдачи отслужившей, но этот порядок, как и многие другие позитивные для экологии и здоровья населения государственные решения, давно уже отменили. Отработавшие батареи накапливаются в автохозяйствах и частных гаражах либо вывозятся на полигоны бытовых отходов или неорганизованные свалки. Беспорядочное выбрасывание свинцово-кислотных батарей и даже складирование их на специально отведенных участках приводит к значительному загрязнению окружающей природной среды.

В опубликованной в 2010 году работе [2] приводится экспертная оценка, согласно которой на территории России находится около 1 млн т лома использованных аккумуляторов. Эта оценка приводится не первый год и, вероятно, сильно занижена. Известно, что в последние годы выпуск только автомобильных аккумуляторов в России составляет около 11,5 млн в год. О том, сколько легально и нелегально ввозится в Россию аккумуляторов, можно судить только очень приблизительно [2]. Нет никакой надежной статистики того, какой процент выработавших свой ресурс свинцовых аккумуляторов в нашей стране утилизируется. Нет сомнения, что по этому показателю Россия прочно занимает в мире одно из последних мест. Указываемые иногда в литературе 50 % сбора ни на какой статистике не основаны, о выполнении требований Базельской конвенции не может идти речи. Обладая значительными природными ресурсами, разведанными запасами свинца в виде руды и огромными запасами вторичного сырья в виде отработанных аккумуляторов, Россия по производству свинца занимает скромное 21-е место.

При выборе той или иной технологии переработки аккумуляторов важнейшими требованиями являются максимальное снижение объемов выбрасываемых газов, снижение температуры процесса, минимизация различного рода отходов. Производство свинца в России должно базироваться прежде всего на утилизации вторичного свинцового сырья, иметь региональную структуру, использовать экологически безопасные технологии. Принципы рационального размещения предприятий по переработке свинцо-

вых аккумуляторов в России были рассмотрены ранее в работах [10, 11].

При переработке свинцовых аккумуляторов в мировой практике реализуются две принципиально различные технологии. Первая из них заключается в плавке шихты, в состав которой входят неразделанные аккумуляторы (без электролита), флюсы, топливо. Процесс реализуется в шахтных печах или электропечах. Возможна совместная переработка рудного и вторичного сырья. Вторая технология включает предварительную разделку аккумуляторного лома: измельчение, сепарацию, отделение органических составляющих (эбонит, полипропилен, поливинилхлорид) от металлических частей и активных масс. Можно считать общепризнанным, что с точки зрения экологической безопасности наиболее эффективна технология, предусматривающая разделку аккумуляторов (после слива электролита) на отдельные фракции и дальнейшую их отдельную переработку [1, 12, 13].

В настоящее время для разделки аккумуляторов получила распространение установка «СХ-compact», разработанная итальянской фирмой Engitec Impianti SpA. Установка позволяет получить металлическую и оксидно-сульфатную фракции и отдельно органические компоненты — эбонит, полипропилен и поливинилхлорид. При такой технологической схеме центральное место занимает переработка оксидно-сульфатной фракции (активные массы положительной и отрицательной пластин), которая в сухом виде составляет 45–50 % от массы аккумуляторного лома.

После промывки водой и сушки оксидно-сульфатная фракция в среднем содержит (в мас. %): Pb — 73; Sb — (0,3–0,6); As — до 0,04; Cu — 0,1; Fe — 0,05; SO_4^{2-} — 16,7. По данным рентгенодифракционного анализа основными компонентами оксидно-сульфатной фракции являются PbO_2 (платтнерит, тетрагональная модификация) и $PbSO_4$ (англезит), находящиеся в соизмеримых количествах (рис. 1). Возможно наличие небольших количеств оксида свинца (II) (тетрагональная модификация) и металлического свинца. Химические анализы, выполненные различными методами, показали, что содержание $PbSO_4$ составляет 47–49 мас. % (14,3 мас. % SO_4). Оценка состава сухой оксидно-сульфатной фракции методом

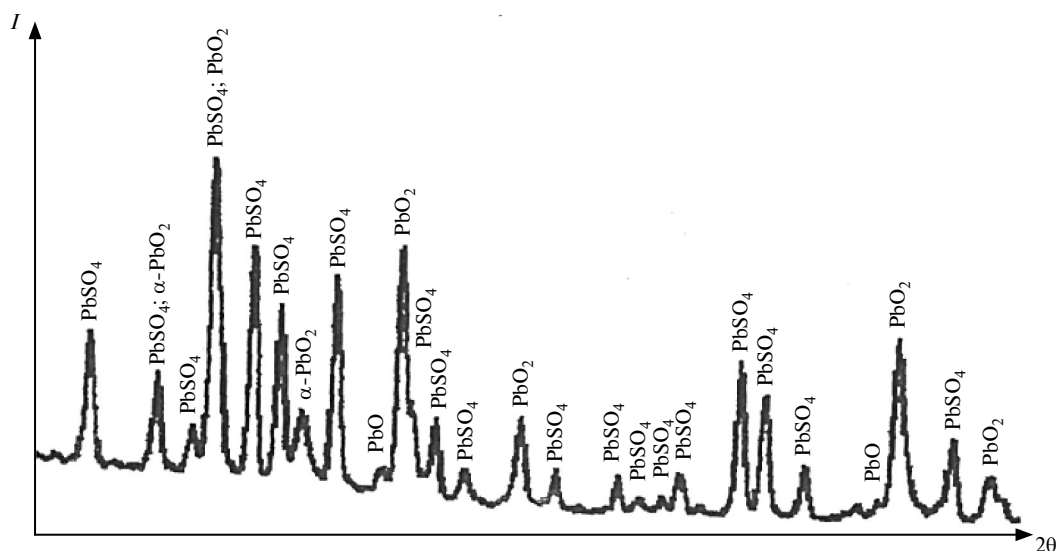
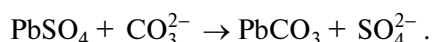


Рис.1. Диффрактограмма исходной оксидно-сульфатной фракции активной массы положительной и отрицательной пласти свинцовых аккумуляторов.

электронно-микроскопического анализа дает следующие величины (в мас. %): Pb — 73,7; S — 7,5; O — 16,9. Состав хорошо воспроизводится по объему пробы.

Вопрос об извлечении свинца из оксидно-сульфатной фракции тесно связан с вопросом о наиболее рациональном способе утилизации серы, входящей в состав этой фракции. Любой вид пиromеталлургической переработки без предварительного удаления из нее сульфатной серы связан с повышением температуры восстановительного процесса, с образованием штейнов, с необходимостью создавать устройства для поглощения диоксида серы из газовой фазы. Плавка оксидно-сульфатной фракции в электропечах без предварительной десульфатации проводится при температуре 1100–1150 °С и требует устройства сложной системы газоочистки.

Исследования, связанные с изучением процессов десульфатации, опубликованные до 1998 года, рассмотрены в обзоре [14]. Для проведения десульфатации преимущественно используются водные растворы карбонатов натрия, калия или аммония. В основе процесса лежит реакция



Изменение энергии Гиббса реакции в стандартных условиях (25 °С) составляет 26,3 кДж. Соответственно константа равновесия равна

$9,14 \cdot 10^4$. Другой подход к рассмотрению равновесия заключается в сравнении произведения растворимости (ПР) сульфата и карбоната свинца (П): для PbSO_4 и PbCO_3 величины ПР соответственно равны $1,6 \cdot 10^{-8}$ и $3,2 \cdot 10^{-12}$.

В течение ряда лет физико-химические основы процессов десульфатации активных масс с помощью различных реагентов, восстановления оксидов свинца углеродсодержащими восстановителями, последующего рафинирования вторичного свинца изучались на кафедре физической химии СПбГПУ с участием аспирантов кафедры М.С. Коган, О.А. Калько, М.И. Хабачева, Е.В. Бочагиной. Основные результаты суммированы в работах [14–17] и монографии [13].

Независимо от используемого реагента для возможно более полного перевода сульфата свинца в карбонат требуется избыток реагента по сравнению со стехиометрической величиной в 10–15 %. Как правило, скорость процесса увеличивается при подъеме температуры до 35–40 °С. Оптимальное соотношение твердой и жидкой фаз (т : ж) должно быть от 1:3 до 1:4. Процесс десульфатации должен сопровождаться перемешиванием, его длительность в зависимости от температуры составляет 20–30 мин. Степень десульфатации — 96–98 %. Возможно применение вместо карбонатов гидроксида натрия.

При десульфатации оксидно-сульфатной фракции карбонатами продуктами реакции яв-

ляются преимущественно карбонат свинца (церуссит) и в небольших количествах гидроцеруссит $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$. Типичная дифрактограмма получаемого после десульфатации оксидно-карбонатного кека приведена на рис. 2.

Водные растворы после отделения оксидно-карбонатного кека содержат ионы SO_4^{2-} , и вывести их из технологического цикла без дополнительной обработки нецелесообразно. Растворы могут быть легко утилизированы. Конкретные товарные продукты, получаемые при этом, зависят от применяемого при десульфатации реагента. Например, может быть получен безводный сульфат натрия, который по нормам на содержание тяжелых металлов удовлетворяет реактиву марки «чистый», и, следовательно, возможно его использование для производства синтетических моющих средств. Подробно все варианты утилизации сульфатсодержащих водных растворов рассмотрены в работе [13].

Органические компоненты аккумуляторов — полипропилен или эбонит (корпуса), поливинилхлорид (сепараторы) — требуют предварительной обработки для очистки от механического загрязнения свинецсодержащим шламом. После механической очистки полипропилен может быть использован повторно для изготовления корпусов аккумуляторов. Эбонитовые корпуса

применяются только в России; имеются различные варианты использования эбонита. Поливинилхлорид подлежит только захоронению на специальных полигонах. Его сжигание сопровождается появлением в газовой фазе вредных веществ. В зарубежной практике прослеживается четкая тенденция замены поливинилхлорида при изготовлении сепараторов на другие материалы (полиэтилен, полипропилен).

Свинец с кислородом образует целый ряд оксидов, с точки зрения технологической практики наиболее распространенными соединениями являются оксид свинца (II) PbO , оксид свинца (IV) PbO_2 и смешанный оксид Pb_3O_4 (сурик). Оба последних оксида при нагревании разлагаются с выделением кислорода. Известны две полиморфные модификации PbO : низкотемпературная красная, α - PbO (минерал глет), и высокотемпературная орторомбическая желтая, β - PbO (минерал массивот). Температура перехода одной модификации в другую существенно зависит от фактического состава PbO , так как это соединение обладает заметной областью гомогенности. Установлено, что α - PbO может содержать избыток кислорода по сравнению со стехиометрической формулой; β - PbO может содержать избыток не только кислорода, но и свинца. В справочной литературе для поли-

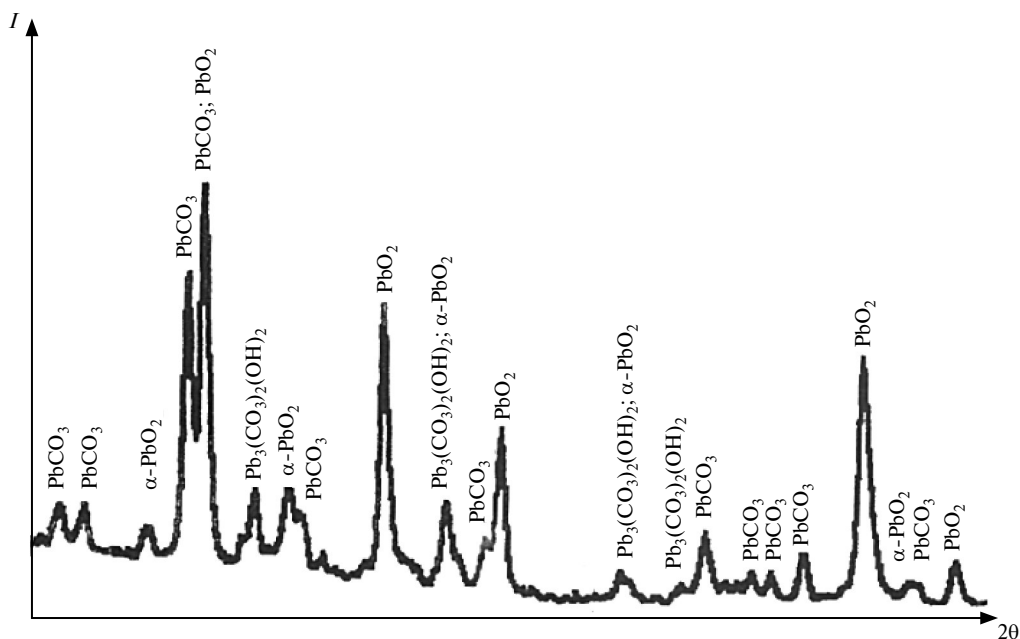


Рис. 2. Дифрактограмма продукта десульфатации оксидно-сульфатной фракции — оксидно-карбонатного кека

морфного перехода α -PbO в β -PbO указывается интервал температур 550–590 °С. Более подробно это рассмотрено в работе [13].

При нагревании оксидно-карбонатного кека его составляющие разлагаются, и в результате при температуре 600 °С единственным соединением свинца является оксид свинца (II) преимущественно орторомбической модификации (рис. 3). Кривые изменения массы и тепловых эффектов, сопровождающих процессы разложения компонентов оксидно-карбонатного кека, приведены в работе [16].

Для восстановления PbO в твердом состоянии могут использоваться как твердые углеродосодержащие восстановители, так и газообразные (монооксид углерода, водород). Проведенные нами исследования показали, что твердофазный процесс восстановления PbO углеродом или углеродсодержащими материалами (включая древесные опилки) может быть реализован в интервале температур 720–740 °С с достаточно высокой скоростью протекания [12]. Такой относительно низкотемпературный процесс восстановления оксида свинца должен быть очень привлекателен с экологической точки зрения, давление пара свинца при этих температурах невелико: при температуре 727 °С (1000 К) оно составляет $1,22 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.

Активные массы свинцового аккумулятора (оксидно-сульфатная фракция после разделки аккумуляторов) представляют собой богатый свинцом специфический вид вторичного свинцового сырья, и переносить на его переработку

технологии плавки рудного сырья (шахтная плавка, электроплавка), требующие высоких температур, сложной системы очистки газов, имеющие целый ряд других недостатков, не следует [18].

Как известно, согласно наиболее распространенным представлениям о восстановлении оксидов металлов твердым углеродом важнейшее значение в процессе отводится газовой фазе, и действительным восстановителем считается не столько твердый углерод, сколько его монооксид, который регенерируется по реакции $C + CO_2 = 2 CO$ [19]. Однако, как показывают термодинамические расчеты, при температуре ниже 1000 К эта реакция не может получить достаточного развития. В то же время экспериментально показано, что восстановление PbO интенсивно протекает уже в интервале температур 600–700 °С [20]. На основании наших данных и работ других авторов, рассмотренных в обзоре [1] и монографии [13], можно заключить, что в течение всего процесса восстановления PbO протекает реакция $PbO + C = Pb + CO$, которая и определяет скорость процесса. Газовая фаза состоит на 90 % из CO_2 , что также указывает на восстановление PbO непосредственно твердым углеродом. На процесс восстановления PbO благоприятно влияет деформация его кристаллической решетки. Природа активного состояния твердых фаз, влияние дефектов кристаллической структуры на реакционную способность компонентов твердофазных реакций обсуждаются в монографии Ю.Д. Третьякова [21].

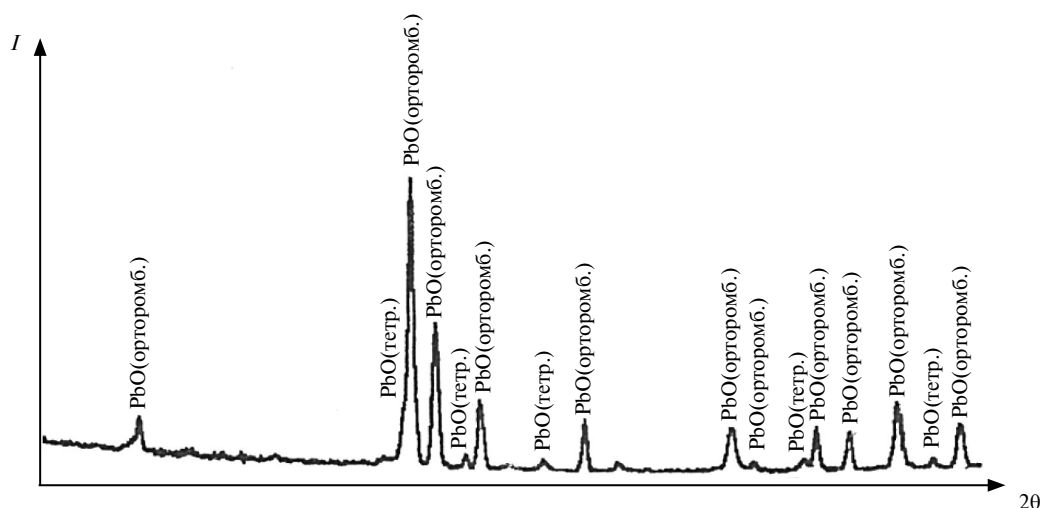


Рис. 3. Дифрактограмма продукта терморазложения оксидно-карбонатного кека при температуре 600 °С

Оксид свинца (II) может быть восстановлен водородом при температуре ниже точки плавления свинца. Восстановление начинается при 160 °С и устойчиво протекает с образованием металлического свинца при 240 °С. Промежуточных соединений при этом не наблюдается. Важнейшие факторы, влияющие на скорость и полноту восстановления оксида свинца (II), — парциальное давление водорода в газовой фазе, температура и степень измельчения исходного PbO. В монографии И.Р. Польшанного обсуждается применение природного газа в металлургии свинца [22].

В последние 15–20 лет разрабатываются альтернативные гидрометаллургические и электрохимические технологии переработки оксидно-сульфатной фракции лома свинцовых аккумуляторов. Преимущественно они сводятся к переводу компонентов фракции в водную фазу тем или иным способом и электроосаждению свинца или его гидроксида. Работы последних лет в этом направлении, выполненные зарубежными и отечественными авторами, рассматриваются в обзоре [1]. Они свидетельствуют о растущем интересе к экологически безопасным низкотемпературным технологиям утилизации свинцовых аккумуляторов, прежде всего к переработке их активных масс. Пока ни одна из технологий подобного вида не нашла промышленного применения по различным причинам. В будущем низкотемпературные электрохимические технологии, возможно, смогут составить конкуренцию традиционным пирометаллургическим технологиям. В настоящее время представляется оптимальным сочетание гидрометаллургического процесса (десульфатация активных масс) с восстановлением оксида свинца при возможно более низкой температуре.

Рафинирование чернового свинца, полученного как из рудного, так и из вторичного сырья, на промышленных предприятиях проводится пирометаллургическими или электрохимическими методами. В последнем случае применяются водные электролиты. Расплавленные электролиты, несмотря на возможность реализации с их участием некоторых перспективных рафинировочных операций [23], пока не нашли промышленного применения. По данным работы [24] доля заводов, рафинирующих черновой свинец независимо от способа его получения

электрохимическим методом с водным электролитом, в 2003 году составляла 12,9 %.

Как известно, в черновом свинце, полученном из вторичного сырья, основной примесью является сурьма, возможно присутствие небольших количеств мышьяка, олова, меди, висмута. В наших работах [17, 23, 25–27] предложен двухстадийный способ очистки вторичного чернового свинца от примесей. Метод был обоснован термодинамически, проверен экспериментально, были получены соответствующие авторские свидетельства (2003 г. № 2208652, № 2219265). Первая стадия сводится к добавлению в рафинируемый сплав алюминия при температуре 700 °С с последующим образованием соединения AlSb в виде твердой фазы. Температура плавления AlSb — 1058±10 °С, плотность — около 4,2 г·см⁻³ [28]. Согласно термодинамическим расчетам, подтвержденным экспериментальными исследованиями, путем медленного охлаждения (5–6 град. мин⁻¹) удастся снизить равновесное содержание сурьмы в свинце при 350 °С до 0,005 % по массе. Удаление растворенного в свинце алюминия и снижение содержания других примесей достигается на второй стадии рафинирования — путем анодной поляризации металла в расплавленном гидроксиде натрия при температуре 350–380 °С. Результаты обеих стадий рафинирования приведены в табл. 2.

Анализ всех продуктов на содержание примесей выполнялся методом атомно-абсорбционного анализа с использованием спектрофотометра 4100-Z фирмы «Перкин-Элмер». Данные анализа не позволяют судить об изменении содержания висмута, которое очень мало в исходном материале. При анодной поляризации свинца с целью снижения содержания сурьмы и некоторых других примесей плотность тока определяется только содержанием этих примесей. В лабораторных опытах плотность тока составляла 0,04 А·см⁻², в конце опыта снижалась до 0,01 А·см⁻² [23]. В укрупненных опытах с электролизером, вмещающим 35 кг металла, в начальный период плотность тока составляла 0,2 А·см⁻², в конце процесса снижалась до 0,01 А·см⁻² [25]. В этих опытах начальное содержание сурьмы было 1,5 %, предварительного снижения концентрации сурьмы не производилось, конечное содержание было 0,001 %.

Таблица 2

Содержание примесей в исходном десульфатированном оксидно-карбонатном кеке, черном свинце и в свинце после двустадийного процесса рафинирования

Материал	Конечное содержание примесей, мас. %				
	Sb	As	Sn	Cu	Bi
Исходная десульфатированная активная масса	1,5	0,005	0,007	0,007	0,003
Свинец после восстановительной плавки	2,1	0,007	0,010	0,010	0,004
Свинец после рафинирования алюминием (оптимальные условия)	0,004	0,005	0,010	0,0004	0,004
Свинец после дополнительного рафинирования анодной поляризацией	0,0013	0,010	0,000016	0,0004	0,004

В последние десять лет началось возрождение отечественной свинцовой промышленности главным образом за счет переработки вторичного свинцового сырья. Однако надо иметь в виду, что одним из основных факторов, определяющих рециклинг свинца и предотвращение накопления экологически опасных свинецсодержащих отходов, в экономически развитых странах является рациональная законодательная политика в природоохранной деятельности на общегосударственном и региональном уровнях. Необходима разработка различных механизмов возмещения вероятных убытков организациям, занимающимся сбором и транспортировкой отработанных аккумуляторов. Принимая во внимание огромную территорию страны, необходимы специализированные транспортные средства. Необходимы меры, стимулирующие максимальный возврат использованных аккумуляторов в пункты их сбора.

Россия имеет возможность многие годы в больших масштабах получать свинец путем переработки вторичного сырья, прежде всего аккумуляторного лома, но нужно это делать цивилизованно, с учетом богатого мирового опыта. В работе [9] подробно анализируется порядок сбора аккумуляторов в Италии, Швеции, Дании. В Швеции, например, где процент собранных аккумуляторов давно превышает 95 %, все 290 муниципалитетов страны должны организовать системы сбора отработанных батарей и безопасную доставку их на место переработки. Муниципалитеты информируют местных продавцов и покупателей о том, как организована местная система сбора батарей, куда можно их сдать. В Дании процент сбора батарей превышал 97 % еще в 1995 году. Следует четко представлять себе, что сбор отработавших свинцово-кислотных аккумуляторов — это, прежде всего, забота об охране среды обитания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский А.Г. Физико-химические исследования процессов утилизации свинцовых аккумуляторов // Ж. прикл. химии. 2014. Т. 87, №3. С. 273–290.
2. Супрун В.И. Проблемы вторичного свинца // Вторичные металлы. 2010. № 4. С. 39–43.
3. Натаров А. Второе рождение свинца // Металлы Евразии. 2007. № 6. С. 52–55.
4. Ларионов В.Г., Скрыпникова М.И., Куркин П.Ю. Утилизация свинцовых аккумуляторов в США // Экология и промышленность России. 2000. Март. С. 46–47.
5. Степанов Б.Е., Аксельрод А.Р., Дитяговский Л.И. Опыт переработки аккумуляторного лома за рубежом // Цветн. металлургия. 1998. № 8–9. С. 32–37.
6. Кошелев В.А., Аксельрод А.Р., Рыбачук Н.Т. Зарубежная практика сбора лома свинцово-кислотных аккумуляторов // Цветн. металлургия. 1999. № 2–3. С. 36–40.
7. Лисин В.С., Юсфин Ю.С. Ресурсо-технологические проблемы XXI века и металлургия. М.: Высш. шк., 1998. 447 с.
8. Доклад о свинцовом загрязнении окружающей среды Российской Федерации его влиянии на здоровье населения («Белая книга»). М.: РЭФИА, 1997. 233 с.

9. Мальцев В.И. Пора власть употребить, чтобы порядок навести // Рециклинг отходов. 2007. № 4(10). С. 2–6.

10. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Переработка вторичного свинцового сырья. СПб: Химия, 1993. 176 с.

11. Колотыркин Я.М., Ткачек З.А. Электрохимия и проблемы экологии // Российский химич. журн. 1993. Т.37, № 4. С. 61–66.

12. Морачевский А.Г. Актуальные проблемы утилизации лома свинцовых аккумуляторов // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76, № 9. С. 1467–1476.

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

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

15. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Бочагина Е.В., Хабачев М.И. Утилизация серы — важнейший этап экологически безопасной технологии переработки лома свинцовых аккумуляторов // Цветные металлы. 2002. № 8. С. 34–37.

16. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Уголков В.Л. [и др.]. Восстановительные процессы при переработке активных масс лома свинцовых аккумуляторов // Ж. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 2. С. 242–250.

17. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Бутуханова Т.В. Термодинамическое обоснование и реализация двухстадийной очистки свинца от сурьмы // Прикладные аспекты высокотемперат. электрохимии: Тезисы докл. 15 Росс. конф. по физич. химии и электрохимии распл. и тверд. электролитов. Нальчик, 2010. С. 208–209.

18. Бессер А.Д., Сорокина В.С., Соколов О.К., Парещкий В.М. Переработка использованных свинцово-вокислотных аккумуляторных батарей — основа ре-

циклинга свинца // Электрометаллургия. 2009. № 3. С. 2–9.

19. Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шебалов С.Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Metallurgia, 1976. 360 с.

20. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Калько О.А. Восстановление оксидов свинца (II) и (IV) углеродом в твердой фазе // Ж. прикл. химии. 1995. Т. 68, № 11. С. 1899–1903.

21. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 300 с.

22. Польшанский И.Р. Кислород и природный газ в металлургии свинца. Алма-Ата: Наука Каз.ССР, 1976. 374 с.

23. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Клебанов Е.Б., Калько О.А. Очистка свинца от сурьмы при переработке активных масс лома свинцовых аккумуляторов // Ж. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 3. С. 460–462.

24. Погосян А.А., Бессер А.Д., Сорокина В.С. Переработка использованных аккумуляторов — основа рециклинга свинца. М.: ФГУП «ЦНИИАтоминформ», 2005. 256 с.

25. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Мальцев В.И. Анодное рафинирование свинца в гидроксидном расплаве // Ж. прикл. химии. 1999. Т. 72, № 4. С. 692–693.

26. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Хабачев М.И., Мальцев В.И. Взаимодействие алюминия с жидкими сплавами системы свинец-сурьма // Ж. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 1. С. 3–7.

27. Морачевский А.Г., Бутуханова Т.В. Взаимодействие алюминия с примесями, растворенными в жидком свинце // Ж. прикл. химии. 2009. Т. 82, № 7. С. 1221–1223.

28. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.

REFERENCES

1. Morachevskiy A.G. Fiziko-khimicheskiye issledovaniya protsessov utilizatsii svintsovykh akkumulyatorov. *Zh. prikl. khimii*. 2014. T. 87, №3. S. 273–290. (rus.)

2. Suprun V.I. Problemy vtorichnogo svintsa. *Vtorichnyye metally*. 2010. № 4. S. 39–43. (rus.)

3. Natarov A. Vtoroye rozhdeniye svintsa. *Metally Yevrazii*. 2007. № 6. S. 52–55. (rus.)

4. Larionov V.G., Skrypnikova M.I., Kurkin P.Yu. Utilizatsiya svintsovykh akkumulyatorov v SShA. *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2000. Mart. S. 46–47. (rus.)

5. Stepanov B.Ye., Akselrod A.R., Dityatovskiy L.I. Opyt pererabotki akkumulyatornogo loma za rubezhom. *Tsvetn. metallurgiya*. 1998. № 8–9. S. 32–37. (rus.)

6. Koshelev V.A., Akselrod A.R., Rybachuk N.T. Zaru-bezhnaya praktika sbora loma svintsovo-kislotnykh akkumulyatorov. *Tsvetn. metallurgiya*. 1999. № 2–3. S. 36–40. (rus.)

7. Lisin V.S., Yusfin Yu.S. Resurso-tekhnologicheskiye problemy XXI veka i metallurgiya. M.: Vyssh. shk., 1998. 447 s. (rus.)

8. Doklad o svintsovom zagryaznenii okruzhayushchey sredy Rossiyskoy Federatsiii yego vliyaniya na zdorovye naseleniya. («Belaya kniga»). M.: REFIA, 1997. 233 s. (rus.)

9. Maltsev V.I. Pora vlast upotrebit, chtoby poryadok navesti. *Retsikling otkhodov*. 2007. № 4(10), avgust. M. S. 2–6. (rus.)

10. Morachevskiy A.G., Vaysgant Z.I., Demidov A.I. Pererabotka vtorichnogo svintsovogo syrya. SPb: Khimiya, 1993. 176 s. (rus.)

11. Kolotyarkin Ya.M., Tkachek Z.A. Elektrokhiimiya i problemy ekologii. *Rossiyskiy khimich. zhurn*. 1993. T.37, № 4. S. 61–66. (rus.)

12. **Morachevskiy A.G.** Aktualnyye problemy utilizatsii loma svintsovykh akkumulyatorov. *Zh. prikl. khimii*. 2003. t. 76 № 9. S. 1467–1476. (rus.)
13. **Morachevskiy A.G.** Fiziko-khimiya retsiklinga svintsy. SPb.: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2009. 270 s. (rus.)
14. **Morachevskiy A.G.** Fiziko-khimicheskiye i tekhnologicheskkiye issledovaniya protsessa desulfatatsii svintssoderzhashchikh materialov. *Zh. prikl. khimii*. 1998. T. 71, № 6. S. 881–890. (rus.)
15. **Morachevskiy A.G., Vaysgant Z.I., Bochagina Ye.V., Khabachev M.I.** Utilizatsiya sery — vazhneyshiy etap ekologicheskoy bezopasnoy tekhnologii pererabotki loma svintsovykh akkumulyatorov. *Tsvetnyye metally*. 2002. № 8. S. 34–37. (rus.)
16. **Morachevskiy A.G., Vaysgant Z.I., Ugolkov V.L. [i dr.]**. Vosstanovitelnyye protsessy pri pererabotke aktivnykh mass loma svintsovykh akkumulyatorov. *Zh. prikl. khimii*. 2006. T. 79. № 2. S. 242–250. (rus.)
17. **Morachevskiy A.G., Vaysgant Z.I., Butukhanova T.V.** Termodinamicheskoye obosnovaniye i realizatsiya dvukhstadiynoy ochistki svintsy ot surmy / *Prikladnyye aspekty vysokotemperat. elektrokhimii*: Tezisy dokl. 15 Ross. konf. po fizich. khimii i elektrokhimii raspl. i tverd. elektrolitov. Nalchik, 2010. S. 208–209. (rus.)
18. **Besser A.D., Sorokina V.S., Sokolov O.K., Parretskiy V.M.** Pererabotka ispolzovannykh svintsovokislennykh akkumulyatornykh batarey — osnova retsiklinga svintsy. *Elektrometallurgiya*. 2009. № 3. S. 2–9. (rus.)
19. **Yelyutin V.P., Pavlov Yu. A., Polyakov V.P., Shebalov S.B.** Vzaimodeystviye okislov metallov s uglerodom. M.: Metallurgiya, 1976. 360 s. (rus.)
20. **Morachevskiy A.G., Vaysgant Z.I., Kalko O.A.** Vosstanovleniye oksidov svintsy (II) i (IV) uglerodom v tverdoy faze. *Zh. prikl. khimii*. 1995. T. 68, № 11. S. 1899–1903. (rus.)
21. **Tretyakov Yu.D.** Tverdogaznyye reaktzii. M.: Khimiya, 1978. 300 s. (rus.)
22. **Polyvyanny I.R.** Kislorod i prirodnyy gaz v metallurgii svintsy. Alma-Ata: Nauka Kaz.SSR, 1976. 374 s. (rus.)
23. **Morachevskiy A.G., Vaysgant Z.I., Klebanov Ye.B., Kalko O.A.** Ochistka svintsy ot surmy pri pererabotke aktivnykh mass loma svintsovykh akkumulyatorov. *Zh. prikl. khimii*. 1996. T. 69, № 3. S. 460–462. (rus.)
24. **Pogosyan A.A., Besser A.D., Sorokina V.S.** Pererabotka ispolzovannykh akkumulyatorov — osnova retsiklinga svintsy. M.: FGUP «TSNIIatominform», 2005. 256 s. (rus.)
25. **Morachevskiy A.G., Vaysgant Z.I., Maltsev V.I.** Anodnoye rafinirovaniye svintsy v gidroksidnom rasplave. *Zh. prikl. khimii*. 1999. T. 72, № 4. S. 692–693. (rus.)
26. **Morachevskiy A.G., Vaysgant Z.I., Khabachev M.I., Maltsev V.I.** Vzaimodeystviye alyuminiya s zhidkimi splavami sistemy svints-surma. *Zh. prikl. khimii*. 2000. T. 73, № 1. S. 3–7.
27. **Morachevskiy A.G., Butukhanova T.V.** zaimodeystviye alyuminiya s primesyami, rastvorennymi v zhidkom svintse. *Zh. prikl. khimii*. 2009. T. 82, № 7. S. 1221–1223. (rus.)
28. **Glazov V.M., Chizhevskaya S.N., Glagoleva N.N.** Zhidkiye poluprovodniki. M.: Nauka, 1967. 244 s. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

МОРАЧЕВСКИЙ Андрей Георгиевич — доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: andrey.morachevsky@gmail.com

AUTHOR

MORACHEVSKIY Andrei G. — St. Petersburg Polytechnic University. 29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: andrey.morachevsky@gmail.com