

УДК 661.852.3/7

В. А. Ашуйко, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
И. Е. Малашонок, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
С. К. Протасов, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПЛАВКИ АККУМУЛЯТОРНОГО КЕКА ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ

Объектом данного исследования являлась пыль, образующаяся при черновой варке свинца из отслуживших свинцовых аккумуляторов. Необходимость исследования объяснялась периодическим возгоранием пыли в вытяжной системе, прогоранием рукавных фильтров и выбросом тяжелых металлов в окружающую среду. В составе пыли выделены частицы кокса, сажи, металлический свинец, соединения свинца, соединения натрия. Анализ температур самовоспламенения компонентов пыли показал, что основным источником возгорания является свинец, у которого температура самовоспламенения самая низкая. Предложены способы устранения причин самовозгорания пыли.

The object of this study are the substance, released in to the gas phase at boiling crude lead from discarded lead-acid batteries. The necessity of the is caused by the periodic ignition of dust in the exhaust system, burning of bag filters and consequent emissions of heavy metals into the environment. The chemical composition of the dust consists of the following substances coke, soot, metallic lead, lead compounds, sodium compounds. The analyses of the ignition temperature components of dust components revealed that the main ignition source is lead, as it possesses the lowest ignition temperature. The study resulted in working out recommendations for reducing dust flammability.

Введение. В связи с ростом выпуска автомобилей важной задачей становится производство свинца из отслуживших свинцовых батарей. Одной из проблем переработки свинецсодержащего кека является экологическая проблема, связанная с загрязнением окружающей среды свинцом и его соединениями.

В процессе переработки аккумуляторного кека при получении свинца выделяют две стадии. Первоначально получают так называемый черновой свинец, который затем рафинируют.

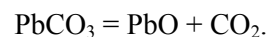
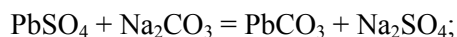
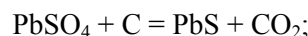
Для производства чернового свинца предприятия часто используют вращающиеся печи. В процессе выплавки образуются расплав чернового свинца, шлак, газы, пыль.

Отработанная свинцовая батарея дает лом приблизительного состава (мас. %): 66 – Pb, 15 – PbO₂, 12 – PbSO₄ и некоторые другие компоненты. Во вращающуюся печь на 1 т сырья загружают 15 кг кальцинированной соды, 10 кг негашеной извести, 90 кг кокса, 120 кг чугуновой стружки. Процесс получения чернового свинца ведут при температурах 1000–1200°C, которая достигается за счет сжигания жидкого топлива или природного газа. Интенсивный воздушно-газоплазменный поток в печи требует усиленного отсоса продуктов горения, вместе с которыми уносится большое количество пыли. В процентном отношении пылеунос составляет 10–15% от общей массы переплавляемых материалов, причем на рукавных фильтрах задерживается 95–97% массы пыли. Остальная часть пыли улетает в окружающую среду и создает экологически опасную зону.

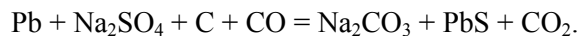
Объектом данного исследования являлась пыль, взятая из вытяжной системы. Необходи-

мость исследования объяснялась периодическим возгоранием пыли в вытяжной системе, прогоранием рукавных фильтров и, следовательно, выбросом свинца и его соединений в окружающую среду. Изучение состава пыли и технологического процесса производства свинца позволило сделать вывод о причинах самовозгорания пыли и разработать рекомендации для их устранения.

Основная часть. Во вращающейся печи согласно проведенному термодинамическому анализу возможно протекание следующих процессов:



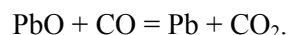
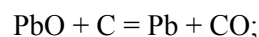
Металлический свинец может реагировать с сульфатом натрия, углеродом и СО по реакции



Далее возможно образование оксида свинца (II):



Оксид свинца (II) легко восстанавливается до металлического свинца:



Образцы пыли, взятые из разных участков вытяжной системы, были подвергнуты анализу различными методами. На рис. 1 и 2 приведены фотографии образцов пыли, полученные на электронном микроскопе JEOL 5610 LV с увеличением в 500 и 1000 раз соответственно.

С помощью электронного микроскопа определены размеры частиц пыли в пробах, взятых в разных местах вентиляционной системы: из бункера циклона диаметром 0,5 м (образец 1) и бункера рукавного фильтра (образец 2). В образце 1 содержатся частицы пыли неправильной формы с эквивалентным диаметром от 1 до 30 мкм (рис. 1).

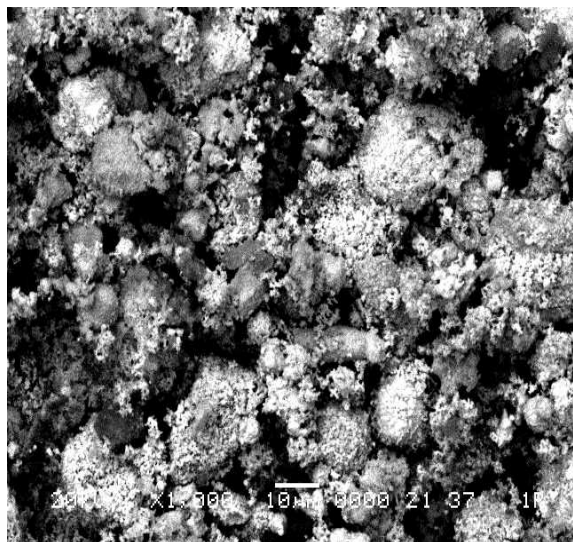


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок образца 1

В образце 2 эквивалентный диаметр частиц пыли лежит в пределах от 0,25 до 3 мкм (рис. 2).

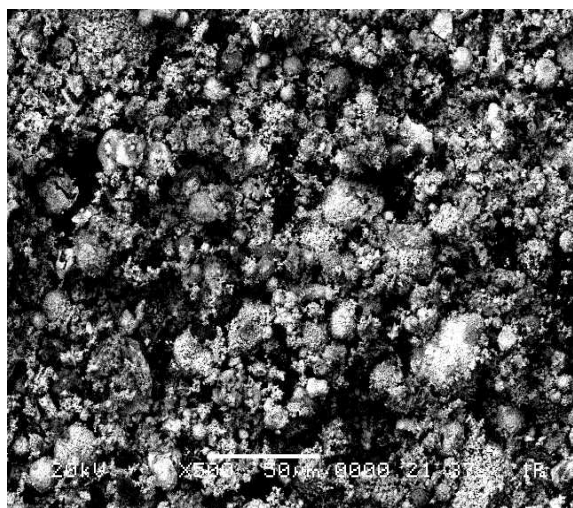


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок образца 2

Приведенные фотографии подтверждают неоднородный состав пыли и широкий диапазон размеров ее частиц.

Результаты элементного анализа образцов пыли, взятой из бункера циклонов диаметром 0,5 м, показали высокое содержание свинца

(около 77%) и углерода (около 15%), результаты анализа приведены в табл. 1 (образец 1).

Таблица 1
Элементный анализ пыли (образец 1)

Элемент	Содержание, мас. %
C	14,53
O	6,29
Na	0,86
Pb	77,14
Ca	0,08
Fe	1,1

Элементный анализ образцов пыли, взятых из бункера рукавных фильтров (образец 2), представлен в табл. 2.

Таблица 2
Элементный анализ пыли (образец 2)

Элемент	Содержание, мас. %
C	5,00
O	10,8
Na	3,05
Pb	76,47
Ca	2,89
Fe	1,79

При сравнении результатов анализа пыли по образцам 1 и 2 видно, что в циклонах происходит улавливание более крупных частиц, которые богаче содержанием углерода. Прибор JEOL 5610 LV не позволяет определить элементное содержание в пыли серы из-за наложения регистрируемых пиков серы и свинца в диаграмме элементного состава.

Анализ инфракрасных спектров поглощения, выполненный с помощью ИК-Фурье спектрометра NEXUS компании NICOLET (США), свидетельствует о наличии в составе образцов пыли сульфатов свинца и натрия (наиболее интенсивные полосы $\sim 1100, 630, 600 \text{ см}^{-1}$) (рис. 3, 4). Полосы меньшей интенсивности ($1350\text{--}1500$ и около 850 см^{-1}) обусловлены присутствием в составе пыли карбонатов ($\text{PbCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$) и оксида PbO . Содержащаяся в составе пыли сажа создает низкий фон пропускания (рис. 3, 1). Используя возможности прибора, было произведено удаление фона и получен инфракрасный спектр поглощения отобранных мелкодисперсных частиц пыли с более четким разрешением полос (рис. 3, 2).

Исследования инфракрасных спектров показали, что мелкодисперсная фракция пыли содержит большее количество элементного углерода в виде сажи. Крупные частицы, несмотря на более низкий процент содержания углерода (табл. 2), включают в своем составе

больше карбонатов, о чем свидетельствует усиление интенсивности полос поглощения в области частот $1350\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ (рис. 4).

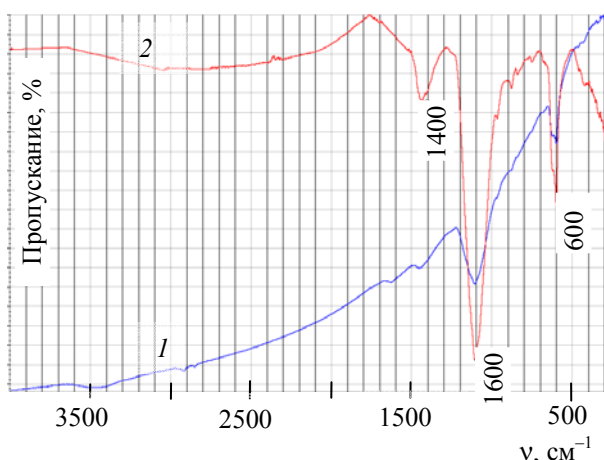


Рис. 3. Инфракрасный спектр пыли образца 1 (мелкодисперсные частицы)

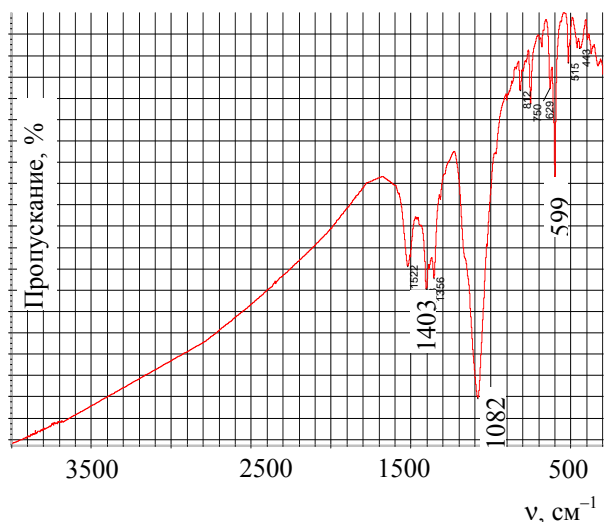


Рис. 4. Инфракрасный спектр пыли образца 1 (крупные частицы)

Химическим путем в составе пыли определено наличие сульфидов. Присутствие сульфидов подтверждается действием на них 20%-ного раствора соляной кислоты. Выделяющийся при этом сероводород фиксируется органолептически. В металлургическом процессе получения свинца часть сульфата свинца восстанавливается углеродом до сульфида, как это было показано выше. Следует отметить, что при горении пыли содержащейся в ней сульфид PbS образует сернистый газ SO_2 . Наличие PbO в составе пыли определяли как химическим анализом, так и визуально по характерному желтому цвету оксида. В составе пыли содержится также свинец в свободном состоянии. При дроблении и последующем растворении образцов пыли в горячей воде свинец и его со-

ли осаждались. Частицы металлического свинца и его солей имели черный цвет, так как были покрыты слоем сажи.

Таким образом, пыль, образующаяся при получении черного свинца, представляет собой многокомпонентную систему. Из печи уносятся частицы кокса, сажи, свинец в виде сульфата, карбоната, сульфида, оксидов двухвалентного и четырехвалентного свинца (PbO , PbO_2) и металлического свинца, соединения натрия (сульфат, карбонат).

Многие дисперсные материалы взаимодействуют с кислородом воздуха уже при обычных температурах. В условиях, когда отвод тепла в массе материала отсутствует, происходит повышение его температуры, что приводит к повышению скорости процессов окисления и может способствовать самовозгоранию дисперсного материала [1] в технологическом оборудовании и воздуховодах и т.д.

Углерод и свинец – вещества, представляющие опасность самовозгорания. Мелкодисперсный свинец обладает пирофорными свойствами – при нагревании вспыхивает на воздухе. Сажа также вызывает повышенную пожарную опасность, поскольку имеет высокую температуру горения. В табл. 3 приведены значения температур самовозгорания пожароопасных веществ, содержащихся в пыли [2].

Таблица 3
Температура самовозгорания ($T_{\text{св}}$)
некоторых веществ

Вещество	$T_{\text{св}}$
Свинец (аэрозвесь) (Pb)	580°C
Сажа	600°C
Сульфид свинца (II) PbS	780°C (не склонен к самовозгоранию)

Горение сажи непродолжительно и скорее напоминает вспышку. Сажа, осевшая на стенках воздуховода, может воспламениться от искр из вращающейся печи, образующихся при периодической загрузке кокса. Риск возгорания увеличивается с повышением температуры. Высокая температура интенсифицирует экзотермические реакции окисления, повышает скорость процессов. Остальные компоненты пыли либо негорючи, либо их содержание очень мало. Анализ не показал наличие сурьмы в пыли (ее содержание лежит за пределами ошибки определения). Образование элементарной серы при варке свинца маловероятно.

В процессе черновой варки свинца компоненты могут удаляться в вытяжную систему, как за счет высокой летучести, так и путем механического уноса. Периодичность варки свинца, загрузки кальцинированной соды, извести,

кокса и т.д. приводят к тому, что в пыли образуются частицы, сильно отличающиеся по дисперсности и пористости.

Кислород, попадая в поры частиц, адсорбируется в поверхностном слое, вызывая окисление. Наличие развитой поверхности твердого материала и адсорбированного на ней кислорода – необходимые условия для начала теплового самовозгорания. Если в процессе самовозгорания вещество плавится (удельная поверхность сокращается), самовозгорание может прекратиться. В то же время, если расплав горящего вещества попадает на развитую поверхность негорючего материала, процесс горения может интенсифицироваться.

В кинетическом режиме скорость окисления практически не зависит от притока кислорода извне, процесс поддерживается вступающим в реакцию кислородом, который адсорбирован на поверхности частиц и содержится в порах материала. Самовозгорающаяся масса твердого материала имеет неоднородное температурное поле из-за различных условий и способности теплоотвода.

Факторов, влияющих на воспламенение пыли, достаточно много. Такими факторами являются химический состав пыли, дисперсность состава (размер частиц), форма частиц пыли, концентрация пыли в газовой смеси, состояние поверхности частиц, влагосодержание, теплота сгорания, температура, давление и др. Зная многие из факторов, можно качественно, а иногда и количественно, оценить влияние каждого фактора на процесс горения пыли и ее самовоспламенение.

Состав пыли. Как уже отмечалось, горючими компонентами в пыли являются металлический свинец, сульфид свинца, сажа, частицы кокса. Присутствие в горючей многокомпонентной пыли инертных компонентов снижает их пожароопасность. Такими компонентами в рассматриваемом случае могут быть кальцинированная сода, сульфат свинца (II), сульфат натрия.

Дисперсный состав. Воспламенение и взрывоопасность пыли растут при увеличении степени дисперсности. Частицы меньшего размера легче переходят во взвешенное состояние, время их осаждения больше, они легче самовоспламеняются и быстрее сгорают. Полученные с помощью электронного микроскопа (рис. 1, 2) размеры частиц пыли составляют от 0,25 до 30 мкм. Форма частиц при наличии в них металла определяет состояние поверхности металла и оказывает существенное влияние на процесс горения, так как он протекает на поверхности частиц.

Влагосодержание как фактор в рассматриваемом случае вряд ли стоит учитывать, поскольку процесс варки свинца происходит при температурах 1000–1200°C. При такой темпе-

ратуре вода десорбируется, испаряется и вступает в реакцию с углеродом и железом.

Состав окислительной атмосферы. Если рассматривать в качестве окислителя только кислород, то известно [1], что увеличение концентрации кислорода приводит к снижению температуры самовоспламенения. Образующийся в системе оксид углерода (II) СО можно рассматривать и как восстановитель, и как компонент, способный гореть.

Температура и давление. Так как плавка свинца происходит под атмосферным давлением и при температурах 1000–1200°C, определяемых технологическим процессом, то на самовозгорание пыли основное влияние оказывает температура аэрозоля в газоходе. Анализ температур самовоспламенения компонентов пыли (табл. 3) показал, что основным источником возгорания является свинец, у которого температура самовоспламенения самая низкая.

Заключение. В результате исследования показано:

- 1) такие факторы, влияющие на самовоспламенение, как состав пыли, форма частиц, зависят от технологического процесса плавки свинца в коротко-барабанной печи и влиять на них в газоходе не представляется возможным;
- 2) снижение влияния дисперсного состава на самовозгорание пыли может быть достигнуто использованием кокса с более крупными размерами частиц или путем специального их укрупнения;
- 3) снизить горючесть аэрозоля до уровня, когда пыль будет неспособной распространять пламя, можно достичь флегментацией. Флегментация может быть осуществлена введением инертного газа (азота, углекислого газа) или воздуха;
- 4) после выхода аэрозоля из печи необходимо контролировать температуру воздушно-пылевой смеси и снижать ее, вводя в систему воздух из окружающей среды либо охлаждая газовую смесь в поверхностном теплообменнике до температуры ~460°C [3], что на 20% ниже температуры самовоспламенения свинца.

Литература

1. Нигматуллин, Р. И. Гетерогенное горение смесей газов с частицами или каплями / Р. И. Нигматуллин, П. В. Ванштейн // Избранные проблемы прикладной механики: сборник. – М., 1974. – С. 187–198.
2. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник / под ред. А. Н. Баратова, А. Я. Корольченко. – М.: Химия, 1990. – 325 с.
3. Гардон, Г. М. Пылеулавливание и очистка газов в цветной металлургии / Г. М. Гардон, И. Л. Пейсохов. – М.: Металлургия, 1977. – 456 с.

Поступила 03.03.2011

УДК 541.49:546.492:546.732

А. Е. Соколовский, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**Е. В. Радион**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$**

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$. Рассчитано распределение различных форм Al (III) и Co (II). Установлено, что Al (III) и Co (II) не образуют гетерополиядерных гидроксокомплексов.

The hydrolysis processes in the system $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The distribution of different Al (III) and Co (II) forms has been calculated upon experimental data. It has been established that Al (III) and Co (II) not form heteronuclear hydroxocomplexes.

Введение. При гидролизе ионов Al^{3+} происходит образование полиядерных гидроксокомплексов [1, 2], а в системе $Fe^{3+} - Al^{3+} - NO_3^- - H_2O$ – гетерополиядерного гидроксокомплекса [3]. Ион алюминия (III) образует гетерополиядерный гидроксокомплекс с ионом ртути (II) и цинка (II) и не вступает во взаимодействие с ионом кадмия (II) [4, 5]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов Al^{3+} с ионами Co^{2+} проводилось только методом потенциометрического титрования [6]. На основании того, что гидроксид алюминия (III) защищает гидроксид кобальта (II) от окисления, был сделан вывод о возможности существования в данной системе гетерополиядерных гидроксокомплексов. Однако полученные результаты позволяли сделать только предположение, а не окончательное заключение. Поэтому целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе $Al^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$. Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе. Содержание аквакомплексов и моноядерных форм может быть рассчитано с использованием литературных данных по константам гидролиза.

Основная часть. В работе использовали растворы нитратов алюминия (III) и кобальта (II), полученные растворением нитратов алюминия (II) и кобальта (II) в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.».

Измерения pH в процессе гидролиза проводены на иономере И-150 с термостатируемой pH-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов осуществляли по методике, изложенной в источнике [3]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания ионов алюминия (III) и кобальта (II) в секциях диализатора выполнялось следующим образом: вначале определялась сумма ионов методом обратного комплексонометрического титрования солью меди (II) в присутствии индикатора ПАН. Затем к раство-

ру добавляли кристаллический фторид натрия для маскировки иона Al^{3+} и титровали выделившийся Трилон-Б солью меди (II) в присутствии того же индикатора [7]. По результатам титрования определяли концентрацию Al^{3+} . Концентрацию иона Co^{2+} рассчитывали по разности результатов титрования.

Растворы для исследований с различным мольным отношением $OH^- / \Sigma Me$ готовили из исходных растворов нитратов алюминия (III) и кобальта (II), в которых определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество KOH, необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения $OH^- / \Sigma Me$, и количество $NaNO_3$, требуемое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора KOH и 1 М раствора $NaNO_3$. При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение $OH^- / \Sigma Me$ обозначали знаком «минус», если количество основания превышало суммарное количество металлов, знаком «плюс». После термостатирования при температуре 25°C к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре 25°C в течение 7 сут для установления равновесия.

Поддерживались следующие условия проведения эксперимента: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение $Al^{3+} : Co^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л ($NaNO_3$); температура $(25 \pm 0,1)^\circ C$ с помощью воздушно-го термостата. Определение pH растворов проводили через 7 сут после приготовления. При отношении $OH^- / \Sigma Me > 1,25$ в растворах наблюдалась опалесценция, а при еще больших значениях происходило образование осадка.

Кривая титрования раствора $Al^{3+} - Co^{2+}$ (рис. 1) содержит две области. Первая область в интервале pH 1,0–3,5 отвечает титрованию азотной кислоты. В связи с тем, что она не представляет интереса с точки зрения анализа