

ИННОВАЦИИ В НАУКЕ: ПУТИ РАЗВИТИЯ

Калько Оксана Александровна,

к.т.н., доцент;

Кузнецова Юлия Сергеевна,

старший преподаватель;

Васина Алина Игоревна,

Белова Анастасия Владимировна,

студенты группы ЗХТпб-01-31оп,

ФГБОУ ВО Череповецкий государственный университет,

г. Череповец, Вологодская область

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «РbO – ТВЕРДЫЙ УГЛЕРОД» ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Аннотация. В работе проведен анализ литературных данных о процессе восстановления оксида свинца (II) твердым углеродом, экспериментально изучено взаимодействие в системе «РbO-C» методом термогравиметрии при различных соотношениях реагентов, выявлен механизм взаимодействия компонентов и оптимальный температурный режим восстановительной плавки.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, оксид свинца, восстановление, углерод, дериватограф.

При рециклинге Рb из лома свинцово-кислотных аккумуляторов с применением технологических схем, предусматривающих предварительное разделение батарей на сульфатно-оксидную, металлическую и органическую фракции, одной из центральных операций предполагается стадия низкотемпературного восстановления окисленного свинецсодержащего сырья твердым углеродом. Восстановительная плавка должна производиться при возможно более низкой температуре и оптимальном количестве восстановителя, так как свинец и его соединения относительно летучи [3].

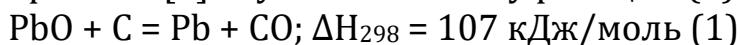
Целью данного исследования является определение температур начала восстановления РbO углеродом при различных стехиометрических соотношениях компонентов для определения оптимальных параметров восстановительной плавки.

Оксиды свинца относятся к группе легко восстанавливаемых оксидов. Механизм и кинетика твердофазного восстановления оксида свинца (II) изучались неоднократно. Наиболее ранними исследованиями являются работы Е.Я. Роде [6] и А.Л. Цефта [7], в которых указывается, что восстановление РbO твердым углеродом в интервале температур 410 – 500 °С протекает в две стадии с образованием промежуточной фазы Рb₂O. Более поздние исследования, однако, не подтверждают этот факт. В монографии [1] отмечается, что восстановление РbO до металла может происходить при температуре ниже 327 °С, то есть с получением свинца

ИННОВАЦИИ В НАУКЕ: ПУТИ РАЗВИТИЯ

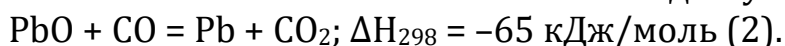
в твердом состоянии даже при ничтожно малой концентрации CO в газовой фазе.

М.М. Павлюченко и Н.А. Шелкановцевой [5] изучена кинетика восстановления PbO углеродом в интервале температур 550 – 700 °С. Авторами отмечается, что при температуре 550 °С процесс идет весьма медленно, а при 700 °С практически заканчивается за 20 минут. Позднее авторы работы [2] изучали кинетику реакции (1)



в интервале температур 540 – 660 °С и указали на значительное влияние степени измельчения исходных материалов на интенсивность восстановительного процесса.

В работе [4] взаимодействие в системе «PbO – C» изучали методом термогравиметрии. Начало взаимодействия в системе фиксировали при температурах 530–540 °С, однако интенсивное протекание реакции происходило в интервале 680–720 °С. Форма дериватограмм зависит от количества, вводимого в смесь восстановителя. При стехиометрическом соотношении компонентов 1:1 по реакции (1) на кривой скорости изменения массы образца после участка интенсивного нарастания скорости около 630°С наблюдается площадка, а затем новый пик при 735°С. В случае наличия в системе избыточного количества восстановителя площадка исчезала. Торможение скорости реакции при стехиометрическом соотношении PbO:C = 1:1, по мнению авторов, связано с недостатком твердого восстановителя в зоне реакции для протекания реакции (1), а новый пик на кривой скорости изменения массы при 735°С объясняется частичным восстановлением PbO монооксидом углерода по реакции (2)



Поскольку имеющиеся в литературе сведения о взаимодействии в системе «оксид свинца (II) – твердый углерод» носят противоречивый характер, авторами данной работы были предприняты дополнительные исследования.

Во всех экспериментах исследованию подвергались смеси порошков PbO_{желтый} (ч.д.а.) и С (древесный уголь) фракции менее 0,63 мм. Оксид свинца предварительно выдерживали в муфельной печи при температуре 700 °С в течение 4 часов до полного удаления влаги и превращения различных оксидов свинца в β-PbO. Стехиометрическое соотношение компонентов PbO:C в смесях, необходимое для осуществления реакции (1), варьировали от 1:1,0 до 1:1,5. Для приготовления смесей подготовленные реагенты взвешивали на аналитических весах и растирали в фарфоровой ступке.

Термогравиметрические измерения выполнялись на дериватографе Q-1500D в динамическом режиме при скорости нагрева 20 град/мин с эталоном Al₂O₃. Исследуемые смеси помещали в открытые конические

ИННОВАЦИИ В НАУКЕ: ПУТИ РАЗВИТИЯ

корундизовые тигли. Типичная дериватограмма взаимодействия оксида свинца (II) с углеродистым восстановителем приведена на рис.1.

При соотношении реагентов $PbO:C = 1:1$ температура начала первичного процесса, соответствующего, по видимому, взаимодействию компонентов по реакции (1), фиксировалась в интервале 350–380 °С. Данный процесс протекал с поглощением тепла и бурно развивался до температур 470–520 °С. При дальнейшем нагревании смеси до 600–630 °С интенсивность поглощения системой тепла и скорость изменения массы образца снижались, что связано с уменьшением содержания углерода в зоне твердофазного контакта взаимодействующих веществ, и созданием условий для одновременного протекания восстановительного процесса как по реакции (1), так и по реакции (3)

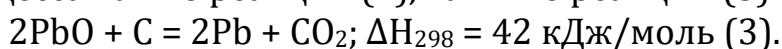


Рис.1. Типичные кривые при дериватографическом исследовании восстановления оксида свинца (II) углеродом (соотношение $PbO:C = 1:1$):

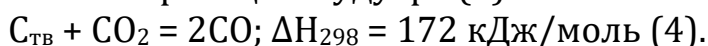
красная линия – изменение температуры образца (t); зеленая линия – скорость изменения температуры образца (DTA); синяя линия – изменение массы образца (TG); черная линия – скорость изменения массы образца (DTG). Ось ординат относится только к красной линии, остальные линии характеризуют относительное изменение соответствующих величин во времени.

Доказательством в пользу данного утверждения служит снижение количества поглощаемого системой тепла (см. рис.1, линия DTA). Нагревание смеси в интервале температур от 600 °С до 680 °С не сопровождалось каким-либо значительным изменением массы образца, что может быть связано с отсутствием восстановителя в зоне реакции. Однако при повышении температуры свыше 680 °С происходит значительная интенсификация восстановительного процесса. Ускорение процесса, по наше-

ИННОВАЦИИ В НАУКЕ: ПУТИ РАЗВИТИЯ

му мнению, обеспечено протеканием реакции (2), которая, являясь экзотермической, объясняет убывающий участок на кривой DTG в интервале температур от 680 °С до 750 °С.

Дальнейший рост температуры (свыше 750 °С) привел к существенному повышению скорости восстановления PbO за счет увеличения количества монооксида углерода, образование которого в данных условиях возможно по реакции Будуара (4)



Максимальная скорость восстановительного процесса отмечалась при температурах выше 830 °С.

При соотношении реагентов PbO:C = 1:1,1 и PbO:C = 1:1,5 начало взаимодействия компонентов фиксировалось при более высокой температуре (430 °С). Первая фаза интенсивного взаимодействия веществ, в случае 10 % избытка углерода заканчивалась при температуре 500–520 °С, а для смеси, содержащей 50 % избытка дресесного угля, она продолжалась до температуры 630 °С. Вторичная интенсификация процесса наступала при более низких температурах (около 720 °С), по сравнению со смесью PbO:C = 1:1.

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1) при строгом стехиометрическом соотношении компонентов взаимодействия в системе «PbO – C» начинается при температурах 350–380 °С. В области температур до 600 °С восстановительный процесс протекает преимущественно за счет взаимодействия компонентов смеси в твердой фазе. При повышении температуры выше 750 °С восстановление PbO идет преимущественно за счет монооксида углерода;

2) увеличение содержания углерода в смеси повышает температуру начала восстановительного процесса и снижает температуру активной стадии взаимодействия PbO с монооксидом углерода;

3) для протекания реакции (1) с достаточно высокой скоростью в области температур до 600 °С с целью обеспечения низкой летучести свинца и его соединений целесообразно вносить избыток твердого восстановителя более 10 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аветисян Х.К. Основы металлургии / Х.К. Аветисян. М.: Металлургиздат, 1947. 288 с.
2. Ашин А.К., Ростовцев С.Т., Костелов О.Л. Восстановление окиси свинца графитом // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1971. – № 5. – С. 50-53.
3. Морачевский А.Г. Физико – химия рециклинга свинца. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. – 270 с.
4. Морачевский А.Г., Калько О.А., Вайсгант З.И. Восстановление оксидов свинца (II) и (IV) углеродом в твердой фазе // Ж. прикл. Химии. – 1995. – Т.68. – № 11. – С.1899–1903.
5. Павлюченко М.М., Шелкановцева Н.А. Кинетика и механизм восстановления окиси свинца углеродом // Изв. АН Белорус. ССР. Серия физ.-техн. наук. – 1962. – № 3. – С. 46-53.

ИННОВАЦИИ В НАУКЕ: ПУТИ РАЗВИТИЯ

6. Роде Е.Я. Термографическое исследование системы $Pb - O$ // Журн. Рус. физ.-хим. об-ва. – 1930. – Т.62. – С.1419-1434.

7. Цефт А.П. Изучение скоростей восстановления окислов цветных металлов // Труды Урал. индустр.ин-та (Свердловск). – 1944. – Вып.18. – С. 45-56.