

УДК 543.253:669.4:621.7

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ВТОРИЧНОГО СВИНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

© М. В. Мартиросян, Ж. М. Арстамян¹*Статья поступила 26 июля 2016 г.*

В работе описан анализ вторичного свинецсодержащего сырья (аккумуляторного лома). Рассмотрены особенности разложения проб активной массы и металлической фракции аккумуляторного лома с учетом растворения оксидов, сульфата и сульфида свинца, а также примесей — сурьмы, меди, железа, серы и др. В настоящее время отсутствуют стандартные методики определения свинца, примесей и серы во вторичном свинецсодержащем сырье. Для восполнения этого пробела стандартные гравиметрические и титриметрические методики были усовершенствованы и уточнены применительно ко вторичному свинецсодержащему сырью для определения свинца, примесей (Sb, Sn, Bi, Cu, Fe) и серы в пробах металлической фракции и активной массы, полученных после разделки и сортировки свинцово-кислотных аккумуляторных батарей. Описанные методики могут быть рекомендованы для контроля за содержанием элементов при металлургической переработке вторичного свинцового сырья, а также очистке производственных и сточных вод.

Ключевые слова: вторичное свинецсодержащее сырье; свинец; примеси металлов, сера; гравиметрический метод; титриметрический метод.

В течение долгих лет металлическую продукцию производственно-технического назначения получают путем утилизации или рециклинга цветных металлов и их сплавов в качестве альтернативы использованию первичного рудного сырья [1 – 4]. Металлургическая переработка вторичного сырья — производственных металлосодержащих отходов и лома — имеет ряд преимуществ, наиболее существенными из которых являются уменьшение объема потребления минерального сырья, значительное снижение материальных и энергетических затрат, а также ущерба, наносимого окружающей среде.

В настоящее время вторичное свинецсодержащее сырье широко используют для получения свинца высокой чистоты и сплавов на его основе [5 – 7]. Сравнительно дешевым, удобным и выгодным (по количеству и масштабности) сырьевым источником для этого служат отработанные автомобильно-тракторные свинцово-кислотные аккумуляторные батареи, имеющие небольшой эксплуатационный срок (в среднем от 3 до 5 лет). С другой стороны, переработка свинецсодержащих отходов и лома позволяет решать важную экологическую проблему, связанную с загрязненностью окружающей среды свинцом и его соединениями.

При повторной переработке свинцово-кислотных аккумуляторных батарей в целях извлечения свинца и сурьмы одной из важных задач является обеспечение высокой степени чистоты извлекаемых металлов [5, 6, 8]. Перерабатываемое сырье (вторичный свинец) имеет сложный химический и фазовый состав, так как

в аккумуляторном ломе свинец находится в металлической, сульфатной, оксидной и сульфидной формах. В результате металлургического передела отработанных аккумуляторов по схеме без их разделки получают вторичные «черновые» свинцово-сурьмянистые сплавы, содержащие множество металлических примесей Bi, Sn, Cu, Ag, Fe, Zn и др., а также серу, количество которых лимитируется различными нормативными документами.

Для производства новых аккумуляторных батарей в основном требуется «мягкий» свинец высокой чистоты, поэтому выплавленный «черновой» свинцовый сплав подвергают пирометаллургическому или электрохимическому рафинированию, позволяющему удалить примеси сурьмы, меди, висмута, олова и др., к содержанию которых в «мягком» свинце предъявляются жесткие требования. На одном из аккумуляторных заводов республики потребляемый «мягкий» свинец имеет следующий химический состав (%): Pb — ≥99,97; Sb — 0,001; Bi — 0,03; Sn — 0,001; Cu — 0,003; Fe — 0,001; S — <0,001.

В связи с этим важное значение приобретает проблема аналитического контроля вторичного свинецсодержащего сырья во всем технологическом цикле металлургической переработки, так как по полученным данным можно судить не только о техническом уровне процессов переработки сырья, но и определить стоимость готовой продукции.

Как показали наши исследования, проведенные на одном из предприятий республики, применение известных стандартных методов определения примесей металлов в «черновом» и товарном свинце не всегда

¹ Национальный политехнический университет Армении, г. Ереван, Армения; e-mail: marmartin@mail.ru

обеспечивает воспроизводимые результаты анализа. Очевидно, это связано с тем, что из-за специфики сбора, разборки и сортировки аккумуляторов в перерабатываемом вторичном сырье всегда в достаточно большом и неучтенном количестве содержатся посторонние примеси металлов (Fe, Cu, Zn, Al и др.), а существующие стандарты предусмотрены только для определения свинца и сопутствующих металлов в конкретных свинецсодержащих объектах (сплавах, рудах и т.п.).

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в разработке на базе стандартных методик способов определения свинца, примесей металлов и серы во вторичном свинецсодержащем сырье (аккумуляторном ломе). Рассмотрен анализ продуктов, полученных в результате разделки отработанных аккумуляторных батарей.

Объектами исследования послужили металлическая фракция (МФ) — сплав решеток, перемишек и полюсов — и активная масса (АМ) — оксидно-сульфатная фракция, полученные в результате разделки и сортировки аккумуляторных батарей. МФ и АМ имеют сложный химический и фазовый состав. МФ состоит из основной массы свинца и ряда легирующих элементов — Sb, Bi, Sn, Cu, Ag и т.д., а АМ — из сульфата свинца и его оксидов (II) и (IV). АМ также содержит перешедшие из МФ различные металлические примеси, образующиеся при эксплуатации аккумуляторной батареи в результате растворения многокомпонентного электродного материала.

Особенности разложения проб и удаление мешающих элементов

Учитывая, что оксидно-сульфатная фракция, помимо оксида свинца (II), содержит также свинец (IV) в виде PbO_2 , появилась необходимость ее обработки смесью, содержащей восстановитель.

Для разложения свинецсодержащих сплавов обычно применяют кислотный способ. Сульфат свинца $PbSO_4$ растворяется в минеральных кислотах, например, H_2SO_4 (>80 %), с образованием кислой соли, при этом PbO_2 растворяется при нагревании с выделением кислорода. Растворяются также олово, сурьма, висмут [9].

Однако при разбавлении водой растворы сернокислых солей Sn (IV) и Sb (III) подвергаются гидролизу, образуя труднорастворимые основные сульфаты, и частично смешиваются с осадком $PbSO_4$, что осложняет разделение и определение этих элементов. Учитывая вышеизложенное, для растворения активной массы использовали концентрированную соляную кислоту. Модельная смесь активной массы (10 г PbO_2 + 10 г $PbSO_4$) полностью растворяется при комнатной температуре с образованием $PbCl_2$ и выделением газообразного хлора.

Установлено, что при кипячении раствора сурьма частично переходит в раствор свинца (II), поэтому опыты проводили при слабом нагревании раствора.

После фильтрования (синяя лента) на фильтре остается черный осадок сурьмы, что было подтверждено методом восстановления Sb (III) металлическим цинком [10]. При разбавлении водой осаждается также оксихлорид висмута, который отфильтровывают.

Пробу МФ растворяли в азотной кислоте. Олово образует осадок β -оловянной кислоты (H_2SnO_3), а сурьма — ортосурьмяную кислоту, которая отщепляет молекулу воды с образованием осадка метасурьмяной кислоты ($HSbO_3$). Осадок отфильтровывали. Для отделения свинца от серебра и висмута к раствору добавили разбавленный раствор соляной кислоты (1–2 М), в результате чего образуется белый творожистый осадок хлорида серебра, а при разбавлении водой в осадок переходит также оксихлорид висмута. Удалив осадок фильтрованием (синяя лента), фильтрат сохраняют для определения свинца и других элементов [11].

Разложение пробы МФ. Навеску пробы 0,5 г перенесли в колбу (250 мл), прибавили 10–15 мл дистиллированной воды, 15 мл концентрированной азотной кислоты (осторожно). После прекращения реакции колбу накрыли часовым стеклом и нагревали на электрической плите до полного разложения пробы. Затем сняли стекло, раствор выпарили до объема 5–10 мл, прибавили около 50 мл горячей дистиллированной воды, тщательно перемешали и оставили до тех пор, пока белый осадок (β -оловянной и μ -сурьмяной кислот) полностью не осядет на дне колбы. Раствор отфильтровывали через плотный фильтр (синяя лента), стараясь не взмучивать осадок. Осадок на фильтре 10–12 раз промыли горячей разбавленной (1:20) азотной кислотой. Объем фильтрата довели до 250 мл и сохранили фильтрат для гравиметрического определения свинца и других элементов [10], а осадок — для определения олова и сурьмы.

Разложение пробы АМ. Навеску пробы 1,0 г перенесли в колбу (250 мл), прибавили 10–15 мл концентрированной соляной кислоты, оставили до разложения пробы при слабом нагревании. Раствор отфильтровывали через плотный фильтр (синяя лента), промыли сначала подкисленной, затем — дистиллированной водой. После этого кипячением фильтрата удалили газообразный хлор, объем фильтрата довели до 200 мл дистиллированной водой и сохранили фильтрат для определения свинца и других элементов [10], а черный осадок — для определения сурьмы.

В зависимости от содержания определяемого элемента в образцах мы использовали гравиметрические и титриметрические методы.

Определение свинца

Из малорастворимых соединений свинца (сульфат, молибдат, хромат) для его *гравиметрического определения* чаще всего применяют сульфат свинца [9]. Сульфатный метод не является точным, так как в присутствии серной, соляной, азотной кислот сульфат свинца частично растворяется. Однако при соблю-

дении ряда условий этот простой и доступный метод позволяет определять свинец в присутствии целого ряда элементов.

Для гравиметрического определения свинца к аликвотной части (50 мл) фильтрата, полученного при разложении проб МФ или АМ, прибавили 10–15 мл разбавленной (1:4) серной кислоты и раствор выпаривали до появления паров SO_3 (для удаления азотной кислоты). После охлаждения к раствору добавили 50–60 мл дистиллированной воды и тщательно перемешали. На следующий день осадок отфильтровали через плотный фильтр (синяя лента), затем несколько раз промывали 1 М серной кислотой и 2–3 раза — этиловым спиртом (понижает растворимость сульфата). После этого осадок прокаливали при температуре 500–600 °С (при более высокой температуре он начинает разлагаться с выделением SO_3) до постоянной массы.

Содержание свинца рассчитывали по формуле:

$$c_{\text{Pb}} = \frac{\alpha F}{g} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где α — масса полученного осадка PbSO_4 , г; g — навеска пробы, г; F — гравиметрический фактор (0,6832).

Известные методы *титриметрического определения свинца* основаны на реакциях образования мало-растворимых соединений — хромата и молибдата свинца. Однако определению свинца мешают почти все сопутствующие ионы [9, 12]. Наибольшее распространение получил метод комплексонометрического [13, 14] титрования раствором ЭДТА в присутствии металлохромного индикатора. Многие из этих индикаторов в растворе недостаточно устойчивы, поэтому их применяют в виде сухой смеси с хлоридом натрия в соотношении 1:100.

Для определения свинца из многочисленных индикаторов применяют лишь некоторые: ксиленоловый оранжевый (КО) с ионами свинца в ацетатном буферном растворе образует комплексное соединение. Однако определению мешают все сопутствующие двухзарядные ионы [15].

Комплексонометрическое титрование свинца можно проводить также в присутствии индикатора эриохрома черного Т в аммиачной среде [16].

Для титриметрического определения свинца к свинецсодержащему раствору прибавили 2 г винной кислоты и 10 мл концентрированного раствора аммиака. Раствор нагрели до 70–80 °С, затем прилили 7–8 капель 0,4 %-ного спиртового раствора индикатора эриохрома черного Т (эриохром черный Т использовали в виде сухой смеси с хлоридом натрия в соотношении 1:20) и титровали 0,05 М раствором ЭДТА до перехода окраски раствора из розовой в синюю. Переход окраски раствора очень резок, чего не наблюдается при использовании ксиленолового оранжевого, а также других индикаторов [17].

Содержание свинца (%) в МФ составило в среднем 95,43 % (95,19 – 95,66 %), $S_r = 0,00985$, в АМ аккумуляторного лома — 73,60 % (73,38 – 73,76 %), $S_r = 0,078$.

Результаты определения свинца в пробах МФ гравиметрическим и комплексонометрическим методами (96,40 и 96,36 % для пробы 1 и 96,49 и 96,68 % для пробы 2 соответственно) отличаются статистически незначимо.

Метод может быть использован также после осаждения сульфата свинца и его растворения в аммиачном растворе (10–15 мл) винной кислоты или тартрата при нагревании до 70–80 °С или выщелачиванием ацетатом аммония. Раствор ацетата свинца титровали раствором ЭДТА в ацетатном буферном растворе с индикатором ксиленоловым оранжевым (КО) при $\text{pH} = 5,5$ до появления желтой окраски. Однако следует избегать большого избытка ацетат-ионов.

Определение сурьмы

Известные титриметрические методы определения сурьмы основаны на окислении Sb(III) до Sb(V) перманганатом или бихроматом калия [11].

Как показали наши опыты, при титровании сурьмы раствором перманганата калия в присутствии 10–25 %-ной соляной и 10 %-ной серной кислот выделяется газообразный хлор, что мешает определению точки эквивалентности и ухудшает воспроизводимость результатов.

Окисление сурьмы бихроматом калия протекает медленно, поэтому мы применили метод обратного титрования, т.е. к раствору сурьмы (III) прибавляли известное количество бихромата калия и его избыток титровали раствором восстановителя. Однако и в этом случае скорость реакции не увеличивается.

Титриметрическое определение сурьмы в АМ. При разложении пробы АМ (0,5 г) концентрированной соляной кислотой (как описано выше) сурьма не растворяется и остается на фильтре в виде черного осадка.

Для броматометрического определения сурьмы [18] осадок растворяли в концентрированной серной кислоте. При этом сурьма окисляется до сурьмы (III). Для удаления сернистого газа раствор нагревали 10–15 мин, охлаждали, затем доводили его объем до 100 мл дистиллированной водой.

Реакция окисления Sb(III) в кислой среде (30 % об. HCl) при комнатной температуре протекает медленно, поэтому раствор нагревали при различной температуре [14]. Наши опыты показали, что при 80 °С окраска индикатора метилового оранжевого быстро исчезает, в связи с чем раствор титровали при температуре 60–70 °С.

К аликвотной части раствора Sb(III) (5 мл) прилили 10 мл концентрированной соляной кислоты, нагревали до 60–70 °С и титровали 0,05 н раствором бромата калия в присутствии 6–8 капель 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого (МО) до исчезнове-

ния розовой окраски индикатора. Для контроля правильности эквивалентной точки прибавили еще 2–3 капли МО. При появлении розовой окраски следует продолжать титрование до ее исчезновения.

Титриметрическое определение сурьмы в МФ. При разложении пробы МФ азотной кислотой (0,5 г) (как описано выше) образуется осадок метасурьмяной и β -оловянной кислот. Осадок на фильтре промывают 10–12 раз горячей разбавленной (1:20) азотной кислотой, затем растворяют в концентрированной соляной кислоте при нагревании и доводят объем полученного раствора до 100 мл дистиллированной водой.

К аликвотной части раствора (10 мл) добавляют 10 мл дистиллированной воды, разбавленный раствор HCl до установления pH 3–5, 0,5 %-ный спиртовой раствор ксиленолового оранжевого (КО) до появления фиолетовой окраски и титруют раствор 0,1 н раствором ЭДТА до появления желтой окраски.

Содержание сурьмы рассчитывают по формуле:

$$c_{\text{Sb}} = \frac{TVV_1}{V_2g} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где T — титр раствора бромата или ЭДТА по сурьме, г/мл; V — объем раствора титранта, мл; V_1 — объем анализируемого раствора, мл; V_2 — аликвотная часть раствора для титрования, мл; g — навеска пробы, г. T определяют по формуле:

$$T = \frac{N\mathcal{E}}{1000}, \quad (3)$$

где N — нормальность раствора бромата или ЭДТА; $\mathcal{E}$ — г/экв сурьмы.

Содержание сурьмы в АМ аккумуляторного лома составило в среднем 0,594 % (0,582–0,608 %), $S_r = 0,0084$, а в МФ — 3,155 % (3,147–3,179 %), $S_r = 0,0041$.

Определение висмута

Титрование висмута можно проводить раствором ЭДТА, используя в качестве индикатора йодид калия (5 г/л) [12]. В конечной точке титрования желтый раствор должен обесцветиться. Однако желтая окраска почти не появлялась, а при применении более концентрированного раствора йодида калия (50 г/л) исчезала очень медленно. При высокой концентрации KI определению висмута мешают сурьма, свинец, медь, железо (III) и другие примеси, поэтому в качестве индикаторов использовали ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый (ПФ), пирогалловый красный (ПК) и др. Однако предпочтение отдали КО и ПК [19], так как в этом случае переход окраски очень четкий.

Висмут можно титровать в присутствии значительных количеств свинца (до 1:5000). В присутствии ПК переход окраски настолько резок, что титрование можно проводить 0,02 М раствором ЭДТА. В любом случае желательно провести титрование при отсутствии мешающих элементов [18].

К раствору висмута добавили разбавленный раствор аммиака (1:1) до pH 1,5–3, а затем — 8–10 капель КО до появления малиновой окраски. Если при добавлении КО малиновая окраска не появляется, следует раствор осторожно нейтрализовать аммиаком (1:1) до появления малиновой окраски. Далее раствор титровали ЭДТА до перехода окраски из малиновой в лимонно-желтую (или из синей в желтую в случае ПФ) [16].

Для расчета содержания висмута в пробах использовали формулы (2) и (3).

Содержание висмута составило в среднем 0,619 % (0,6111–0,6273 %), $S_r = 0,0013$ в пробах МФ и 0,0125 % (0,0114–0,0134), $S_r = 0,0675$ — в пробах АМ аккумуляторного лома.

Определение олова

В большинстве случаев при титриметрическом определении олово (IV) сначала восстанавливают до олова (II), а затем титруют раствором окислителя.

Олово (IV) восстанавливали в кислой среде металлическим цинком, алюминием, железом, никелем, свинцом с добавлением 0,1–0,5 г бикарбоната натрия для предотвращения окисления олова. При использовании никеля раствор приобретает зеленую окраску и металл-восстановитель мешает дальнейшему определению олова (II) [11].

В качестве восстановителя мы использовали металлический цинк в среде 2–3 М HCl. Восстановление проводили при комнатной температуре до прекращения выделения водорода. При этом металлическая сурьма выделяется на поверхности цинка, а олово (II) остается в растворе в виде комплексного соединения SnCl_4^{2-} .

Йодометрическое определение олова. К аликвотной части раствора олова (II) прибавили 10 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты, около 0,5 г металлического цинка и оставили до прекращения выделения пузырьков водорода.

Образовавшийся осадок металлической сурьмы отфильтровали (синяя лента), к фильтрату прибавили 1–2 мл 1 %-ного раствора крахмала, 0,5–1 г NaHCO_3 (слой CO_2 защищает от доступа воздуха). Раствор титровали 0,025 н раствором йода до появления интенсивной синей окраски [16].

Содержание олова составило в среднем 0,815 % (0,801–0,829 %), $S_r = 0,0049$ в пробах МФ и 0,079 % (0,077–0,079 %), $S_r = 0,011$ — в пробах АМ аккумуляторного лома.

Определение железа

Для определения железа в свинцовых и полиметаллических рудах и продуктах их металлургической переработки обычно применяют комплексометрический метод [13, 14].

Комплексон с ионами трехвалентного железа образует прочные комплексы как в кислой (до pH 1), так

и щелочной средах. Определение двухвалентного железа проводят в слабокислом растворе (рН 5 – 6), однако в этих условиях свинец и другие двухвалентные металлы мешают определению железа.

В качестве индикатора при титровании железа (III) используют сульфосалициловую кислоту, которая образует с ним комплексное соединение лилового цвета [16].

Наиболее эффективно титрование железа раствором ЭДТА проводить в кислой среде с рН 1 – 1,5. При этом большинство металлов, кроме сурьмы и меди, образует неустойчивые комплексоны, которые не мешают определению железа. При разложении пробы сурьму удаляют выпариванием раствора с серной кислотой в присутствии бромидов, а медь — осаждением железа (III) аммиаком.

Железо обычно определяют одновременно со свинцом, цинком, медью и другими металлами из одной навески. Все окисленные минералы железа хорошо растворяются в соляной кислоте, хуже — в серной и почти не растворяются в азотной кислоте [10].

В ходе анализа образуется осадок гидроксида железа (III), для растворения которого использовали соляную кислоту (1:1). Избыток кислоты нейтрализовывали аммиаком (1:1) по индикаторной бумаге конго (до фиолетового цвета) или по сульфосалициловой кислоте (до появления лиловой окраски раствора). Затем раствор нагревали до 70 – 80 °С с добавлением 8 – 10 капель 15 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты. После этого раствор титровали комплексом до перехода лиловой окраски раствора в ярко-желтую [16].

Содержание железа в МФ аккумуляторного лома составило в среднем 0,216 % (0,208 – 0,226 %), $S_r = 0,0267$.

Определения меди

Для определения меди в малых содержаниях (<1 %) в растворах обычно применяют полярографические методы, а в высоких — гравиметрические и титриметрические методы [9, 10].

Йодометрическое определение меди в МФ. Метод основан на реакции восстановления меди (II) до меди (I) йодидом калия. Выделившийся йод титруют в сернохлорной, азотнокислой и уксуснокислой средах (рН 3,5 – 5) раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора крахмала. Определению меди мешают железо, сурьма, окислители, восстановители. Влияние железа (III) устраняют связыванием его во фторидный комплекс.

Для определения меди широко применяют комплексонометрический метод [13]. Медь с индикатором тетра (динатриевая соль бис-тетразолилазо-этилацетата) образует комплексное соединение вишневого цвета. В точке эквивалентности цвет раствора резко меняется на зеленый. Определению меди мешают свинец, цинк, кадмий, никель, кобальт и другие примеси,

поэтому ее необходимо предварительно выделять тиосульфатом натрия.

В качестве индикатора мы использовали 1,2 пиридилазо-2-нафтол (ПАН), который в уксуснокислой среде образует с ионами меди (II) комплекс фиолетового цвета. Преимуществом этого индикатора является то, что ионы железа не мешают определению меди [20].

Последовательное титриметрическое определение железа и меди в МФ. В кислой среде сначала титровали железо в присутствии сульфосалициловой кислоты, затем к оттитрованному раствору добавили раствор аммиака (индикатор конго) до приобретения раствором фиолетовой окраски. Затем добавили 10 – 15 мл уксуснокислого буферного раствора (рН 5,5), 8 – 10 капель ПАН и титровали раствором ЭДТА до появления зеленой окраски [19].

Содержание меди в пробах МФ аккумуляторного лома составило в среднем 0,0304 % (0,0283 – 0,0325 %), $S_r = 0,055$.

Определение серы

При извлечении свинца из лома аккумуляторных батарей гидрометаллургическим способом $PbSO_4$ восстанавливается до металлического свинца, а сера переходит в жидкую фазу в виде сульфата [21].

При пробоподготовке продуктов свинцового производства применяют окислительное кислотное разложение (азотной или соляной кислотой с жидким бромом и т.д.) и сплавление навески с пероксидом натрия и др. [9, 10]. Для разложения АМ использовали концентрированную соляную кислоту.

В черновом свинце серу обычно определяют гравиметрически при осаждении сульфат-иона хлоридом бария.

Навеску пробы АМ (0,5 – 1,0 г) перенесли в химический стакан емкостью 250 – 300 мл и добавили 10 – 15 мл HCl ($\rho = 1,19$). При необходимости можно прибавить еще 5 – 10 мл HCl . Раствор отфильтровали и кипятили до прекращения выделения газообразного хлора, затем довели его объем до 150 – 200 мл дистиллированной водой. К аликвотной части раствора (50 мл) прибавили 6 – 8 капель МО и 1 М HCl до появления розовой окраски. Раствор нагрели до 70 – 80 °С (до кипения), медленно, по каплям при помешивании стеклянной палочкой прибавили горячий 5 %-ный раствор хлорида бария. Проверяли полноту осаждения. Не вынимая палочку из стакана, его накрывали часовым стеклом и оставляли на ночь для созревания осадка. После фильтрования раствора через плотный фильтр (синяя лента) осадок сначала несколько раз промывали подкисленной водой, затем — дистиллированной водой до удаления хлорид-иона (проба с Ag^+). Осадок прокаливали до постоянной массы в заранее взвешенном тигле при медленном обугливании и свободном доступе воздуха (800 – 900 °С) [21].

Содержание серы в пробах АМ в среднем составило 9,36 % (9,32 – 9,39 %), $S_r = 0,0016$.

Таким образом, на примере аккумуляторного лома как богатого свинцом свинецсодержащего сырья рассмотрен ход аналитического контроля за содержанием свинца, примесей Sb, Bi, Sn, Fe, Cu и серы в продуктах (МФ и АМ), полученных после разделки отработанных аккумуляторных батарей. Описаны особенности разложения проб МФ и АМ с учетом влияния мешающих элементов — железа, меди, сурьмы и др.

Усовершенствованные и уточненные гравиметрические и титриметрические методы определения свинца, примесей металлов и серы в пробах свинецсодержащего сырья рекомендуется применять при проведении аналитического контроля в ходе пирометаллургической переработки вторичного свинецсодержащего сырья на металлический свинец высокой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

- Букин В. И., Игумнов М. С., Сафонов В. В., Сафонов Вл. В. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. — М.: Издательский дом «Деловая столица», 2002. — 224 с.
- Voldersaar M., Bulnes B. / Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. TMS, 2000. P. 73 – 78.
- Касьян В. Л., Мартиросян М. В., Арстамян Ж. М., Агбальян А. С. Комплексное и полное использование вторичного свинцового сырья / Вестник НПУА. Сер. «Металлургия, материаловедение, недропользование». 2015. Вып. 18. № 1. С. 49 – 57.
- Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. — М.: Metallurgiya, 1985. — 408 с.
- Погосян А. А., Бессер А. Д., Сорокина В. С. Переработка использованных аккумуляторов — основа рециклинга свинца. — М.: ЦНИИАтоминформ, 2005. — 256 с.
- Тарасов А. В., Бессер А. Д., Мальцев В. И., Сорокина В. С. Металлургическая переработка вторичного свинцового сырья. — М.: Гинцетмет, 2005. — 224 с.
- Lamm K. F. Secondary Lead / Erzmetall. 1998. Vol. 51. N 6. P. 119 – 132.
- Морачевский А. Г. Актуальные проблемы утилизации лома свинцовых аккумуляторов / Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 9. С. 1467 – 1476.
- Мартиросян М. В., Арстамян Ж. М., Агбальян А. С. Переработка активной массы отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов химическим способом / Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии. 2015. № 12. С. 11 – 21.
- Методы аналитического контроля в цветной металлургии. Ч. 1. — М.: Металлургия, 1976. — 327 с.
- Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. — М.: Госхимиздат, 1960. — 1016 с.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. — М.: Химия, 1969. — 539 с.
- Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
- Саюн М. Г., Царева К. Х., Гладышева К. Ф. Методы анализа руд и продуктов цветной металлургии / Сб. науч. трудов ВНИИцветмета. № 13. — М.: Металлургия, 1976. С. 7 – 13.
- Королев А. Н., Койчев М. К. Определение свинца с применением индикаторов ксиленолового оранжевого и метилтимолового синего / Заводская лаборатория. 1959. Т. 25. № 5. С. 546 – 553.
- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. — М.: Мир, 1978. — 557 с.
- Suk W., Malat M. Complexonometric Determination of Lead in alloys / Chemist Analyst. 1956. Vol. 45. N 1. P. 30 – 36.
- Черников Ю. А., Колодуб П. А. Броматометрическое определение сурьмы в сплавах / Заводская лаборатория. 1940. Т. 9. № 4. С. 467 – 472.
- Cifka J., Malat M., Suk W. Complexonometric Determination of Bismuth in alloys / Coll. Czech. Chem. Comm. 1956. Vol. 21. N 4. P. 412 – 417.
- Narin J., Soyak M. The Uses Of 1-(2-Pyridylazo) 2-Naphtol (PAN) Impregnated Ambersorb 563 Resin on the Solid Phase Extraction of Traces Heavy Metal Ions and their Determinations by Atomic Absorption Spectrometry / Talanta. 2003. Vol. 60. N 2. P. 215 – 221.
- Морачевский А. Г., Вайсгант З. И., Боцагина Е. Б. и др. Утилизация серы — важнейший этап экологии переработки лома свинцовых аккумуляторов / Цветные металлы. 2002. № 8. С. 34 – 37.

REFERENCES

- Bukin V. I., Igumnov M. S., Safonov V. V., Safonov V. V. Processing of industrial waste and secondary raw materials containing rare, noble and non-ferrous metals. — Moscow: Izdayel'ski dom "Delovaya stolitsa", 2002. — 224 p. [in Russian].
- Voldersaar M., Bulnes B. / Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. TMS, 2000. P. 73 – 78.
- Kas'yan V. L., Martirosyan M. V., Arstamyann Zh. M., Agbalyan A. S. Complete and complete use of secondary lead raw materials / Vestnik NPUA. Ser. Metallurg. Materialoved. Nedropol'z. 2015. Issue 18. N 1. P. 49 – 57 [in Russian].
- Sittig M. Extraction of metals and inorganic compounds from waste. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 408 p. [in Russian].
- Pogosyan A. A., Besser A. D., Sorokina V. S. Recycling of used batteries is the basis of lead recycling. — Moscow: TsNIIAtominform, 2005. — 256 p. [in Russian].
- Tarasov A. V., Besser A. D., Mal'tsev V. I., Sorokina V. S. Metallurgical processing of secondary lead raw materials. — Moscow: Gintsvetmet, 2005. — 224 p. [in Russian].
- Lamm K. F. Secondary Lead / Erzmetall. 1998. Vol. 51. N 6. P. 119 – 132.
- Morachevskii A. G. Actual problems of scrap utilization of lead accumulators / Zh. Prikl. Khimii. 2003. Vol. 76. N 9. P. 1467 – 1476 [in Russian].
- Martirosyan M. V., Arstamyann Zh. M., Agbalyan A. S. Reprocessing the active material of the used lead-acid batteries by chemical method / Vestnik NPUA. Khim. Prirodookhr. Tekhnol. 2015. N 12. P. 11 – 21 [in Russian].
- Methods of analytical control in non-ferrous metallurgy. Part 1. — Moscow: Metallurgiya, 1976. — 327 p. [in Russian].
- Gillebrand V. F., Lendel' G. E., Brait G. A., Gofman D. I. Applied inorganic analysis. — Moscow: Goskhimizdat, 1960. — 1016 p. [in Russian].
- Sharlo G. The methods of analytical chemistry. Quantative analysis of inorganic compounds. Part 2. — Moscow: Khimiya, 1969. — 539 p. [in Russian].
- Shvartsenbakh G., Flashka G. Complexonometric titration. — Moscow: Khimiya, 1970. — 360 p. [in Russian].
- Sayun M. G., Tsareva K. Kh., Gladysheva K. F. Methods of analysis of ores and products of non-ferrous metallurgy / Sb. Nauch. Tr. VNIITsvetmeta. N 13. — Moscow: Metallurgiya, 1976. P. 7 – 13 [in Russian].
- Korolev A. N., Koichev M. K. Determination of lead using indicators Xylenol orange and methyltimol blue / Zavod. Lab. 1959. Vol. 25. N 5. P. 546 – 553 [in Russian].
- Fritts Dzh., Shenk G. Quantative analytical chemistry. — Moscow: Mir, 1978. — 557 p. [Russian translation].
- Suk W., Malat M. Complexonometric Determination of Lead in alloys / Chemist Analyst. 1956. Vol. 45. N 1. P. 30 – 36.
- Chernikhov Yu. A., Kolodub P. A. Bromometric determination of antimony in alloys / Zavod. Lab. 1940. Vol. 9. N 4. P. 467 – 472 [in Russian].
- Cifka J., Malat M., Suk W. Complexonometric Determination of Bismuth in alloys / Coll. Czech. Chem. Comm. 1956. Vol. 21. N 4. P. 412 – 417.
- Narin J., Soyak M. The uses of 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) impregnated ambersorb 563 resin on the solid phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry / Talanta. 2003. Vol. 60. N 2. P. 215 – 221.
- Morachevskii A. G., Vaisgant Z. I., Bochagina E. B., et al. Sulfur utilization is the most important stage in the ecology of processing scrap of lead accumulators / Tsvet. Metally. 2002. N 8. P. 34 – 37 [in Russian].