ISSN 0002-306X. Изв. НАН РА и НПУА. Сер. ТН. 2015. Т. LXVIII, N 1.

УДК 658.567.1:504.064.4 МЕТАЛЛУРГИЯ

М.В. МАРТИРОСЯН, Ж.М. АРСТАМЯН, А.О. АРАКЕЛЯН,
АЛЛА С. АГБАЛЯН

УТИЛИЗАЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

Описывается способ получения нитрата аммония, сернокислого кальция и оксида железа (III) в виде товарных продуктов посредством утилизации техногенной серной кислоты, полученной при металлургической переработке отработавших свинцово-кислотных аккумуляторных батарей. Сравнительный химический анализ синтезированных продуктов со стандартными показывает пригодность полученных материалов: селитры (в качестве удобрения), медицинского гипса, а также сырья для порошковой металлургии.

Ключевые слова: серная кислота, утилизация, нитрат аммония, медицинский гипс, оксид железа (III).

Введение. Неуклонный рост количества автомобильно-тракторных транспортных средств во всем мире привел к увеличению потребности металлического свинца для производства свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, предназначенных для запуска двигателей внутреннего сгорания автомобиля или трактора [1,2]. В условиях дефицита первичного свинца, связанного с обеднением свинецсодержащих минералов в существующих и эксплуатируемых рудах, а также с проблемами экономического и экологического характера при открытии новых месторождений, в последние десятилетия успешно развивается производство вторичного свинца с получением металлического свинца, в основном, металлургической переработкой свинецсодержащего сырья. В общем балансе производства вторичного свинца наибольшую часть в качестве сырья составляет лом из отработанных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, которые подвергаются металлургической переработке, в основном, без разделки батареи со сжиганием органической массы и без слива электролита, представляющего собой слабый раствор серной кислоты. Другая схема переработки аккумуляторного лома предусматривает предварительную разделку батарей с получением полупродуктов, подлежащих дальнейшему переделу [1,3].

Одним из основных продуктов разделки отработанных аккумуляторов является электролит, содержание которого составляет 30…33% (вес.) от батареи. При централизованном сборе аккумуляторов, их перевозке или долгом хранении на складах происходит утечка электролита в окружающую среду, причиняя ей значительный ущерб. Обычно электролит нейтрализуют известняком ($CaCO_3$) с последующим получением используемого в строительстве гипса или содой

(Na_2CO_3) с получением кристаллического сульфата натрия (Na_2SO_4).

Отработанный электролит после регенерации можно использовать для заправки в новые батареи. Однако при эксплуатации аккумулятора в нем накапливаются примеси в виде железа (в основном), меди и др., которые сильно снижают рабочие характеристики батареи. Технологические схемы очистки электролита от железа достаточно сложны (например, экстракционная очистка), требуют дорогостоящего оборудования, различных химических реагентов и т.п. [4]. Поэтому многие организации, занимающиеся сбором и переработкой отработанных аккумуляторов, часто вывозят электролит на различные свалки или сливают в бассейны, нанося непоправимый ущерб окружающей среде [5].

Отработанный электролит может служить подходящим полуфабрикатом для получения продукции сельскохозяйственного значения. Так, при нейтрализации отработанного электролита (серной кислоты) карбонатом аммония ($(NH_4)_2CO_3$) можно получить сульфат аммония ($(NH_4)_2SO_4$), имеющий на рынке низкую цену, и использовать его в качестве удобрения. Однако при многолетнем применении сернокислый аммоний вызывает подкисление почвы, поэтому его использование на территории Армении нецелесообразно, так как в Араратской котловине преобладают бедные гумусом бурые почвы, солончаки и почвы, богатые гипсом и известью [6]. Для почв Армении наиболее целесообразны азотные удобрения, для этого нами был выбран путь утилизации отработанного электролита с получением селитры - нитрата аммония.

Целью настоящей работы является нахождение путей безотходной утилизации серной кислоты из отработанных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей для получения удобрений в виде селитры - нитрата аммония, наиболее подходящего к почвам Армении.

Экспериментальная часть. В качестве исходного раствора была использована отработанная серная кислота. Применялись следующие реактивы и растворы:

1. Отработавшая серная кислота, которую фильтровали, после чего измеряли плотность прозрачного раствора, определяли массовую долю (в %) по справочным данным [7].
2. Азотная кислота, плотность 1,4 *г/см*^{3} и разбавленная 1:3.
3. Серная кислота, плотность 1,84 *г/см*^{3}, разбавленная 1:4 и 2 *н* раствор.
4. Оксид кальция.
5. Карбонат аммония.
6. Нитрат кальция - готовили из жженой извести. Навеску CaO переносили в стакан объемом 500 *мл*, последний погружали в посуду с холодной водой и нейтрализовывали сначала водой, затем - азотной кислотой.
7. Растворы этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЭДТА) 0,02 *н* и 0,1 *н.* 0,1 *н* раствора готовили из фиксанала, 0,02 *н* раствора получали разбавлением исходного 0,1 *н* раствора водой или готовили растворением 18,613 *г* ЭДТА в

500…700 *мл* воды и доводили объем до 1 *л*. Мутный раствор фильтровали. Титр раствора устанавливали по 0,1 *н* раствору нитрата кальция.

8. Гидроксид натрия 0,1 и 0,5 *н* растворов. Титр раствора устанавливали по 0,1 *н* раствору щавелевой кислоты (0,1 *н* раствора щавелевой кислоты готовили из фиксанала).

9. Формалин 5%, нейтрализованный по фенолфталеину.

10. Фенолфталеин - 0,1% спиртовый раствор.

11. Метиловый оранжевый - 0,1% раствор.

12. Метиловый красный - 0,2% спиртовый раствор.

13. Эриохром черный Т - 0,1 *г* индикатора и 2,0 *г* NaCl растирали в фарфоровой ступке до образования гомогенной массы.

14. Буферный раствор с pH 10,5 готовили растворением 67 *г* NH_4Cl в 200 *мл* воды в мерной колбе емкостью 1,0 *л*. К раствору добавляли 570 *мл* 25% раствора аммиака. Объем раствора доводили водой до метки и перемешивали.

15. $BaCl_2$ - 5% раствор.

Методика работы. Нейтрализацию серной кислоты проводили углекислым аммонием ($(NH_4)_2CO_3$). При наличии железа в кислоте образуется желтая муть. Для осаждения гидроксида железа (III) к раствору добавляли 3 *г* NH_4Cl, нагревали его при 70…80^oC, после чего добавляли гидроксид аммония. Раствор фильтровали, осадок $Fe(OH)_3$ промывали 2%-ым горячим раствором NH_4Cl, затем осадок с фильтром переносили в фарфоровый тигель и прокаливали при температуре 850…900^oC, в результате чего образовывался оксид железа (III).

К фильтрату добавляли нитрат кальция. Образовавшийся сульфат кальция с раствором оставляли на ночь и на следующий день фильтровали. Осадок сульфата кальция сушили на воздухе, а раствор нитрата аммония выпаривали на электрической плите досуха.

Опыты и расчеты проводились на основании следующих реакций:

$$H_2SO_4 + (NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2SO_4 + CO_2 + H_2O, \quad (1)$$

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2, \quad (2)$$

$$Ca(OH)_2 + 2\,HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O, \quad (3)$$

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(NO_3)_2 + 2H_2O = 2NH_4NO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow . \quad (4)$$

Количество серной кислоты было рассчитано с учетом получения 100 *г* конечного продукта NH_4NO_3. Нейтрализацию серной кислоты проводили карбонатом аммония в сухом виде (1). Поскольку процесс нейтрализации протекал очень бурно, поэтому стакан с реакционной смесью заранее помещали в баню с холодной водой. Нейтрализацию проводили медленно, и нагретую воду часто меняли холодной водой. Процедуру продолжали до прекращения реакции.

Для получения нитрата аммония из сульфата аммония использовали водную суспензию $Ca(OH)_2$, которую получали гашением жженой извести (CaO) водой (2). Процесс проводили в холодной бане. Затем добавляли азотную кислоту в таком количестве, чтобы обеспечить приблизительно стехиометрическую концентрацию $Ca(OH)_2$ по уравнению реакции (3). Полученную суспензию разбавляли 800…1000 *мл* водой, интенсивно перемешивали и оставляли на ночь.

Декантацией отделяли раствор нитрата кальция и приливали к раствору $(NH_4)_2SO_4$. При этом выделялись нитрат аммония NH_4NO_3 и осадок гипса (4). Реакционную смесь перемешивали 10…15 *мин* и оставляли на ночь.

На следующий день раствор фильтровали декантацией плотным фильтром (синяя лента). Фильтрат выпаривали в фарфоровой чашке на медленном огне досуха, в результате которого образовывались кристаллы NH_4NO_3 белого цвета.

Полученный осадок $CaSO_4$ несколько раз промывали водой для удаления нитрата и других ионов и высушивали на воздухе (промывные воды вылить).

Таким образом, в результате обработки отработанной серной кислоты получаются нитрат аммония (NH_4NO_3), гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и оксид трехвалентного железа (Fe_2O_3).

Анализ на пригодность готового продукта - нитрата аммония в качестве азотного удобрения - можно было проводить исходя из требований ГОСТ 2-2013. Однако этот стандарт распространяется на нитрат аммония, полученный нейтрализацией азотной кислоты газообразным аммиаком. Очевидно, что химический состав такого конечного продукта (важное значение имеет также содержание добавок и примесей) будет отличаться от NH_4NO_3, полученного нами из отходов серной кислоты. Поэтому для оценки качества NH_4NO_3, полученного из отходов серной кислоты, необходимо разработать новую методику определения содержания готовой продукции и элементный состав в нем.

Как известно, качество азотных удобрений оценивается по содержанию в них азотсодержащих соединений в пересчете на азот и влагу, а также некоторых добавок и примесей [8]. Согласно этому стандарту, в NH_4NO_3 требуется не менее 34% азота в аммиачной и нитратной формах и 0,3% влаги. Концентрация нитрата аммония в плаве после упарки должна составлять 97…98,5%.

Нами был проведен анализ готовых продукций - нитрата аммония и гипса.

Анализ нитрата аммония

В применяемой аммиачной селитре в качестве азотного удобрения азот находится одновременно в аммиачной и нитратной формах.

Определение нитрата аммония формальдегидным методом [9]. Нитрат аммония взаимодействует с формальдегидом по реакции

$$4NH_4NO_3+6CH_2O \rightarrow N_4(CH_2)_6+4HNO_3+6H_2O. \quad (5)$$

Выделившуюся азотную кислоту оттитровывают раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина:

$$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O. \quad (6)$$

Ход анализа. Навеску (0,5...1 *г*) нитрата аммония переносят в мерную колбу емкостью 100…200 *мл*, растворяют в воде, доводят до метки водой и перемешивают. Далее пипеткой берут 5…10 *мл* раствора, переносят в коническую колбу, добавляют 20 *мл* воды, 10 *мл* 5%-го раствора формалина, 8…10 капель индикатора фенолфталеина и титруют 0,5 *н* раствором NaOH до слабо-розовой окраски.

Расчет содержания нитрата аммония. Содержание NH_4NO_3 в массовых долях в % рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{VTV_1}{V_2 g} \cdot 100, \quad (7)$$

где V - объем 0,5 *н* раствора NaOH, израсходованного на титрование, *мл*; V – общий объем NH_4NO_3, *мл*; V_2 - аликвотная часть раствора для титрования, *мл;* g – навеска NH_4NO_3; T - масса в *г/мл* NH_4NO_3, соответствующая на 1 *мл* точно 0,5*н* раствора NaOH и определяемая по формуле

$$T = \frac{N Э}{1000}, \quad (8)$$

N - нормальность раствора NaOH; Э - грамм-эквивалент NH_4NO_3.

Суммарное содержание нитратного и аммиачного азотов в NH_4NO_3 определяют по формулам (7), (8).

Определение влаги в нитрате аммония. Содержание гигроскопической влаги определяют по потере в массе после сушки в определенных условиях.

Ход анализа. Навеску пробы 1…3 *г* помещают в предварительно высушенный и взвешенный бюкс, закрывают крышкой, взвешивают, переносят в сушильный шкаф, снимают крышку, помещают ее рядом с бюксом и сушат при 100…110 ^oC до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание влаги в нитрате аммония рассчитывают по формуле

$$\% = \frac{(n - m)}{n} \cdot 100, \quad (9)$$

где n - масса пробы до высушивания, *г;* m - масса пробы после высушивания, *г*.

Определение содержания кальция в нитрате аммония. В этом случае применяют комплексонометрический метод. Метод основан на реакции взаимодействия с двузамещенной натриевой солью ЭДТА или $Na_2[H_2Y]$ с солями кальция, в результате чего образуются хорошо растворимые в воде бесцветные

внутрикомплексные соединения $Na_2[CaY]$ по следующей схеме [10]:

$$Na_2[H_2Y] + Ca^{2+} \rightarrow Na_2[CaY] + 2H^+. \quad (10)$$

Титрование проводят в растворе с pH 7…11 (аммонийный буфер) в присутствии индикатора эриохрома черного Т [10].

Ход анализа. Пипеткой берут 2…5 *мл* раствора нитрата аммония, добавляют 10 *мл* воды, 5 *мл* аммиачной буферной смеси, 15…20 кристаллов смеси индикатора эриохрома черного Т, смешанной с NaCl в соотношении 1:20 (до образования винно-красного раствора), титруют ЭДТА до перехода в синюю окраску.

Содержание кальция *в нитрате аммония* в массовых долях в % определяют по формуле

$$\omega = \frac{VTV_1}{V_2 g} \cdot 100, \quad (11)$$

где V - объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование, *мл;* T - масса кальция, соответствующая 1 *мл* раствора ЭДТА, *г*; V_1 - общий объем раствора нитрата аммония, *мл*; V_2 - аликвотная часть раствора, взятая для титрования, *мл*; g - масса пробы, *г*.

Определение растворимых сульфат-ионов в нитрате аммония. Основано на осаждении SO_4^{2-} в виде $BaSO_4$. Определение проводят гравиметрическим методом.

Ход анализа. Навеску пробы нитрата аммония 0,3 *г* растворяют в 50 *мл* воды, добавляют 4…5 капель индикатора метилового оранжевого и 1,0 *н* раствора соляной кислоты до появления розовой окраски. Раствор нагревают при 70…80 ^oC, медленно добавляют 10 *мл* 5%-го горячего раствора хлорида бария и перемешивают.

Как только $BaSO_4$ осядет на дно стакана, проверяют полноту осаждения. Для этого к прозрачной жидкости осторожно приливают 2…3 капли осадителя и наблюдают, не образуется ли муть? Раствор оставляют на ночь. На следующий день раствор фильтруют плотным фильтром (синяя лента). Осадок промывают дистиллированной водой до удаления ионов хлора (проверяют ионами Ag^+ в стекающей с фильтра жидкости). Осадок с фильтром переносят во взвешенный тигель, обугливают на электрической плите, затем прокаливают в муфельной печи при температуре 800…900 ^oC до постоянной массы.

Анализ готового продукта в виде гипса

Определение кальция в гипсе. Навеску пробы 0,1 *г* растворяют в 4…5 *мл* 10%-го раствора соляной кислоты, добавляют воды до 30 *мл* объема, пипеткой берут (из этого раствора) 5 *мл* раствора, добавляют 20 *мл* воды, 5 *мл* аммиачной буферной смеси, 15…20 кристаллов индикатора эриохрома черного Т, смешан-

ного с NaCl в соотношении 1:20 (до появления розовой окраски), титруют раствором ЭДТА до перехода раствора в синюю окраску.

Расчет содержания кальция проводили по формуле (11).

Определение сульфат-ионов в гипсе. Навеску пробы гипса в количестве 0,1 *г* растворяют в 4…5 *мл* 10 %-го раствора соляной кислоты, добавляют воды до 30 *мл*. Определение проводят гравиметрическим методом.

Ход определения. Пипеткой берут 10 *мл* из этого раствора, осаждают SO_4^{2-} в виде $BaSO_4$ и продолжают анализ, как описано при определении SO_4^{2-} в нитрате аммония.

Результаты химического анализа нитрата аммония как готового продукта, полученного из серной кислоты из отработавших свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные данные химического анализа стандартного и синтезированного нитратов аммония

Содержание, масс. %	Стандартный NH_4NO_3 (ГОСТ 9-2013)	Синтезированный NH_4NO_3
NH_4NO_3	97…98.5	97…97,38
Азот	≥ 34.0	34,10…34,78
Влага	≤ 0.3	0,18
Ca^{2+}	отсутствует	0,55
SO_4^{2-}	отсутствует	2,19

Из данных табл. 1 следует, что в синтезированном нитрате аммония содержание азота, как основного компонента в селитре, не отличается от количества азота, лимитированного стандартом для NH_4NO_3. Это означает, что полученный нитрат аммония можно успешно использовать в качестве удобрения, подходящего, особенно, к почвам Армении. Добавки в небольших количествах в виде ионов кальция и SO_4^{2-}, на наш взгляд, будут играть положительную роль, обогащая почву полезными микроэлементами.

В табл. 2 приведены результаты анализа готового продукта в виде гипса.

Таблица 2

Данные химического анализа гипса

Содержание компонентов	Массовая доля, %	Среднее значение, %
Ca^{2+}	23,0; 23,20; 22,8; 23,.3; 23,10	23,080
SO_4^{2-}	55,86; 54,87; 55,20; 54,30; 55.0	55,046
H_2O	21,14; 21,93; 22,0; 22,40; 21,90	21,874

На основании усредненных значений массовых долей молярное соотношение Ca^{2+} : SO_4^{2-} : H_2O составляет 0,5770 : 0,5734 : 1,2152, т.е. 1,0063 : 1,0 : 2,1193, или 1,0 : 1,0 : 2,0. Исходя из этого, состав гипса можно представить в виде $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Практические испытания показали, что по своему качеству полученный гипс не уступает медицинскому гипсу, выпускаемому по ГОСТу 125-79.

Заключение. Разработан способ утилизации техногенной серной кислоты при пирометаллургической переработке отработанных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей. В результате получаются готовые продукты товарного вида: нитрат аммония (NH_4NO_3), сернокислый кальций-гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), оксид железа (Fe_2O_3). Проведен химический анализ нитрата аммония и гипса по стандартным условиям. Установлена пригодность синтезированного нитрата аммония в качестве удобрения, богатого азотом. Полученный гипс можно успешно использовать в области медицины или в других целях, а оксид железа (III) - в аналитической практике, а также в порошковой металлургии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета науки при Министерстве образования и науки Республики Армения в рамках проекта 13- 2F046.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Морачевский А.Г.** Актуальные проблемы утилизации лома свинцовых аккумуляторов // Журнал прикладной химии. - 2003. - Т.76, вып. 9. - С.1467-1476.
2. **Башевая Т.С.** Определение экологических критериев риска при обращении с сернокислыми отходами аккумуляторных батарей // Проблеmu ekologii. - 2013. – N 1(31). - С.35-41.
3. Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов. - М.: Металлургия, 1987. - 528 с.
4. **Lieby R.** The East Penn Process for Recycling Sulfuric Acid from Lead Acid Batteries // Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. –TMS. - 1995. - P.311-319.
5. **Середина В.П., Протопопов Н.Ф.** Влияние разлива серной кислоты на экологические функции почв // Известия Томского политехнического университета. - 2004. - N 5. - С. 58-62.
6. Հայաստան. - Երևան: Հայաստան, 1969. – 68 էջ:
7. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. - М.: Госхимиздат, 1962. - 290 с.
8. ГОСТ 9-2013. Селитра аммиачная. Технические условия.
9. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. - М.: Высшая школа, 1986. - 280 с.
10. **Фритц Дж., Шенк Г.** Количественный анализ. - М.: Мир, 1978. - 557 с.

Национальный политехнический университет Армении. Материал поступил в редакцию 14.09.2014.

Մ.Վ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ժ.Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ, Ա.Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ,
ԱԼԼԱ Ս. ԱՂԲԱԼՅԱՆ

ԾԾՄԲԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՕԳՏԱՀԱՆՈՒՄԸ ԲԱՆԵՑՐԱԾ ԿԱՊԱՐԱԹԹՎԱՅԻՆ ԱԿՈՒՄՈՒԼՅԱՏՈՐԱՅԻՆ ՄԱՐՏԿՈՑՆԵՐԻՑ

Նկարագրված է բանեցրած կապարաթթվային ակումուլյատորային մարտկոցներից ստացված տեխնածին ծծմբական թթվից ամոնիումի նիտրատի, ծծմբաթթվական կալցիումի և երկաթի (III) օքսիդի՝ որպես ապրանքատեսակների ստացման եղանակ: Սինթեզված նյութերի քիմիական վերլուծության արդյունքների համեմատությունը պետստանդարտների տվյալների հետ ցույց է տալիս ստացված նյութերի պիտանիությունը. ամոնիումի նիտրատը՝ որպես պարարտանյութ, գիպսը՝ բժշկական նպատակների համար, ինչպես նաև հումք՝ փոշեմետալուրգիայի համար:

Առանցքային բառեր. ծծմբական թթու, օգտահանում, ամոնիումի նիտրատ, բժշկական գիպս, երկաթի (III) օքսիդ:

**M.V. MARTIROSYAN, Z.M. ARSTAMYAN, A.H. ARAKELYAN,
ALLA S. AGHBALYAN**

UTILIZING THE SULPHURIC ACID FROM THE WASTE LEAD-ACID STORAGE BATTERIES

A method for producing ammonium nitrate, calcium sulphate and iron (III) oxide in the form of commercial products by utilizing technogenic sulphuric acid obtained at metallurgical processing of the waste lead-acid storage batteries is described. The comparative chemical analysis of the synthesized products with the standard ones shows the suitability of the obtained materials - nitrate (fertilizer), medical plaster, as well as raw materials for powder metallurgy.

Keywords: sulphuric acid, recycling, ammonium nitrate, medical plaster, iron (III) oxide.