

УДК 669.292(477)

В.С. Ігнат'єв, професор, к.т.н.
Г.М. Трегубенко, професор, д.т.н.
Г.А. Поляков, ст. викладач
С.О. Венцковський, магістрант
Д.В. Лелеко, аспірант

ГОЛОВНІ ТЕНДЕНЦІЇ УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ РЕЦИКЛІНГУ ВТОРИННОЇ СВИНЦЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ

Національна металургійна академія України, м. Дніпропетровськ

С развитием автомобилостроения увеличивается количество отработанных кислотных аккумуляторов, которые служат источником вторичного свинца. Рассмотрены экологические аспекты и пути совершенствования рециклинга вторичного свинецсодержащего сырья, применяемые на зарубежных предприятиях. Установлено, что технологическая схема и аппаратное оформление зависят от вида и химического состава свинцового сырья.

Ключевые слова: аккумуляторный лом, вторичный свинец, рециклинг, технология переработки, экология

З розвитком автомобілебудування збільшується кількість відпрацьованих кислотних акумуляторів, які слугують джерелом вторинного свинцю. Розглянуто екологічні аспекти та шляхи вдосконалення рециклінгу вторинної свинецьовмісної сировини, що застосовуються на закордонних підприємствах. Встановлено, що технологічна схема та апаратне оформлення залежать від виду та хімічного складу свинцевої сировини.

Ключові слова: акумуляторний брухт, вторинний свинець, рециклинг, технологія переробки, екологія

With the development of the automotive industry the quantity of waste acid batteries, which serve a source of lead increases. The ecological aspects and ways to improve the recycling of secondary lead raw materials used by foreign enterprises are considered. It has been established that the technological scheme and the mounting of apparatus depend on the type and chemical composition of the lead raw materials.

Keywords: battery scrap, secondary lead, recycling, technology of treatment, ecology

Вступ. Нині головною сферою застосування свинцю є хімічні джерела струму та провідне місце серед них займають акумуляторні свинцеві батареї. Близько 70 % вироблюваного свинцю доводиться на випуск кислотних акумуляторів [1] та немає альтернативи їм у транспорті й промисловості. У сфері збирання та переробки акумуляторного брухту назріла потреба внесення змінювань, пов'язаних і з екологічною безпекою. Потенційна хімічна небезпека полягає в тому, що близько 60 % маси стандартного акумулятора складає свинецьовмісний матеріал, а як електроліт використовують сірчану кислоту [2].

Переробка відпрацьованих акумуляторних батарей різного типу дозволяє організувати рециклинг вторинного свинцю. В економічно розвинених країнах – Японії, США, Південній Кореї – міра переробки акумуляторного брухту сягає 95...98 %.

Для цих країн на законодавчому рівні прийнято акти та постанови щодо утилізації відпрацьованих акумуляторних батарей. Як правило, вторинний свинець, одержаний після переробки брухту, направляють далі на виробництво нових акумуляторів, що дозволяє здійснювати рециклінг не лише свинцю, але й ряду інших металів у складі сплаву – сурми, міді, олова та миш'яку. У роботі [3] подано методи рафінування свинцю для подальшого використання під час створення хімічних джерел струму. До таких методів відносяться знеміднення чорного свинцю разом із піритом, лужне рафінування за Гарріс-процесом, окислювальне видалення сурми та ліквідаційне знеміднення. Наводяться схеми та сучасні уявлення про очищення чорного свинцю для подальшого використання у хімічних джерелах струму.

Як показують результати досліджень вітчизняних і зарубіжних аналітиків [4], кількість акумуляторного брухту найближчими роками зростатиме у зв'язку з розвитком автомобільної галузі у всьому світі. Проте, ведуться розробки сучасних технологій щодо витягання свинцю із інших відходів металургійної галузі, у тому числі – з пилогазових свинцевмісних утворень, які у великій кількості поступають до атмосфери.

Головну масу вторинного свинцю одержують як результат переробки брухту в шахтних, відбивних, електричних і роторних короткобарабанних печах. У світовій практиці широко застосовують плавлення вторинної свинцевої сировини в короткобарабанних печах, що обертаються, довжина яких близька до діаметру, а швидкість обертання становить $0,5 \dots 2,5 \text{ об}^{-1}$. Головними достоїнствами печей цього типу є:

- переробка шихти змінного складу й одержання, залежно від її складу, чорного сплаву для виробництва «м'якого» свинцю або акумуляторних сплавів із заданим вмістом легуючих додавань;
- можливість повного випуску розплаву із печі, що дозволяє уникнути інерції в управлінні технологічними процесами та своєчасно виявити змінювання у стані футеровки;
- оптимізація роботи пилогазового тракту й аспіраційних систем;
- висока інтенсивність і простота технологічних процесів, зручність обслуговування.

Технологічний режим роботи печей цього типу є циклічним і складається з операцій завантаження шихти, її сушіння, розплавлення, сепарації (відстоювання) та випуску розплаву. Тривалість циклу залежить від виду сировини та змінюється від 3,5...4,5 год. під час плавлення металеві шихти до 6,5...7,5 год. під час плавлення десульфурованої пасти. Вживана технологія дозволяє за необхідності здійснювати випуск частини розплаву до моменту утворення рідкого шлаку (проміжний випуск). При цьому вміст таких елементів, як сурма, олово та миш'як в одержаному чорновому свинці є набагато нижчим, ніж у чорновому свинці після залишкового випуску. Така операція дозволяє одержувати чорновий свинець з пониженим вмістом шкідливих домішок і сурми з найменшими витратами. У роботі [5] проаналізовано можливість використання принципів реакційного плавлення для вторинної свинцевої сировини під час її переробки у короткобарабанних обертових печах.

Основним недоліком короткобарабанних печей є неможливість одержання водонерозчинних фаялітових шлаків, які не потребують значних витрат на утилізацію. Відомо, що під час плавки у печах цього типу використовують соду й одержують шлако-штейновий розплав, який погано розшаровується. Екологічно безпечнішим є

шлак з високим вмістом кремнезему (шлак на силікатній матриці), який відповідає екологічним нормам.

У роботі [6] розглянуто екологічно безпечну технологію переробки свинцевмісного брухту, яка передбачає оброблення відпрацьованих акумуляторних батарей, плавлення, рафінування чорного свинцю й одержання товарної продукції. Плавлення ведуть в електротермічній печі за технологією, розробленою в інституті «Гінцетмет» (Російська Федерація), де не застосовують соду як флюсуєче додавання. Кількість шлаку та штейну, утвореного в процесі, залежить від вмісту домішок у брухті та зольності коксу. Отже, під час використання якісного коксу та правильного оброблення брухту об'єми штейну й шлаку зводять до мінімуму.

Перспективним методом переробки свинцевмісного брухту є витягання свинцю у порошковому вигляді з відпрацьованих акумуляторів. У роботі [7] запропоновано процес одержання ультрадрібного порошку свинцю фракції +0,1...-0,5 мкм із свинцевмісної пасти акумуляторів. Пасту піддають десульфурації з використанням сполук Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ або $(NH_4)CO_3$, а також обробці лимонною кислотою. Одержаний концентрат свинцю прожарюють за температури 370 °C з одержанням мілкофракційного оксиду свинцю. Такий процес є простим у реалізації, екологічно чистим та ефективним.

Процеси переробки свинцевого брухту методами електromеталургії та пірометалургії пов'язані з утворенням значної кількості шлаку й хлоридного пилу. У зв'язку з цим у роботі [8] запропоновано процес витягання свинцю з шлаку використаних свинцево-кислотних батарей, який не можна відправляти на поховання через високий вміст у ньому свинцю (6 % Pb).

Технологію переробки хлоридного свинцевмісного пилу описано у роботі [9]. Переплавлення необробленого акумуляторного брухту супроводжується утворенням легких хлоридів свинцю. Присутність хлору в брухті пов'язана з наявністю полівінілхлоридних сепараторів акумуляторів. До 70 % хлору з брухту переганяють у вигляді хлориду свинцю, у зв'язку з чим переробка хлоридного пилу є важливою проблемою металургії вторинного свинцю.

Національною металургійною академією України разом із ТОВ «Укрсплав» розроблено пірометалургійний метод переробки свинцевого хлоридного пилу содово-відновним плавленням у коротко барабанній печі [10]. Метод заснований на взаємодії хлориду свинцю, що міститься у пилу, із содою та вуглицем коксу для одержання свинцю та хлориду натрію. Процес забезпечує практично повне витягання металевого свинцю, сурми й олова (95...96 %), при цьому забезпечується виведення хлору з виробництва до хлоридного шлаку.

Акумуляторний брухт може бути також перероблений методами гідрометалургії. У роботі [11] представлено спосіб витягання кадмію з нікель-кадмієвих акумуляторів із застосуванням комплексного реагенту, який забезпечує витягання металу та є екологічно безпечним матеріалом. У роботі визначено умови одержання сполук заліза та кадмію, які забезпечують селективний і практично повний розподіл домішок і кадмію. Така технологія дозволяє одержати у вигляді товарної продукції гідроксид кадмію, який застосовують під час виробництва нових акумуляторних батарей. Технічна схема є екологічно чистою, виключає попадання токсичних сполук до довкілля. Побутовою продукцією є сульфід натрію та залізний концентрат. Одержані партії гідро-

кисиду кадмію $Cd(OH)_2$ пройшли успішні випробування на ТОВ «Курський акумуляторний завод» (Російська Федерація).

Одним з екологічно чистих методів утилізації свинцю є розчинення свинцевих пластин та електролітичне одержання свинцю [12]. Спосіб може бути застосований і для відпрацьованих акумуляторів. Процес виділення свинцю здійснюють за сили струму $5 \dots 15 \text{ mA/cm}^2$. Електролітом слугує малеїнова кислота. Як результат сягають повну утилізацію свинцю із відпрацьованих акумуляторних батарей [13].

Окрім безпосередньої переробки акумуляторного брухту, важливим моментом є рафінування одержаного чорного свинцю. Якщо у витяганні свинцю з відпрацьованих акумуляторних батарей та інших свинцевих напівпродуктів мають місце значні успіхи, що позитивно впливає на стан екології, то супутні процесу елементи – сірка та хлор – практично не витягають або витягають у недостатній мірі.

Головною складністю переробки пасти, що містить більше 50 % сульфату свинцю, є забезпечення виведення сірки у продукт, зручний для поховання. Попередньою десульфурацією пасти не сягають досить повного виведення сірки та її вміст у пічних газах у вигляді діоксиду (SO_2) перевищує встановлені норми. Труднощі очищення газів від SO_2 призвели до розробки технологій з використанням флюсів на основі кальційованої соди, що зв'язує сірку в нелетку сполуку Na_2S .

У роботі [14] розглянуто процес, який відноситься до гідрометалургії та дозволяє витягати свинець з пасти свинцево-кислотних акумуляторів, яка складається з $PbSO_4$ і PbO_2 . Як розчинник використовують оцтовокислу сечовину. Цей процес характеризується екологічною чистотою порівняно із класичною пірометалургійною переробкою акумуляторного брухту в печах, що обертаються.

У сфері рафінування чорного свинцю доцільним є застосування м'якших стандартів і норм за вмістом у свинці після обробки таких домішок, як срібло та вісмут (через їх важке добування) за прикладом «м'якого» свинцю із вмістом сурми до 0,005 %. На користь цього свідчить і регламентація вмісту домішок у свинцевому порошку, який слугує сировиною для обробки пластин акумуляторів. Для України доцільно випускати «м'який» свинець, який містить головні домішки у кількості, що відповідає нормам, прийнятим в ЄС.

Висновок. Виконано аналіз різних технологій переробки вторинної свинцевмісної сировини. Встановлено, що головну масу вторинного свинцю одержують під час переробки акумуляторного брухту в роторних короткобарабанних печах. Екологічно чистим методом утилізації свинцю є електролітичне розчинення свинцевмісних акумуляторних пластин і гідрометалургійне витягання свинцю з пасти. Супутні домішки акумуляторного брухту (сірка та хлор) можуть бути виведені в продукт, зручний для поховання. Для видалення хлору зі свинцевого хлоридного пилу запропоновано содововідновне плавлення у короткобарабанній печі, яка забезпечує виведення хлору до сольового шлаку за практично повним витяганням свинцю у чорновий свинець.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кириченко, А. С. Переработка аккумуляторов. Зарубежный и отечественный опыт [Текст] / А. С. Кириченко // Вторичные металлы. – 2010. – № 6. – С. 56-58.
2. Сорокина, В. С. К вопросу о переработке свинцовых аккумуляторов [Текст] / В. С. Сорокина, А. Д. Бессер / Цветная металлургия. – 2003. – № 2. – С. 28-36.

3. *Сорокина, В. С.* Анализ технологий рафинирования вторичного черного свинца [Текст] / В. С. Сорокина, А. Д. Бессер, В. М. Парецкий // *Электromеталлургия*. – 2010. – № 7. – С. 34-41.
4. *Натаров, А.* Второе рождение свинца [Текст] / А. Натаров // *Металлы Евразии*. – 2007. – № 6. – С. 52-55.
5. Можливості удосконалення плавлення акумуляторного брухту в короткобарабанній обертій печі [Текст] / *В. М. Косенко, В. П. Грицай, О. І. Тютюнник та ін.* // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА. – 2011. – Вип. 25. – С. 95-99.
6. *Тарасов, А. В.* Экологически безопасная технология переработки вторичного свинца [Текст] / А. В. Тарасов, А. Д. Бессер // *Цветная металлургия*. – 2011. – № 7-8. – С. 70-75.
7. *Xinfeng, Zhu.* Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion [Text] / *Zhu Xinfeng, Li Lei, Sun Xiaojuan* // *Hydrometallurgy*. – Vol. 2012. – No 117-118. – P. 24-31.
8. Qualitative lead extraction from recycled lead - acid batteries slag [Text] / *A. Smaniotto, A. Antune, F.I. Nascimento, V.L. Domelles* // *Hazardous Mater.* – 2009. – No 2-3. – P. 1677-1680.
9. *Игнатъев, В. С.* Физико-химические исследования пирометаллургической переработки свинцовой хлоридной пыли [Текст] / В. С. Игнатъев, Е. С. Коротеев // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА. – 2008. – Вип. 17. – С. 38-41.
10. *Игнатъев, В. С.* Промышленная переработка свинцовой хлоридной пыли [Текст] / В. С. Игнатъев, Е. С. Коротеев // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА. – 2010. – Вип. 21. – С. 88-93.
11. *Барашеев, А. Р.* Гидрометаллургическая переработка аккумуляторного лома с использованием комплексообразующего реагента [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : [05.16.02] / А. Р. Барашеев ; [Уральский федеральный университет]. – Екатеринбург, 2011. – 20 с.
12. *Бессер, А. Д.*, Утилизация отработанных аккумуляторных батарей с получением свинца и свинцовых сплавов [Текст] / А. Д. Бессер // *Сборник материалов VII междунар. науч.-практ. конф.* – Москва, 2011. – С. 58-60.
13. *Сорокина, В. С.* К вопросу о переработке свинцовых полупродуктов [Текст] / В. С. Сорокина, А. Д. Бессер // *Цветная металлургия*. – 2009. – № 2. – С. 29-36.
14. Способ утилизации свинца [Текст] : пат. 2353685 Рос. Федерация: МПК7 С 22 В 13/00 (2006.01), С 22 В 7/00 (2006.01), С 25 С 1/18 (2006.01) / *Гасанова Ф. Г., Алиев З. М.* – № 2007137290/02; заявл. 08.10.2007; опубл. 27.04.2009.

Стаття надійшла до редакції 28.03.2014 р.
Рецензент, проф. В. П. Грицай

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>