

## ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ОТРАБОТАННЫХ СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**М.В. Мартиросян, Ж.М. Арстамян, А.В. Амян, А.С. Агбальян**

*Национальный политехнический университет Армении*

Предлагается химический способ обезвреживания промышленных стоков от ионов ряда тяжелых металлов на примере электролитов (слабосернокислый раствор) отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов. Проведен аналитический контроль по определению Pb(II), Fe(III), Cu(II), Sb(V) и Sn(II) в промстоках после обезвреживания отработанных электролитов. Установлено, что для определения этих металлов в промстоках целесообразно использовать экстракционно-абсорбциометрический метод с применением основных красителей, позволяющий определить микрограммовые количества элементов на уровне предельно допустимой концентрации (ПДК). Описан ход аналитического контроля, установлены оптимальные условия образования и экстракции ионных ассоциатов, приведены формулы расчета содержания свинца, железа, меди, сурьмы и олова в промстоках после очистки отработанных электролитов. Разработанные методики можно применять в заводских лабораториях для определения микроколичеств вышеприведенных металлических примесей в промстоках металлургических, химических и других видов производства.

**Ключевые слова:** обезвреживание, электролит, промышленные стоки, аналитический контроль, экстракционно-абсорбциометрический метод, основные красители, металлические примеси, свинцовый аккумулятор.

**Введение.** За последние десятилетия в мировой практике чрезвычайно большой интерес уделяется переработке промышленных и бытовых отходов, что связано, с одной стороны, с непоправимым ущербом, причиняемым окружающей среде, а с другой - сбережением невозобновляемых природных ресурсов, возможностью утилизации колоссального объема неорганических и органических материалов, сокращением потребления энергии и т.п.

В настоящее время ресурсосберегающая переработка вторичного сырья является одним из перспективных направлений, позволяющим более или менее успешно решать сложные проблемы всемирного экологического стресса. К такой проблеме относится переработка вторичного свинцового сырья, которая дает возможность получать металлический свинец, сплавы на основе свинца, а также ряд сопутствующих товаров [1-3]. По данным World Bureau of Metal Statistics [WBMS], за последние годы в мировом масштабе из вторичного свинцового сырья был произведен металлический свинец в количестве 3...3,7

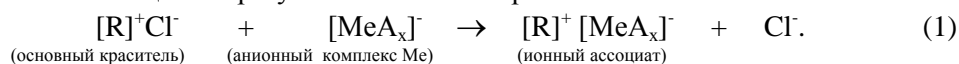
млн т, что составило 26,7...32,9% от общего количества потребленного свинца за 2014г. Однако при переработке вторичного свинцового сырья, в частности отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов, которые занимают наиболее значительный объем по этому виду сырья, образуются отходы в виде свинцовых соединений, электролита, несколько видов органических веществ, представляющих значительную опасность для окружающей среды и жизнедеятельности человека. Ликвидация электролита, представляющая собой слабый раствор серной кислоты с плотностью 1,03...1,14 г/см<sup>3</sup>, имеет свои особенности, связанные со сбором и хранением аккумуляторов, а при транспортировке возникают определенные трудности со значительными затратами. В большинстве случаев электролит сливается прямо на грунт или в канализацию. Серная кислота, подкисляя грунт, способствует переходу тяжелых металлов (Pb, Cu, Zn, Sb, Sn и др.) в почвенный раствор, оказывая вредное воздействие на флору и живые организмы. Это особенно вредно на территории Республики Армения, учитывая, что в Араратской долине преобладают бедные гумусом, но богатые кальцием (CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и др.) почвы [4].

Отработанный электролит содержит различные металлические примеси тяжелых металлов в виде свинца, сурьмы, железа, меди и др. Подобные сернокислые растворы не имеют практического применения, а технологические схемы очистки электролита сложны и требуют дорогостоящего оборудования. Одним из путей повторного использования отработанных электролитов может быть их очистка химическим способом с дальнейшим добавлением концентрированной серной кислоты. Полученные сернокислые растворы могут быть успешно использованы в качестве серной кислоты технической чистоты в гидрометаллургических процессах (выщелачивание руды или концентратов; перколяция), в химической промышленности (получение сульфатных солей на основе металлов) и т.п. Для утилизации серной кислоты таким способом требуются электролит в больших объемах, специальное оборудование и технологии. При переработке отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов в небольших объемах, например от 15 до 30 тыс. т в год (это примерный объем аккумуляторного лома, накопившегося за год в республике), с экологической, а также экономической точек зрения, выгоднее произвести обезвреживание электролита и использовать его как технологическую воду технической чистоты или сбрасывать в канализацию. При этом немаловажное значение имеет аналитический контроль тяжелых элементов в сбрасываемых водах.

Целью настоящей работы является разработка методики очистки электролита отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов химическим способом от железа, свинца, меди, сурьмы, олова и проведение аналитического контроля остаточных количеств тяжелых металлов в электролите после очистки.

**Экспериментальная часть.** Содержание железа и тяжелых цветных металлов в пробных растворах определяли на спектральном фотометре марки СФ-16, предварительно сняв градуировочные графики в координатах оптическая плотность (А) – концентрация элемента (с) в моль/л. Коэффициент молярного погашения, т.е. чувствительность метода (ε), определяли по закону Бера [5]. Для определения металлических примесей в сернокислых растворах и промстоках применяли экстракционно-абсорбциометрический (ЭА) метод с использованием основных красителей, обеспечивающих определение микрограммовых количеств элементов на уровне ПДК [5]. Преимущество основных красителей заключается в том, что с анионными комплексами металлов они образуют ионные ассоциаты, которые экстрагируются органическими растворителями, оставляя в водном растворе избыток красителя. Метод становится чувствительным и селективным.

Ионный ассоциат образуется за счет электростатических сил по схеме



**Методика обезвреживания (очистки) отработанного электролита.** В качестве исходного раствора была использована отработанная серная кислота. Фильтровали раствор серной кислоты и измеряли плотность прозрачного раствора, определяли массовую долю (в %) по справочным данным [6]. После отстаивания, центрифугирования или фильтрования в растворе остаются серная кислота и растворимые соединения свинца и других элементов.

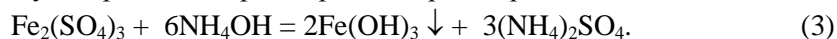
Очистка электролита от ионов свинца (II). Для очистки отработанного аккумуляторного электролита от ионов свинца (II) применяли метод осаждения свинца в виде сульфата свинца. Для нейтрализации электролита использовали порошкообразный карбонат свинца (PbCO<sub>3</sub>), который на первой стадии обработки раствора бурно реагирует с серной кислотой с выделением CO<sub>2</sub> и выпадением сульфата свинца в виде белого осадка:



Количество карбоната свинца необходимо для добавления эквивалентно суммарному количеству растворенных веществ (отношение реактивов 1:1). С увеличением количества PbCO<sub>3</sub> pH раствора возрастает до 6, скорость реакции осаждения PbSO<sub>4</sub> увеличивается, а количество свинца в растворе уменьшается.

Влажный сульфат свинца отделяли фильтрованием.

Очистка электролита от ионов железа (III). Очистку растворов от ионов железа (III) проводили в фильтрате сульфата свинца. Осаждение железа (III) в виде гидроксида железа осуществляли водным раствором аммиака в присутствии коагулятора NH<sub>4</sub>Cl при нагревании раствора 60...70 °C:



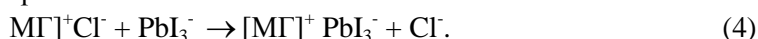
В фильтрате от  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  остаются ионы меди и частично - сурьмы и олова.

Очистка электролита от ионов меди (II) и сурьмы (III). Очистку проводили методом цементации, а в качестве цементатора использовали железный порошок. Цементация микроколичеств меди протекает на поверхности железа в кислой среде ( $\text{pH} = 1,0 \dots 1,5$ ). Разделение меди от железа проводили смесью 15 %-ного раствора аммиака и 6 %-ного раствора перекиси водорода. Цементацию сурьмы осуществляли в солянокислой (1...3) н среде на медной проволоке или на медной фольге в разбавленном растворе соляной кислоты (1:4) при нагревании раствора около 2 ч при температуре, близкой к кипению. Выделившаяся сурьма хорошо растворяется в смеси гидроокиси натрия и перекиси водорода. При наличии ионов железа (III) и меди (II) в растворе их предварительно восстанавливают солянокислым гидроксиламином.

На практике в качестве восстановителя используют никель и свинец. Однако при восстановлении олова (IV) никелем раствор приобретает зеленую окраску, а металл-восстановитель мешает дальнейшему определению олова (II) [4]. В качестве восстановителя нами был использован металлический цинк в кислой среде (2...3 н  $\text{HCl}$ ). Восстановление протекало при комнатной температуре до прекращения выделения пузырьков водорода. При этом губка металлической сурьмы выделяется на поверхности цинка, а металлическое олово растворяется в кислой среде и остается в растворе в виде комплексного соединения  $\text{SnCl}_4^{2-}$ .

**Определение свинца тиазиновым красителем метиленовым голубым (МГ) в промстоках.** Метиленовый голубой с иодидным анионным комплексом свинца (II) образует ионный ассоциат (ИА) синего цвета, который извлекается из 2...3 н сернокислых растворов смесью дихлорэтана с толуолом (2:1) [7].

Образование ИА протекает по схеме



Прямолинейная зависимость ( $A - c$ ) соблюдается при содержании свинца 0,3...10  $\text{мкг/мл}$  (соответственно выбирают аликвотную часть исследуемого раствора).

Необходимые реагенты для определения свинца.

1. Для приготовления стандартного раствора соли свинца (II) следует навеску 1,655 г соли нитрата свинца (II) ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) (х.ч.) поместить в мерную колбу емкостью 250 мл, растворить в воде (при помутнении раствора прилить 1...2 капли азотной кислоты, не содержащей хлор-иона), затем долить воды до метки и хорошо перемешать (раствор А). 1 мл раствора А содержит 0,0414 г свинца, что определяется по формуле

$$Pb = \frac{A \cdot g}{M_r \cdot V}, \quad (5)$$

где  $A$  - атомная масса свинца;  $g$  - навеска соли, г;  $M_r$  - молекулярная масса соли;  $V$  - объем раствора соли после разбавления, мл.

2. Серная кислота - 2 н раствор.
3. Иодид калия - 1 н раствор.
4. Метиленовый голубой - 0,025 %-ный раствор.
5. Смесь дихлорэтана с толуолом (2:1).

Ход определения содержания свинца в промстоках. Пробу, взятую из промстоков в количестве 10 мл, выпаривали в корундовом тигле досуха. Сухой остаток растворяли в 2,0 н серной кислоте, затем раствор переносили в 25 мл мерную колбу и доливали до метки той же кислотой.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (1 мл) добавляли 1 мл 2,0 н серной кислоты; 0,3 мл 1,0 н иодида калия; 0,3 мл 0,025 %-ного раствора МГ; 2 мл смеси дихлорэтана с толуолом (2:1); после минутного встряхивания разделяли органическую фазу и измеряли оптическую плотность экстракта на спектрофотометре при  $\lambda = 676$  нм и  $b = 0,1$  см. В качестве раствора сравнения применяли экстракт “холостого” опыта, т.е. экстракт в отсутствие свинца. Содержание свинца находили по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика. Для приготовления эталонных растворов в шести делительных воронках брали по 2 мл 2,0 н серной кислоты. Затем добавляли стандартный свинецсодержащий (50 мкг/мл) раствор в количестве (в мл): 0,0 (в роли “холостого” раствора); 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5. После этого добавляли еще по 0,3 мл 0,1 н иодида калия и продолжали определение содержания свинца (II) по вышеуказанной методике.

График строили в координатах оптическая плотность – концентрация свинца в данной точке. Прямолинейная зависимость параметров соблюдается при содержании свинца 0,3...10 мкг/мл в растворах (соответственно выбирали аликвотную часть исследуемого раствора). Коэффициент молярного погашения составил  $\varepsilon = 80000$ .

Содержание свинца в мг/л в промстоках определяли по формуле

$$Pb = \frac{V_2 \cdot C}{V_1 \cdot V_3}, \quad (6)$$

где  $V_2$  – объем исследуемого раствора после разбавления, мл;  $C$  – содержание свинца по градуировочному графику, мкг;  $V_1$  - объем исследуемого раствора до разбавления, мл;  $V_3$  - объем аликвотной части для экстракции, мл.

Содержание свинца (II), вычисленное по (6), составило в среднем 6,43 мкг/л в промстоках.

**Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа (III) бриллиантовым зеленым (БЗ) в промстоках.** Бриллиантовый зеленый с хлоридным анионным комплексом железа (III) образует ионный ассоциат зеленого цвета, который извлекается из 6,0 М солянокислых растворов смесью бутилацетата с дихлорэтаном (1:2) [8].

Образование ИА протекает по схеме



Подчиняемость закону Бера соблюдается при концентрациях железа 0,2...4,16 мг/мл ( $\epsilon = 100000$ ).

Реагенты для определения железа.

1. Для приготовления стандартного раствора соли железа (III) следует навеску 0,0676 г соли железа  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) поместить в мерную колбу емкостью 250 мл; растворить в воде, подкисленной 1,25 мл соляной кислотой плотностью 1,17 г/см<sup>3</sup>; довести объем раствора водой до метки и тщательно перемешать (раствор А). 1 мл раствора А содержит 200 мкг железа. 25 мл раствора А разбавить водой в мерной колбе на 100 мл (раствор Б). 1 мл раствора Б содержит 50 мкг железа. Раствор Б необходимо готовить в день употребления.
2. Соляная кислота - 6 н раствор.
3. Бриллиантовый зеленый – 0,1 %-ный раствор.
4. Смесью бутилацетата с дихлорэтаном (1:2).

Ход определения содержания железа в промстоках. Пробу из промстоков в количестве 25 мл выпаривали досуха. Сухой остаток растворяли в 6 М соляной кислоте. Раствор переносили в мерную колбу на 25 мл, доливали до метки той же кислотой.

В делительной воронке к аликвотной части раствора (2 мл) добавляли 0,5 мл 0,1 %-ного раствора БЗ, затем 2 мл смеси бутилацетата с дихлорэтаном (1:2). После встряхивания в течение минуты разделяли органическую фазу и измеряли оптическую плотность экстракта на спектрофотометре при  $\lambda = 630$  нм и  $b = 0,1$  см. В качестве раствора сравнения использовали “холостой” раствор, а по градуировочному графику находили содержание железа в промстоках.

Построение градуировочного графика. Для приготовления эталонных растворов в шести делительных воронках наливали стандартный раствор железа с содержанием 50 мкг/мл в количестве (в мл): 0,0 (в роли “холостого” раствора), 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 соответственно. В них содержание железа равно (в мкг): 5,0; 10; 15; 20; 25. Затем добавляли по 0,5 мл 0,1%-ного раствора БЗ. В полученных эталонных растворах определяли содержание железа (III) по вышеуказанной методике. Прямолинейная зависимость параметров соблюдается при 0,2...4,16 мкг Fe /мл ( $\epsilon = 100000$ ).

Содержание железа (III) в мг/л определяли по формуле

$$Fe = \frac{V \cdot C}{V_1}, \quad (8)$$

где  $V$  – объем исследуемого раствора после разбавления, *мл*;  $C$  – содержание железа по градуировочному графику, *мкг*;  $V_1$  – объем аликвотной части для экстракции, *мл*.

Содержание железа (III), вычисленное по (8), составило в среднем 2,5 *мкг/л* в промстоках.

**Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди (II) кристаллическим фиолетовым (КФ) в промстоках.** Кристаллический фиолетовый с хлоридным анионным комплексом меди (I)  $CuCl_2^-$  образует ИА фиолетового цвета. Восстановление меди (II) проводили аскорбиновой кислотой. ИА хорошо экстрагируется толуолом из 1...2 *М* растворов соляной кислоты.

Образование ИА протекает по схеме



Подчиняемость закону Бера соблюдается при концентрациях меди 0,14...5,0 *мкг/мл* ( $\epsilon = 84500$ ) [9].

Реагенты для определения меди.

1. Стандартный раствор меди (II) готовили следующим образом. Навеску медного купороса (ч.д.а) 6,25 *г* растворяли в дистиллированной воде, добавляя по каплям раствор серной кислоты ( $pH=1,0$ ) до исчезновения мути, затем раствор переливали в мерную колбу на 500 *мл* и доливали до метки водой. В 1 *мл* полученного раствора содержится 3,2 *мг* меди.
2. Аскорбиновая кислота. Одну таблетку лекарственного препарата витамина С следует растворить в воде в мерной колбе на 25 *мл*.
3. Уксусно-кислый буферный раствор ( $pH=5,5$ ).
4. Кристаллический фиолетовый – 0,1 %-ный раствор.
5. Соляная кислота - 1 и 2 *н*.

Ход определения содержания меди в промстоках. Пробу из промстоков в количестве 25 *мл* выпаривали досуха. Сухой остаток растворяли в уксусно-кислом буферном растворе и переводили в 25 *мл* мерную колбу, доливая до метки тем же раствором. В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 *мл*) добавляли 0,5 *мл* 0,0568 *М* раствора аскорбиновой кислоты; через 1...2 *мин* прибавляли: 2 *мл* 1,0 *М* раствора  $HCl$ , 0,6 *мл* 0,01%-го раствора КФ и 4 *мл* толуола. Полученный раствор взбалтывали в течение 1,0 *мин*. После разделения органической фазы измеряли оптическую плотность экстракта при  $\lambda = 605$  *нм* и  $b = 0,1$  *см*.

Содержание меди (II) было рассчитано по формуле для железа (8) и составило в среднем 2,0 *мкг/л* в промстоках.

**Экстракционно-абсорбциометрическое определение сурьмы (V) родамином С (РС) в промстоках.** Родамин С с хлоридным анионным комплексом сурьмы (V) в достаточно концентрированном растворе соляной кислоты образует фиолетово-красное соединение, которое извлекается органическими растворителями (бензол, изопропиловый эфир). При этом определению сурьмы не мешают ионы Pb, Sn, Zn, Bi и др. Для окисления Sb (III) до Sb(V) использовали нитрит натрия ( $\text{NaNO}_2$ ), а избыток окислителя нейтрализовали добавлением мочевины.

Чувствительность метода:  $\epsilon=91000$ , подчиняемость закону Бера соблюдается при 0,25...3,0  $\text{мкг Sb /мл}$  [10].

Необходимые реагенты.

1. Стандартный раствор сурьмы (V). Для приготовления раствора следует навеску из окиси сурьмы (III) ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) реактивной чистоты в количестве 0,5985 г растворить в 100 мл 6 н соляной кислоты и раствор разбавлять до 500 мл 1 н соляной кислотой (раствор А). При этом 1 мл полученного раствора содержит 1 мг сурьмы. Затем раствор А в количестве 2 мл разбавлять в мерной колбе 100 мл 1 н соляной кислотой и добавить до метки той же кислотой (раствор Б). 1 мл такого раствора содержит 2 мкг сурьмы.
2. Соляная кислота – 1 н раствор.
3. Нитрит натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) - 10 %-ный раствор.
4. Мочевина – насыщенный раствор.
5. Родамин С (РС) - 0,4 %-ный раствор.
6. Бензол.
7. Этилацетат.

Ход определения содержания сурьмы в промстоках. Пробу из промстоков в количестве 25 мл выпаривали досуха. Сухой остаток растворяли в соляной кислоте с рН = 0,5...1,0 в 25 мл мерной колбе и добавляли до метки той же кислотой. В делительной воронке к аликвотной части раствора (1,0 мл) добавляли: 0,5 мл 10%-ного раствора  $\text{NaNO}_2$ ; через 2 мин 1 мл 50 %-ного раствора мочевины; 2 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,5 мл 0,4 %-ного раствора РС; 2 мл смеси бензола с этилацетатом (1:1). Полученный раствор интенсивно взбалтывали в течение 1 мин. После разделения органической фазы измеряли оптическую плотность экстракта при  $\lambda = 560 \text{ нм}$  и  $b = 0,1 \text{ см}$ .

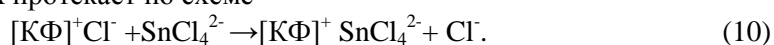
Построение градуировочного графика. Для приготовления эталонных растворов в шести делительных воронках наливали стандартный раствор сурьмы (раствор Б) в количестве (в мл): 0,0 (в роли “холостого” раствора); 0,4; 0,8; 1,2; 1,5; 1,9 соответственно. В них содержание сурьмы равно (в мкг): 0,8; 1,6; 2,4; 3,0; 3,2. Затем добавляли по 0,5 мл 10%-ного раствора  $\text{NaNO}_2$ . В полученных эталонных растворах продолжали экстракцию сурьмы по вышеуказанной методике и строили градуировочный график в координатах А - с.



Содержание сурьмы (V) было рассчитано по формуле для железа (8) и составило в среднем 3,12 мкг/л в промстоках.

**Экстракционно-абсорбциометрическое определение олова (II) основным красителем кристаллическим фиолетовым в промстоках.** Экстракционно-абсорбциометрическое определение олова (II) основным красителем кристаллическим фиолетовым отличается чувствительностью и избирательностью [11]. Молярный коэффициент погашения  $\varepsilon = 85000$ . КФ с хлоридным анионным комплексом олова (II) образует ионный ассоциат, который извлекается хлороформом из 0,3 н раствора соляной кислоты.

Образование ИА протекает по схеме



Для восстановления олова (IV) до олова (II) использовали титан (III) и купферон. Для уменьшения оптической плотности холостого опыта окрашенный экстракт промывали 0,065 н раствором соляной кислоты.

Необходимые реагенты.

1. Приготовление стандартного раствора. 1 г металлического олова реактивной чистоты следует растворить в 100 мл разбавленной HCl (1:1), затем при слабом нагревании снова разбавить водой до 1 л (раствор А). 1 мл полученного раствора А содержит 100 мкг олова. 20 мл раствора А перенести в 100 мл мерную колбу, разбавить 0,2 н раствором HCl до метки (раствор Б). 1 мл полученного раствора Б содержит 20 мкг олова.
2. Соляная кислота плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>.
3. Карбонат натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) - 0,5 н раствор.
4. Купферон – 0,2 %-ный раствор.
5. Титан (III) – 0,5 %-ный раствор. Соли титана (III) растворяют в мерной колбе (на 100 мл) в 1 н HCl, доливают до метки 1 н HCl.
6. КФ – 0,3 %-ный раствор.
7. Хлороформ.

Ход определения содержания олова (IV) в промстоках. В делительной воронке к аликвотной части раствора 5 мл (1,0 н по HCl) добавляли: 5 мл 0,5 н раствора соды; 5 мл хлороформа; 0,25 мл 0,2 %-ного раствора купферона; 3 мл 0,3 %-ного раствора КФ. Полученный раствор хорошо перемешивали, к нему добавляли 2 мл 0,5 %-ного раствора Ti (III) и экстрагировали 5 мин. После разделения фаз удаляли водный слой и экстракт промывали 10 мл 0,65 н HCl кислотой. Сразу после разделения органической фазы измеряли оптическую плотность экстракта при  $\lambda = 595$  нм,  $b = 0,1$  см.

Ход определения содержания олова (II) в промстоках. В делительной воронке к аликвотной части раствора 5 мл (1,0 н по HCl) добавляли: 5 мл 0,5 н раствора соды; 3 мл 0,3 %-ного раствора КФ; 5 мл хлороформа. Полученный

раствор хорошо перемешивали и экстрагировали 5 мин. Содержание олова (II) в растворах определяли по вышеописанной методике.

*Построение градуировочного графика.* В делительные воронки наливали последовательно 0,0 ( “холостой” опыт); 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,5 мл раствора Б по 5 мл 0,5 н раствора соды. В полученных эталонных растворах продолжали экстракцию олова (II) по вышеуказанной методике. Прямолинейная зависимость соблюдалась при 0,2...3,2 мкг Sn/мл ( $\epsilon = 85000$ ).

Содержание олова (II) было рассчитано по формуле (11) и составило в среднем 2,0 мкг/л в промстоках:

$$Sn = \frac{a}{V}, \quad (11)$$

где  $a$  - масса вещества, найденная в пробе, мкг;  $V$  - объем исследуемого раствора, мл.

Достоверность полученных экспериментальных данных была проверена методом добавок [11]. При степени надежности 95% и  $n = 6$  (количество параллельных опытов) точность определения свинца, железа, меди, сурьмы и олова в промстоках составила, в %: 99,4; 99,8; 99,6; 99,5; 99,6 соответственно.

**Заключение.** Предложены методики обезвреживания электролитов отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов и определения свинца (II), железа (III), меди (II) сурьмы (V) и олова (II) в промстоках, образующихся при переработке вторичного свинцового сырья на примере отработанных электролитов свинцово-кислотных аккумуляторов. Проведен аналитический контроль остаточных количеств железа и тяжелых цветных металлов в промстоках после обезвреживания отработанного электролита. Методом добавок проверена правильность полученных результатов ( $P = 0,95$ ;  $n = 6$ ). Приведенные формулы рекомендуется применять для получения расчетных данных при определении металлических примесей в виде Fe, Pb, Sb и Sn в промстоках вторичной металлургии свинца, а также при обезвреживании промстоков производств тяжелых цветных металлов, гальваностоках и т.п.

*Работа выполнена при финансовой поддержке фонда ГКН при Министерстве образования и науки РА, грант 13- 2F046.*

### Литература

1. Мартиросян М.В., Джорухян Р.Б., Мазманиян В.А. Поведение нерастворимых анодов, полученных на основе вторичного свинца, при электроэкстракции меди из сернокислого раствора // Цветные металлы. - 2011. - № 12. - С.35-38.

2. **Мартirosян М.В., Арстамян Ж.М., Аракелян А.О., Агбалиян А.С.** Утилизация серной кислоты из отработанных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей // Изв. НАН РА и НПУА. Сер. ТН. - 2015. - Т.68, N 1. - С.11-19.
3. **Металлургическая переработка вторичного свинцового сырья / А.В. Тарасов, А.Д. Бессер, В.И. Мальцев** и др. - М.: Гинцветмет, 2005. - 224 с.
4. Հայաստան. - Երևան: Հայաստան, 1969. - 68 էջ:
5. **Блюм И.А.** Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей.- М.: Наука, 1970. - 219 с.
6. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. - М.: Госхимиздат, 1962.- 288 с.
7. **Շարապետյան Թ., Առստամյան Ժ.** Կապարի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումը թափոնային շարքի ներկանյութ մեթիլենային կապույտով արտադրական թափոնաչրերում // ՈՒԳԸ կոնֆերանս, նվիրված ԵՊՀ 90 ամյակին: Թեզիսներ. - Երևան, 2009. - էջ 6:
8. **Арстамян Ж.М.** Экстракционно-абсорбциометрическое определение железа (III) бриллиантовым зеленым // Ученые записки ЕГУ. - 1982. - № 1. - С.115-118.
9. **Арстамян Ж.М., Мангасарян С.Г.** Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди кристаллическим фиолетовым в природных и сточных водах // Химический журнал Армении. - 2006. - Т.59, № 2. - С.48-52.
10. **Арстамян Ж.М.** О химизме экстракции сурьмы основными красителями // Молодой научный работник / ЕГУ. - 1975. - № 2 (22). - С.110-115.
11. **Ушакова Н.Н., Николаева Е.Р., Моросанова С.А.** Пособие по аналитической химии. - М.: МГУ, 1978. - С. 210-215.

*Поступила в редакцию 29.10.2015.  
Принята к опубликованию 22.04.2016.*

## **ԲԱՆԵՑՐԱԾ ԿԱՊԱՐԱՅԻՆ ԱԿՈՒՄՈՒԼՅԱՏՈՐՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ՎՆԱՍԱԶԵՐԾՈՒՄԸ**

**Մ.Վ. Մարտիրոսյան, Ժ.Մ. Առստամյան, Ա.Վ. Ամյան, Ա.Ս. Աղբալյան**

Առաջարկվում է մի շարք ծանր իոններից թափոնաչրերի վնասագերծման քիմիական եղանակ՝ բանեցրած կապարային ակումուլատորների էլեկտրոլիտի (թույլ ձծմբաթթվային լուծույթի) օրինակով: Կատարված է բանեցրած ակումուլատորների էլեկտրոլիտի վնասագերծումից հետո թափոնաչրերում Pb(II), Fe(III), Cu(II), Sb(V) և Sn (II)-ի որոշման անալիտիկ վերահսկում: Հաստատված է, որ թափոնաչրերում այդ մետաղների որոշման համար նպատակահարմար է կիրառել լուծահանա-աբսորբաչափական մեթոդը՝ հիմնային ներկանյութերի կիրառմամբ, ինչը թույլ է տալիս հսկել տարրերի հետքային քանակությունները սահմանային թույլատրելի կոնցենտրացիաների մակարդակով: Նկարագրված է բանեցված էլեկտրոլիտների մաքրելուց հետո թափոնաչրերում կապարի, երկաթի, պղնձի, ծարիրի և անագի քանակների անալիտիկ վերահսկման ընթացքը, ինչպես նաև՝ հաշվարկման բանաձևերը: Մշակված մեթոդները կարելի է հաջողությամբ կիրառել գործարանային լաբորատորիաներում մետալուրգիական, քիմիական և այլ

արտադրությունների թափոնաջրերում վերը նկարագրված մետաղական խառնուկների միկրոգրամային քանակների որոշման համար:

**Առանցքային բառեր.** վնասագերծում, էլեկտրոլիտ, թափոնաջուր, անալիտիկ վերահսկում, լուծահանա-աբսորբաչափական մեթոդ, հիմնային ներկանյութեր, մետաղական խառնուկներ, կապարային կուտակիչ:

## **A METHOD FOR STERILIZATION OF THE ELECTROLYTE OF THE EXHAUST LEAD ACCUMULATORS**

**M.V. Martirosyan, Z.M. Arstamyán, A.V. Amyan, A.S. Aghbalyan**

A chemical method for rendering harmless of industrial wastewaters from ions of a number of heavy metals on the example of electrolytes (weak sulphuric acid solution) of exhaust lead accumulators is proposed. An analytical control for determining the Pb (II), Fe (III), Cu (II), Sb (V) and Sn (II) in industrial wastewaters was carried out after rendering harmless of the exhaust electrolytes. It is established that for determining these metals in wastewaters, it is expedient to use the extraction-absorbiometric method by applying basic dyes, which allows to determine the trace quantities of the controlled elements at the breaking level of concentration. The analytical control process is described, the optimal conditions of formation and extraction of the ion association are determined, as well as calculation formulas of lead, iron, copper, tin, antimony in wastewaters after the clean-up of the exhaust electrolytes are introduced. The developed methods can be successfully applied in factory laboratories to determine the microamounts of metallic impurities described above in the wastewaters of the metallurgical, chemical and other industries.

**Keywords:** rendering harmless, electrolyte, wastewaters, analytical control, extraction-absorbiometric method, basic dyes, metal impurities, lead accumulators.