دراسة الشروط اللازمة لاسترجاع الرصاص من البطاريات المستهلكة (المدخرة الرصاصية) بالطريقة الرطبة

د. نزار عبد القادر غنام *
مضر عدنان حيدر **

(تاريخ الإيداع 1 / 3 / 2020. قُبِل للنشر في 28 / 6 /2020)

□ ملخّص □

اهتم هذا البحث بدراسة استرجاع الرصاص من بطاريات المدخرة الرصاصية السائلة المستهلكة بطريقة التعدين الرطب عبر الترسيب بشكل كبريتيدات اعتماداً على قيم Ksp لمركبات العناصر المدروسة.

تمت عمليات الفك والتقطيع بواسطة المنشار الكهربائي ومن ثم فصلت المكونات كل على حدى ودرس استرجاع الرصاص من مركباته داخل البطاريات وهي ($Pb - PbO_2 - PbSO_4$) ، و استرجع معدن الرصاص الموجود في الأقطاب والشبكات والجسور الناقلة باستخدام حمض الآزوت (HNO_3 (2N ، واستكملت العملية بحمض السيتريك لرفع المردود ومن ثم رسب باستخدام محلول كبريتيد الأمونيوم لنحصل على PbS ، بعدها عولجت بقية مركبات الرصاص بـ استخدام حمض السيتريك فقط ، وبعد تمام الانحلال تم الترسيب أيضاً بإضافة محلول كبريتيد الأمونيوم للحصول على الراسب PbS.

تتمتع هذه الدراسة بأهمية بيئية بالتخلص من مخلفات البطاريات واقتصادية بالحصول على عنصر الرصاص إضافة للبلاستيك كناتج ثانوي.

الكلمات المفتاحية: استرجاع العناصر المعدنية – المدخرة الرصاصية السائلة– التعدين الرطب – التعدين الجاف.

* أستاذ مساعد – قسم الكيمياء– كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية–سورية
** طالب ماجستير – الكيمياء اللاعضوية– كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية- سورية

Study Of Needed Conditions To Recover The Metal Elements From Spent Lead-Acid Batteries By Hydromettalurgical Method

Dr. Nezar Gannam [*]
Modar Haidar [**]

(Received 1 / 3 / 2020. Accepted 28 / 6 /2020)

□ ABSTRACT □

In this research, we study the operation of recovering Pb from spent Lead-Acid Batteries. The operation is done with Hydrometallurgy by deposition in the form of Sulphides depending on the values of Ksp of the studied elements components.
the dismantling and cutting operations were done by electrical saw, then separate the components. The study of recovery Lead from its compounds in the batteries which are (Pb-PbO-PbO_2-$PbSO_4$) is done by using HNO_3 (2N) we recovered Lead in the poles, the nets and the grids، Then to increase the output we used pure Citric Acid and treated the lead components with Ammonium sulphide so Lead Sulfide (PbS) is precipitate. After that operations to treat the remaining lead compounds were done by using only pure Citric Acid.
After complete dissolution, the operation of precipitate was done also with Ammonium sulphide and we had the Lead Sulfide (PbS) as a final product.
This study has an environmental importance of disposing of battery wastes and economical by obtaining lead element in addition to plastic as a by-product.

Key Words: recover metal elements –spent Lead Acid batteries –Hydrometallurgy – Pyrometallurgy.

[*] **Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science - Tishreen University - Lattakia**
[**] **Postgraduate student , Inorganic Chemistry, Faculty of Science - Tishreen University - Lattakia**

مقدمة:

نتيجة للتطور العلمي والتكنولوجي المتزايد يوماً عن يوم ، وازدياد عدد الأجهزة الإلكترونية، فقد ازداد بشكل متزامن عدد البطاريات المغذية لهذه الأجهزة وكمثال على استهلاك بطاريات الرصاص في الصين بلغ عدد الدراجات الكهربائية التي تستخدم بطاريات الرصاص كمصدر طاقة 250 مليون دراجة عام 2017 [1,2]

ومن المعروف أن هذه البطاريات ذات عمر محدد نسبيا حسب النوع والاستخدام، وعليه فإنها ستتلف بعد فترة معينة وتتحول إلى مخلفات صلبة، وبسبب استخدام الأجهزة الإلكترونية المتنوعة آنفة الذكر فإن أعداد البطاريات التالفة يزداد يوماً عن يوم وقد قدر هذا العدد في الصين بـ 19.5 مليون طن خلال الخمسة عقود الماضية، ومن الجدير ذكره أن هذه البطاريات التالفة تحتوي على الرصاص كعنصر أساسي إضافةً لأنواع عدة من العناصر المعدنية وذلك حسب نوع البطارية وحسب الشركة المصنعة[2,3,4,5] .

سيؤدي التعامل مع هذه البطاريات كمخلفات عادية متراكمة في الطبيعة دون معالجة لتضرر النظام البيئي إضافةً للمملكة الحيوانية والنباتية ، وعليه فإنها تسبب ضرراً مباشراً للإنسان، وفي حال تم استرجاع هذه العناصر المعدنية فإن ذلك سيخفف الأثر البيئي الضار من ناحية التخلص من هذه المخلفات وتخفيف الانبعاثات السامة والملوثات الضارة أثناء عمليات الاستخراج والتصنيع ،وأيضاً ستشكل هذه العناصر مورداً اقتصادياً هاماً كونها تستحصل من خاماتٍ طبيعية تستنزف باستمرار وهي موارد غير متجددة وأيضاً تؤدي لوفرة في كلف الانتاج ذلك لأن كلفة استرجاعها أقل من كلفة استخراجها من خاماتها الطبيعية ، كمثال على ذلك فإن إعادة تدوير بطارية الرصاص تتطلب % 40 – 35 من الطاقة اللازمة للاستخراج والتصنيع من الخام أي أن قيمة التوفير تبلغ 65 – 60% [2,6,7]

وقد لوحظ في السنوات الأخيرة تزايد الاهتمام العالمي بعمليات إعادة تدوير البطاريات بمختلف أنواعها مثلاً في البرازيل التي تعد الاكثر تقدماً عالمياً في إعادة التدوير لا يوجد صناعة تكرير الخامات الأولية إنما كل الإنتاج يعتمد على إعادة تدوير بطاريات السيارات وأنظمة الاتصالات والأجهزة الصناعية.

في البرازيل في عام 2010 تم إعادة تدوير 115 الف طن من بطاريات الرصاص بما يعادل نسبة 90 % من البطاريات الموجودة الجديدة المنتجة في نفس السنة، كمثال تعد شركة Acumuladores moura رائدة في إعادة التدوير حيث تنتج سنويا 7 مليون بطارية باستخدام الرصاص المعاد تدويره وتقوم أيضاً بإعادة تدوير البلاستيك الموجود في البطاريات التالفة لاستخدامه مرة اخرى في عزل وتغليف البطاريات الجديدة. [8]

ومن هنا جاءت أهمية وهدف هذا البحث نحو عملية استرجاع العناصر المعدنية من البطاريات التالفة المتنوعة.

طرائق استحصال المعادن من البطاريات التالفة:

طريقة التعدين الحراري Pyrometallurgical:

وهي طريقة تستخدم في استخراج المعادن من خاماتها باستخدام المعالجة الحرارية وهي توظف المعالجة الحرارية لإحداث التحولات الفيزيائية والكيميائية في المواد لتمكين استخلاص المعادن القيمة منها وتتضمن عمليات صهر، تحميص ،تحويل وتكرير [9]

طريقة التعدين الرطب Hydrometallurgical:

وهي طريقة تستخدم في استخراج المعادن من خاماتها باستخدام المعالجة بالحموض والأسس وتشمل التفاعلات الكيميائية الحاصلة في هذه المحاليل لاسترداد المعادن عبر عمليات الاذابة والاستخلاص والترسيب [9]

هدف البحث: تركزت أهداف البحث في نقاط عدة رئيسية هي كالآتي:

1- استرجاع العناصر المعدنية من المدخرات الرصاصية بنوعيها السائلة والجامدة بترسيبها بشكل كبريتيدات.

2- استخدام الطريقة الرطبة لاسترجاع العناصر المعدنية حيث تتميز عن الطريقة الجافة بأنها أقل تكلفةً وغير ضارة.

3- الاستفادة من العناصر المسترجعة اقتصادياً.

4- التخلص من البطاريات المستهلكة التي تؤثر سلباً على البيئة.

العمل التجريبي:

المواد الكيمائية والأجهزة المستخدمة في البحث: استخدمت المواد الكيميائية المبينة في الجدول (1)

الجدول (1) يعرض المواد الكيميائية المستخدمة في العمل

الاسم العلمي	الاسم بالإنكليزية	الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي	الكثافة	النقاوة	الشركة
حمض كلور الماء	Hydrochloric acid	HCL	36.46	1.19 gr/cm^3	37 %	POCH
حمض السيتريك	Citric acid ,monohydrate ,pure	$C_6H_8O_7.H_2O$	210.14	-	99 %	HIMEDIA
محلول كبريتيد الأمونيوم	Ammonium poly sulphide solution	$(NH_4)_2S$	68.094	-	20 %	BDH
حمض الآزوت	Nitric acid	HNO_3	63.01	1.395 gr/ml	65 %	Panerac

كما استخدمت الأدوات الآتية:

1- ميزان الكتروني حساس ماركة Santorus

2- سخان ومحرك مغناطيسي ماركة Yellow line

3- منشار كهربائي ماركة Makita

4- جرن بورسلان، هاون وقطاعة عادية

الاعتيان:

تحوي البطاريات مواد كيميائية تؤمن عبر التفاعلات الكيميائية الحاصلة ضمنها طاقةً كهربائية باستطاعات مختلفة تبعاً لنوع واستدامة التفاعلات الكيميائية الحاصلة والمواد الكيميائية الداخلة ضمناً.

بطارية المدخرة الرصاصية السائلة (LAB): هي بطارية مستخدمة بشكل واسع تكون مؤلفة من أعداد زوجية من الخلايا المنفصلة عن بعضها البعض والتي تحوي ألواحاً متتالية من الرصاص وأوكسيد الرصاص مغطسةً في الكتروليت ناقل للتيار مكوّن من ماء مقطر وحمض الكبريت بنسبة محددة، حيث يكون الرصاص موجوداً في الألواح ضمن المحفظة البلاستيكية بينما يتواجد أوكسيد الرصاص بشكل مربعات سوداء على ألواح محاطة بغشاء ورقي نفوذ، يربط بين الخلايا عدد من الجسور الناقلة تتصل بعد ذلك بالأقطاب الموصلة للتيار الناتج، وهي بطاريات قابلة للشحن ذات عمر طويل مقارنة بباقي الأنواع، تنتج التيار الكهربائي من خلال تفاعلات الأكسدة إرجاع الحاصلة بين ألواح

الرصاص وأوكسيد الرصاص، وبعد فترة معينة يتحول الرصاص وأوكسيد الرصاص إلى كبريتات الرصاص المترسبة و بمرور الوقت تضعف القدرة الكهربائية للبطارية .[5,10]

تحدث التفاعلات التالية ضمن البطارية[5]:

1- تفاعلات الشحن: $2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + Pb + H_2SO_4$

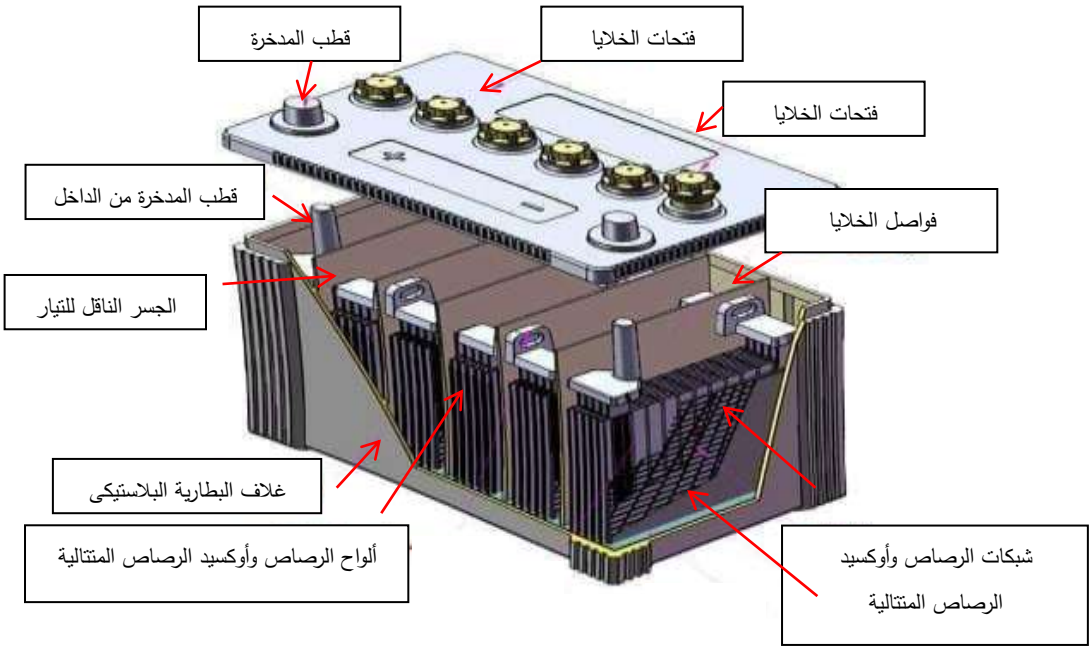
2- تفاعلات التفريغ: $PbO_2 + Pb + H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$

جمعت بطاريات متعددة الأصناف لتنفيذ الدراسة، حيث تم الحصول عليها من مكب النفايات قرب المنطقة الصناعية ومن مخلفات المنازل، وبعضها تم شراؤها جديداً وتمت عملية اتلافها عبر تفريغها من الكهرباء باستخدام مصباح كهربائي عالي الاستطاعة بشكل متكرر حتى تمام التفريغ والتلف ، وبالتالي نحصل على بطارية تالفة ويبين الجدول (2) نوع البطاريات التي استخدمت في الدراسة العملية وحالتها الطبيعية وماركتها وبلد الصنع.

الجدول (2) نوع البطاريات التي استخدمت في الدراسة العملية وحالتها الطبيعية وماركتها وبلد الصنع

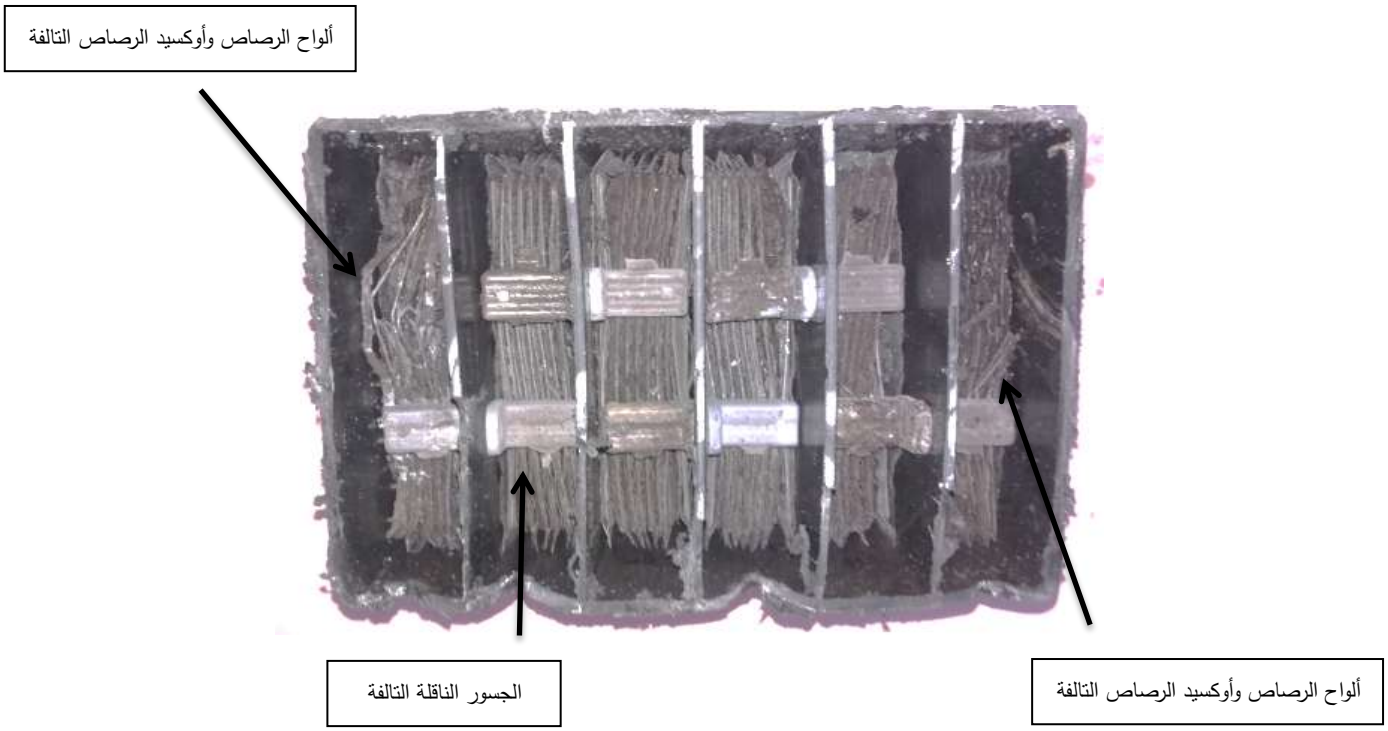
نوع البطارية	الحالة	الماركة	بلد التصنيع	العدد
LAB	سائلة	HOPE	S.KOREA	2
LAB	سائلة	NASSER	OMAN	2

ويعرض الشكل (1) شرحاً تفصيلياً عن هيكل وبنية بطارية المدخرة الرصاصية



الشكل(1) بنية بطارية المدخرة الرصاصية

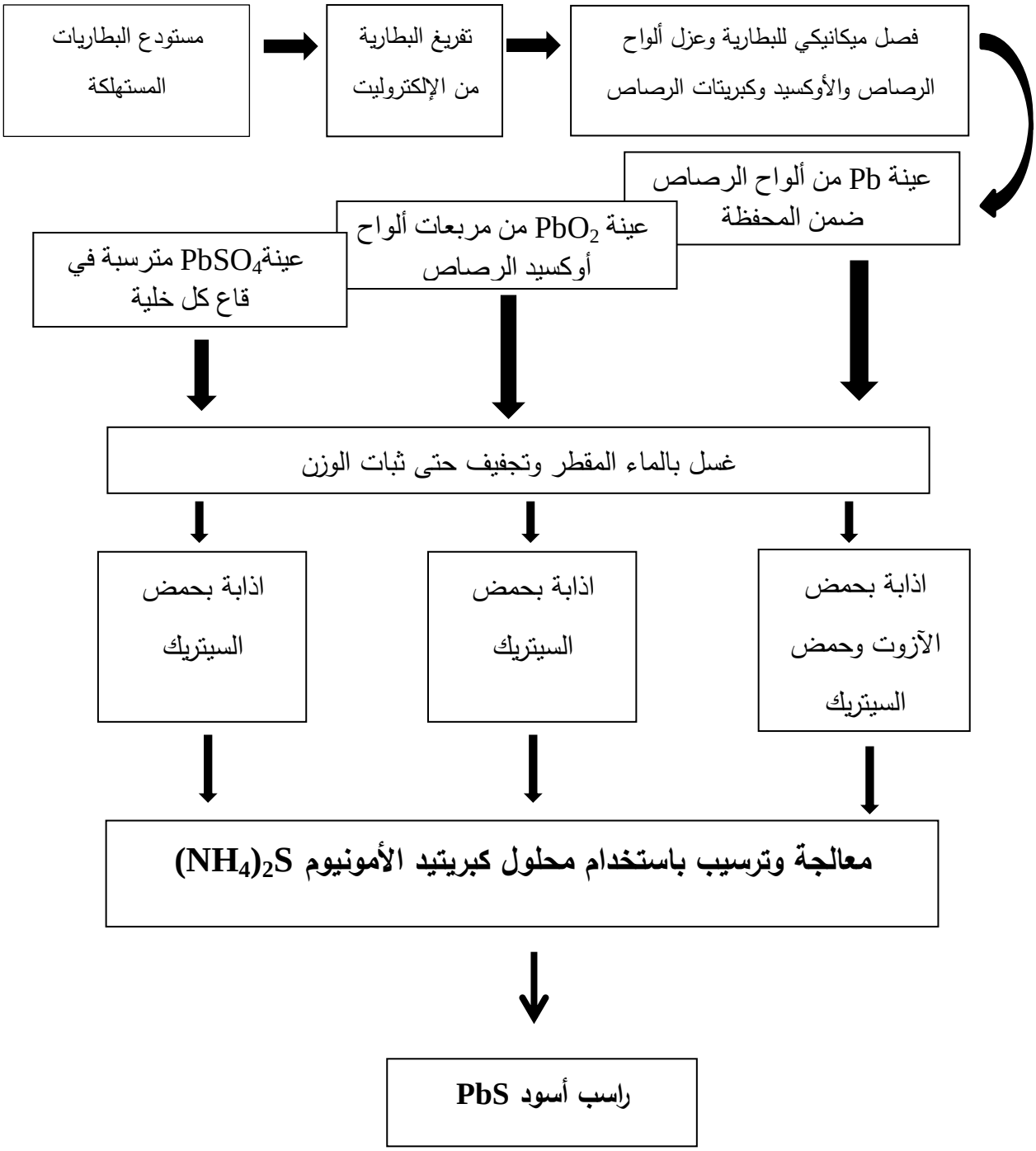
تتعرض البطارية بنتيجة التفاعلات الحاصلة ضمنها الناتجة عن عمليات الشحن والتفريغ لتلف ألواح الرصاص وأوكسيد الرصاص وكذلك الجسور الناقلة والأقطاب، كما في الشكل (2) الذي يبين مقطع داخلي للبطارية يوضح تلف الأجزاء الداخلية لبطارية المدخرة الرصاصية السائلة



الشكل (2) مقطع داخلي لبطارية المدخرة الرصاصية التالفة

يوضح الشكل (2) الخلايا الرصاصية بمكوناتها من ألواح الرصاص وأكسيد الرصاص إضافةً للجسور الناقلة للتيار والأقطاب ضمن البطارية التي تعرضت للتلف وبالتالي سوف تفقد القدرة على تخزين ونقل الطاقة الكهربائية ومن هنا اهتم البحث باسترجاع الرصاص من هذه البطاريات من ألواح الرصاص وأوكسيد الرصاص إضافة لكبريتات الرصاص المترسبة في قعر كل خلية وفق المخطط الآتي الذي يصف عملية فك وتقطيع وتجهيز العينات للدراسة التجريبية

مخطط فصل مكونات البطارية المستهلكة من النوع المدخرة الرصاصية:



ثم تمت عملية فصل مكونات البطاريات واسترجاع العناصر المعدنية على النحو الآتي:

I- التفريغ اليدوي والفك الميكانيكي:

وزنت البطارية ثم فرغت من الإلكتروليت وأعيد وزنها لحساب وزن محلول الإلكتروليت المكون من حمض الكبريت والماء المقطر، ثم قصت البطارية بالمنشار الكهربائي حيث عزلت كل خلية عن الأخرى يدوياً وفصلت شرائح الرصاص عن شرائح أوكسيد الرصاص، ونفذت عدة طرائق للاسترجاع منها بحمض الآزوت فقط أو بحمض السيتريك فقط وبعضها مشتركة بحمض الآزوت وحمض السيتريك حسب المكون المستهدف من مكونات البطارية الثلاثة (الرصاص – أوكسيد الرصاص – كبريتات الرصاص) وبعد انتهاء اختيار العينات نتج البلاستيك بكافة أجزائه في البطارية كناتج ثانوي للتفاعل للاستفادة منه في العمليات الصناعية.

II- استرجاع الرصاص من ألواح الرصاص:

استخدم حمض الآزوت (HNO_3 (2M بعمليات الاسترجاع، ثم عولج الجزء غير المتفاعل بحمض السيتريك النقي وذلك بعد ضبط وتحديد الشروط المثلى للاسترجاع من: درجة حرارة، سرعة التحريك، زمن التماس، نسبة المزج سائل: صلب، pH الوسط ، أضيف محلول كبريتيد الأمونيوم ($(NH_4)_2S$) للرشاحتين فتم الحصول على راسب أسود من المركب المطلوب PbS.

III- استرجاع الرصاص من ألواح أوكسيد الرصاص:

تمت عمليات الاسترجاع باستخدام حمض السيتريك النقي فقط على مراحل عدة بعد ضبط وتحديد الشروط المثلى للاسترجاع من: درجة حرارة، سرعة تحريك، زمن التماس، نسبة المزج سائل: صلب، pH الوسط وبإضافة محلول كبريتيد الأمونيوم ($(NH_4)_2S$) للرشاحة فنتج راسب أسود من المركب المطلوب PbS.

IV- استرجاع الرصاص من كبريتات الرصاص المترسبة:

استرجع الرصاص من كبريتات الرصاص المترسبة في قاع البطارية، الناتجة عن تفاعلات الأكسدة إرجاع الحاصلة ضمن البطارية إذ تكون على شكل عجينة طرية سوداء لا تنتقل عبر الخلايا بحكم وجود الفواصل البلاستيكية ، أخذت عينة كبريتات وأجريت عليها عمليات المعالجة باستخدام حمض السيتريك النقي فقط وبعد ضبط وتحديد الشروط المثلى للاسترجاع من: درجة حرارة، سرعة تحريك، زمن التماس، نسبة المزج سائل: صلب، pH الوسط ورشحت وأضيف للرشاحة محلول كبريتيد الأمونيوم ($(NH_4)_2S$) فيترسب PbS كراسب أسود.

العمل التجريبي:

درس استرجاع الرصاص من المدخرة الرصاصية بطريقتين:

1- باستخدام حمض الازوت 2M وحمض السيتريك

2- باستخدام حمض السيتريك النقي

وبعد أن أجريت عدة تجارب وطبقت شروط عدة لاسترجاع الرصاص قمنا بضبط وتحديد الشروط المثلى للاسترجاع وفق الشرح الآتي :

الطريقة الأولى (الاسترجاع بحمض الآزوت وحمض السيتريك):

1- استرجاع الرصاص من ألواح أوكسيد الرصاص:

أخذت عينة gr 1 من أوكسيد الرصاص الموجود بشكل مربعات سوداء على الشبكة في الشرائح خارج المحفظة البلاستيكية ،وغسلت جيدا بالماء المقطر ثم جففت حتى ثبات الوزن ، ثم أجريت تجربة الاسترجاع عبر الاذابة في

حمض الآزوت HNO_3 (2M) مع تحديد وضبط شروط التفاعل، وبعد الترشيح تم الترسيب باستخدام كبريتيد الأمونيوم ، فحصلنا على راسب أسود من كبريتيد الرصاص PbS وهو المركب المطلوب ، يوضح الجدول (3) نسب وشروط استرجاع عينة من أوكسيد الرصاص PbO_2

الجدول (3) نسب وشروط استرجاع عينة من أوكسيد الرصاص PbO_2

المذيب	زمن التماس min	درجة الحرارة °C	pH	النسبة سائل: صلب	سرعة التحريك rpm	كمية الرصاص المسترجعة	النسبة %
HNO_3 2M	90	25	1	1gr:100ml	700	**0.350**	40.2

تم استرجاع كمية تساوي 0.35 gr من أصل 0.87 gr وهو وزن الرصاص الحر ضمن العينة وبقية الوزن هو الأوكسجين، و بلغت نسبة استرجاع الرصاص من أوكسيد الرصاص PbO_2 بواسطة حمض الآزوت 40.2% ، وبمتابعة الاسترجاع بحمض السيتريك لدراسة إمكانية استرجاع كامل الكمية نظراً لبقاء كمية أوكسيد رصاص غير مسترجعة ، فتم استكمال الدراسة على الكمية المتبقية من العينة الأولى البالغة 0.52 gr بمعالجتها بحمض السيتريك على ثلاث مراحل مع ضبط شروط العمل،حيث تم بنجاح استرجاع الكمية المتبقية من أوكسيد الرصاص بعد الترشيح والترسيب بمحلول كبريتيد الأمونيوم على شكل راسب أسود من كبريتيد الرصاص PbS ، يبين الجدول (4) شروط ونسب استرجاع عينة أوكسيد الرصاص بحمض السيتريك

الجدول (4) شروط ونسب استرجاع عينة أوكسيد الرصاص بحمض السيتريك

الشروط والنسب	الاسترجاع الأول	الاسترجاع الثاني	الاسترجاع الثالث
حمض السيتريك gr	4	4	4
زمن التماس min	60	60	60
درجة الحرارة °C	25	25	25
pH	3	2	1
ماء مقطر ml	100	100	100
سرعة التحريك rpm	700	700	700
كمية PbS المسترجعة gr	0.288	0.174	0.116
كمية الرصاص المسترجعة gr	0.25	0.151	0.101
النسبة %	28.73	17.35	11.60

لوحظ تغير في قيم pH وذلك بسبب تناقص كمية الرصاص تباعاً أثناء الاسترجاع وبالتالي زيادة كمية حمض السيتريك في العينة المدروسة وبلغت الكتلة الكلية من الرصاص المسترجع من عينة gr 1 من أوكسيد الرصاص PbO_2 قيمة تساوي الى0.852 gr = (0.35 + 0.250+0.151+0.101) وهي تمثل مجموع الكمية المسترجعة من الطريقتين السابقتين وهي تعادل نسبة مئوية% 97.88

2- استرجاع الرصاص من ألواح الرصاص:

أخذت عينة وزنها 1gr من شريحة الرصاص ضمن المحفظة البلاستيكية وغسلت بالماء المقطر ثم جففت حتى ثبات الوزن ، تمت المعالجة بحمض الآزوت HNO_3 (2M) مع ضبط الشروط المستخدمة في العمل وبعد الترشيح تم الترسيب باستخدام محلول كبريتيد الأمونيوم للحصول على PbS واجراء الحسابات فتم تنظيم النتائج في الجدول الآتي:

الجدول (5) نسب وشروط استرجاع عينة من الرصاص

المذيب	زمن التماس min	درجة الحرارة °C	pH	النسبة سائل: صلب	سرعة التحريك rpm	كمية الرصاص المسترجعة gr	النسبة %
HNO_3 (2M)	90	25	1	1gr: 100 ml	700	0.70	70

عند انتهاء الترشيح لوحظ أن كمية من العينة تساوي 0.3 gr لم تسترجع فعولجت بحمض السيتريك وفق الشروط والنسب المحددة التي يبينها الجدول (6) الذي يعرض شروط ونسب استرجاع الرصاص من عينة ألواح الرصاص بحمض السيتريك

الجدول (6) شروط ونسب استرجاع عينة الرصاص بحمض السيتريك

الشروط والنسب	الاسترجاع الأول	الاسترجاع الثاني	الاسترجاع الثالث
حمض السيتريك gr	5	5	4
زمن التماس min	60	60	60
درجة الحرارة °C	25	25	25
pH	3	2	1
ماء مقطر ml	100	100	100
سرعة التحريك rpm	700	700	700
كمية PbS المسترجعة gr	0.15	0.092	0.057
كمية الرصاص المسترجعة gr	0.13	0.08	0.05
النسبة %	13	8	5

تم استرجاع وزن من الرصاص بلغ (0.7 + 0.13 + 0.08 +0.05) = 0.96 gr ومنه فإن النسبة المئوية الكلية المسترجعة للرصاص تساوي 96 %

الطريقة الثانية (الاسترجاع بحمض السيتريك فقط):

1- استرجاع الرصاص من ألواح أوكسيد الرصاص:

درست إمكانية استرجاع الرصاص من ألواح أوكسيد الرصاص – الموجودة بشكل مربعات سوداء صغيرة ضمن شبكة، وتكون محاطة بالأغشية الورقية النفوذة – مع حمض السيتريك النقي فقط، إذ أخذت عينة قدرها 1gr وغسلت بالماء المقطر ثم جففت حتى ثبات الوزن، بعد ذلك تمت تجربة الاسترجاع عبر عدة مراحل مع ضبط الشروط المطبقة أثناء التفاعل بعد ذلك تم الترسيب باستخدام محلول كبريتيد الأمونيوم للحصول على المركب المطلوب وهو كبريتيد الرصاص PbS، ، وأجريت الحسابات اللازمة ودونت في الجدول (7) الذي يبين شروط ونسب استرجاع الرصاص من ألواح أوكسيد الرصاص بحمض السيتريك.

الجدول (7) يبين شروط ونسب استرجاع عينة أوكسيد الرصاص بحمض السيتريك

الشروط والنسب	الاسترجاع الأول	الاسترجاع الثاني	الاسترجاع الثالث	الاسترجاع الرابع	الاسترجاع الخامس
وزن حمض السيتريك gr	3	3	3	3	3
ماء مقطر ml	100	100	100	100	100
درجة الحرارةC°	25	25	25	25	25
زمن التماسmin	60	60	60	60	60
pH	1	1	1	1	1
كمية PbS المسترجعة gr	0.323	0.242	0.202	0.115	0.100
كمية Pb المسترجعة gr	0.280	0.210	0.175	0.100	0.087
النسبة المئوية %	32.19	24.14	20.12	11.50	10

استرجع الرصاص على خمس مراحل لضمان أعلى نسبة استرجاع وبلغت كمية الرصاص المسترجع بحمض السيتريك وزنا قدره 0.852 gr من أصل 0.87 gr وهو وزن الرصاص الحر الموجود في 1gr عينة أوكسيد رصاص وتكون النسبة المسترجعة من الرصاص من عينة أوكسيد الرصاص PbO_2 بواسطة حمض السيتريك 97.95 %

2- استرجاع الرصاص من كبريتات الرصاص المترسبة $PbSO_4$:

استرجع الرصاص من كبريتات الرصاص المترسبة في قاع البطارية والتي تتشكل بسبب تفاعلات الأكسدة ارجاع الحاصلة ضمن البطارية ومن ثم تترسب على شكل عجينة طرية سوداء لا تنتقل من خلية لأخرى بحكم وجود الفواصل البلاستيكية وفق المعادلات التالية [10,11]:

$$Pb + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$
$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

$$Pb + SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow PbSO_4$$

إذ أخذت عينة كبريتات وزنها gr 1 ، ثم غسلت بالماء المقطر بشكل جيد وجففت حتى ثبات الوزن ، ثم أجريت عمليات المعالجة والاسترجاع باستخدام حمض السيتريك عبر عدة مراحل مع ضبط الشروط المطبقة أثناء التفاعل، ثم استكمل العمل بالترشيح والترسيب بإضافة محلول كبريتيد الأمونيوم للحصول على الناتج النهائي كبريتيد الرصاص PbS ، يوضح الجدول (8) شروط ونسب استرجاع عينة كبريتات الرصاص بحمض السيتريك فقط

الجدول (8) شروط ونسب استرجاع عينة كبريتات الرصاص بحمض السيتريك فقط

الشروط والنسب	الاسترجاع الأول	الاسترجاع الثاني	الاسترجاع الثالث
كمية السيتريك gr	3	3	3
درجة الحرارة °C	25	25	25
سرعة التحريك rpm	600	600	600
ماء مقطر ml	100	100	100
زمن التماس min	90	90	90
pH	3	2	1
الكمية PbS المسترجعة	0.406	0.242	0.132
كمية الرصاص المسترجعة	0.352	0.210	0.115
النسبة المئوية	51.46	30.72	16.82

تم استرجاع كمية من الرصاص بلغت gr 0.677 من أصل gr 0.683 من الرصاص الحر الموجود في العينة وبالحساب فقد بلغت النسبة المئوية الكلية للاسترجاع 99 %

مقارنة النتائج التجريبية والمرجعية:

يعرض الجدول (9) مقارنة بين نسب الاسترجاع في الدراسة التجريبية ومثيلتها في الدراسات المرجعية

الجدول (9) مقارنة نسب الاسترجاع في الدراسة التجريبية ومثيلتها في الدراسات المرجعية

نتائج الدراسة التجريبية	نتائج الدراسات المرجعية
استرجع Pb من بطارية المدخرة الرصاصية السائلة (LAB) بنسبة بلغت 96- 99 %	استرجع Pb من بطارية المدخرة الرصاصية السائلة (LAB) في المرجع [3] بنسبة بلغت 90%

الخلاصة:

اعتمدت الدراسة على ترسيب عنصر الرصاص على شكل كبريتيد الرصاص بناءً على قيم Ksp لكبريتيد الرصاص PbS والذي تبلغ قيمته $7x10^{-28}$، تساعد هذه القيمة على الترسيب الجيد لأيونات الرصاص بصيغة كبريتيد الرصاص. [12]

يذكر أيضاً أن أهمية الدراسة التجريبية تكمن في وفرة التكاليف من جهة ومن جهة أخرى استرجاع الرصاص بنسب عالية من كافة أشكاله في البطارية وبالتالي تحقيق أهداف البحث الاقتصادية والبيئية.

بعض استخدامات كبريتيد الرصاص PbS المسترجع: [13,14]

1- لدى أجهزة وتطبيقات أنصاف النواقل
2- حساسات لغاز الأمونيا في الصناعة
3- لتطبيقات الليزر وأجهزة تقنية LED
4- تطبيقات التضخيم البصري والمحددات
5- لامتصاص الطاقة في خلايا الطاقة الشمسية

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1- تم استرجاع الرصاص من شرائح الرصاص ، وأوكسيد الرصاص وكبريتات الرصاص المترسبة من بطارية المدخرة الرصاصية السائلة (LAB) التالفة بنسبة بلغت % 96-99.

2- تم استرجاع البلاستيك من بطارية المدخرة الرصاصية السائلة (LAB) التالفة كناتج ثانوي لعمليات الفك والتقطيع بدون نسبة ضياع.

3- تفوقت الدراسة التجريبية بسبب الاعتماد على الطريقة الرطبة لترسيب الرصاص على شكل كبريتيد اعتماداً على قيم Ksp لكبريتيد الرصاص.

التوصيات:

1- استخدام الطريقة الرطبة لاسترجاع العناصر المعدنية الموجودة في بطاريات المدخرة الرصاصية الهلامية (Lead Gel batteries)

2- استخدام الطريقة الرطبة لاسترجاع العناصر المعدنية الموجودة في بطاريات أيونات الليثيوم (Li – Ion Batteries)

References :

[1] YANHU, H. and et al.*"Enhancing the Performance of Motive Power Lead-Acid Batteries by High Surface Area Carbon Black Additives"*.applied sciences,China.2019,186, pp. 1-13.

[2] VANDENBERG, S. "*RECYCLING USED LEAD ACID BATTERIES",* Practical Action,England.2009,pp. 1-7.

[3] YOHEESWARAN, E; GOVINDARADJANE, S; SUNDARARAJAN, T. "*Recovery of Lead Metal from Lead Acid Battery by Hydrometallurgical Method"*.International Journal of Engineering Science and Innovative Technology,China.2008,2,pp. 1-3.

[4] DONGSHENG, H; and et al. "*PbSO4 Leaching in Citric Acid/Sodium Citrate Solution and Subsequent Yielding Lead Citrate via Controlled Crystallization"*minerals,China.2017,7,pp.1-10.

[5] VEST, H. "*Fundamentals of the Recycling of Lead-Acid Batteries*" ,info gate,Germany. pp. 1-9.

[6] KURSUNOGLU, S; KAYA, M. "*Recovery of Manganese from Spent Batteries Using Activated Carbon Powder as Reductant in Sulfuric Acid Solution",*asian journal of chemistry,Turkey.2013,25, pp. 1975-1980.

[7] ABLATIF, W; ANJUM, A; AHMAD, U. "*Lead toxicity: a review",* Interdisciplinary Toxicology,India.2015,8,pp. 55-64.

[8] PAULO, B; and et al. "*lead recovery from metallurgical slag by flotation",* procemin,Brazil.2012, pp. 220-228.

[9] MAJHARUL, H. KH; KURNY, A. S. "*Recovery of Zinc from the Spent Zinc-Carbon Dry Cell Batteries Through Pyrometallurgical Route",* Journal of Metals, Materials and Minerals,Bangladesh.2012,21, pp. 41-45.

[10] QIANYU, Z. *"the current status on the recycling of lead acid batteries in china",*international journal of electrochemical science,China.2013,8,pp. 6457-6466.

[11] CAIBIN, W. *"Spent Lead-Acid Batteries Crushing Mechanical Properties and Impact Crushing Effect),* International Journal of Materials Science and Applications,China.2018,4,pp. 153-160.

[12] A.SKOOG, D; DONALD, M. W. *"fundamentals of analyctical chemistry",* holt rinehart winston .third edition.

[13] GHOLAMREZA, N. "*room temperature synthesis of lead sulfide nanoparticles"*.de gruyter,Germany.2012, 35,pp. 173-178.

[14] KARAMI, H; GHASEMI, M; MATINI, S. "*Synthesis, Characterization and Application of Lead Sulfide Nanostructures as Ammonia Gas Sensing Agent"*. international journal of electrochemical science,Iran.2013,8,pp. 11661-11679.