

Изобретение, относится к электродиализному производству неорганических пигментов с утилизацией свинцового лома аккумуляторных батарей и отработанных электролитов гальванического хромирования и может быть использовано для получения оранжевого свинцового крона с использованием отходов производства.

Известен способ получения оранжевого свинцового крона путем химического взаимодействия основной уксуснокислой соли свинца с бихроматом щелочного металла и едкой щелочи при pH ниже 9 и температуре 80-90°C [Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. - Л., 1960, с. 307]

Однако этот способ требует нагрева реагентов выше комнатной температуры и 25% бихроматов остаются в маточном растворе, так как химическая реакция не доходит до конца.

Наиболее близким по совокупности признаков к предлагаемому является способ получения оранжевого свинцового крона [Авт. св. № 1164317, кл. С 25 В 1/00, 18.06.82] путем анодного растворения свинца в водном электролите, содержащем хромат или бихромат щелочного металла, уксусную кислоту и ацетат щелочного металла при следующем соотношении компонентов, моль/л (хромат или бихромат щелочного металла) в пересчете на  $\text{CrO}_3$  0,001-0,1, ацетат щелочного металла 1,0-1,5, уксусная кислота 0,001-0,002, вода до 1 л. Процесс ведут при плотности тока 3-6  $\text{А/дм}^2$ , поддержании pH на уровне 8~9 и температуре 18-20°C.

Однако для производства оранжевого свинцового крона известным способом необходимо иметь аноды из чистого металлического свинца и чистые хроматы (бихроматы) щелочных металлов.

В основу изобретения поставлена задача создания способа получения оранжевого свинцового крона, которая решается путем утилизации свинцового лома аккумуляторных батарей и отработанных электролитов гальванического хромирования, в результате чего получается оранжевый свинцовый крон и улучшается экологическая ситуация окружающей среды.

Поставленная задача осуществляется способом получения оранжевого свинцового крона из отходов производства путем анодного растворения свинца в электролите, в котором согласно изобретению, анодное растворение свинца, в качестве которого используют отходы производства свинцовый лом кислотных аккумуляторных батарей в виде металлических пластин из сплава с сурьмой и активной массы, осуществляют в двухкамерном электродиализаторе с анионселективной мембраной, с использованием в качестве анолита азотнокислых солей щелочных металлов концентрации 20-100 г/л, а в качестве католита - отходы производства из отработанных электролитов гальванического хромирования, процесс ведут при плотности тока 200-300  $\text{А/м}^2$ .

Свинцовый лом отработанных аккумуляторных батарей состоит из металлических пластин из сплава свинца с сурьмой (5-12% Sb) и активной массы средней состав которой свинец (IV) окись 35-40%, свинец сернокислый 50-60%, свинец (II) окись 3-4%. Отработанные электролиты гальванического хромирования имеют разнообразный химический состав, но все они содержат анионы хромат-ионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), которые являются компонентой оранжевого свинцового крона. Такие электролиты могут содержать также примеси катионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  и других металлов, прежде всего ионов железа.

Для синтеза оранжевого свинцового крона необходимо, чтобы в электролите присутствовали катионы свинца  $\text{Pb}^{2+}$  и анионы гидроксил-ионов ( $\text{OH}^-$ ) и хромат-ионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Синтез осуществляется при концентрации водородных ионов в электролите pH - 8-9.

Предлагаемый способ получения оранжевого свинцового крона осуществляют следующим образом.

В двухкамерный электродиализатор с анионселективной мембраной [Накогаки М. Физическая химия мембран. - М.: Мир, 1991, с. 205] в катодную камеру заливается отработанный электролит гальванического хромирования, содержащий анионы хромат-ионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). В анодную камеру в качестве анодов помещают свинцовый лом отработанных аккумуляторных батарей и заливается водный раствор азотнокислых солей щелочных металлов концентрацией 20-100 г/л. Аноды помещают в матерчатые чехлы для сбора анодного шлама. Процесс ведут при плотности тока 200-300  $\text{А/м}^2$  при комнатной температуре.

На катоде происходит разряд ионов водорода, а анионы из хромат-ионов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) и гидроксил-ионов ( $\text{OH}^-$ ) через анионселективную мембрану проходят в анодную камеру. При анодном растворении свинцового лома в анолит поступают ионы свинца  $\text{Pb}^{2+}$ , которые при совместном осаждении с хромат-ионами образуют оранжевый свинцовый крон в щелочной среде (pH=8-9). В процессе синтеза крон в виде пульпы скапливается на дне анодной камеры. Примеси ионов металлов из отработанного электролита гальванического хромирования на качество крона не влияют, так как для них анионселективная мембрана непроницаема и в анолит они не попадают.

Ограниченные концентрации азотнокислых солей щелочных металлов (до 100 г/л) связано с образованием отложений свинцового крона на аноде. Использование солей большей концентрации делает работу диализатора неустойчивой.

Нижний предел концентрации (20 г/л) в предлагаемом решении обусловлен значительным уменьшением выхода оранжевого свинцового крона. Более низкая концентрация ведет к росту энергозатрат на получение крона.

Выбор плотности тока обусловлен необходимостью обеспечить синтез крона в анодной камере вблизи анионселективной мембраны. При больших плотностях тока крон начинает отлагаться на аноде, что делает работу диализатора неустойчивой. При плотностях тока менее 200  $\text{А/м}^2$  уменьшается выход крона.

Введение отличительных признаков, позволяет, во-первых, решить проблему утилизации свинцового лома аккумуляторных батарей и отработанных электролитов гальванического хромирования, которые являются отходами производства, опасными для окружающей среды, во-вторых, получить неорганический пигмент оранжевый свинцовый крон.

Пример. Опробование предлагаемого способа проводилось в лабораторных условиях Харьковской государственной академии железнодорожного транспорта. В качестве свинцового лома использовали пастированные пластины отработанных аккумуляторных батарей из локомотивного депо "Основа". Пластины состоят из свинцово-сурьмянистого сплава (5-7% Sb) и активной массы, средний состав: свинец (IV) окись 35%, свинец сернокислый 60%, остальное свинец (II) окись. В качестве католита использовался

отработанный электролит хромирования из гальванического цеха завода "Серп и Молот" состава хром (VI) окись - 120 г/л, хром (III) - 22 г/л, кислота серная - 2 г/л. В качестве анолита использовались водные растворы азотнокислого натрия или азотнокислого калия концентрацией 20-100 г/л.

В опытах использовался электродиализатор из винипласта, емкость анодной и катодной камер - 1 л. Перегородка между камерами из анионселективной мембраны МА-40, площадь мембраны  $S=0,088 \text{ м}^2$ . Опыты проводились при комнатной температуре. Стабильная работа электродиализатора реализовалась при условии, когда отсутствовало отложение свинцового крона на аноде из свинцового лома при  $\text{pH}=8-9$ . В таблице приведены данные для различных концентраций азотнокислых солей в анолите и различных плотностях тока, при которых обеспечивалась стабильная работа электродиализатора. В таблице также указан расход электроэнергии на 1 т свинцового крона для различных режимов.

Режим процесса и состав анолита	Примеры			
	1	2	3	4
Анодная плотность тока, $\text{А/м}^2$	300	300	250	250
$\text{pH}$ электролита	8	8	8,5	9
Состав анолита, $\text{NaNO}_3 \text{ г/л}$	10	20	50	100
Расход электроэнергии $\text{кВт}\cdot\text{ч/ 1 т крона}$	1410	1280	1220	1210