

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



(19) **ВУ** (11) **1912**

(13) **С1**

(51)⁶ **С 22В 13/00**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПАТЕНТНЫЙ
КОМИТЕТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

(54)

**СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМА СВИНЦОВЫХ
АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ**

(21) Номер заявки: 348
(22) 03.06.1993
(46) 30.12.1997

(71) Заявитель: Полоцкий государственный университет (ВУ)
(72) Авторы: Галушков П.А., Ельшин А.И.(ВУ)
(73) Патентообладатель: Полоцкий государственный университет (ВУ)

(57)

1. Способ переработки шлама свинцовых аккумуляторных батарей путем отделения шлама от скрапа, перевода его в сульфат свинца и выщелачивания, **отличающийся** тем, что шлам положительных и отрицательных пластин батарей отделяют от скрапа отдельно, в сульфат свинца переводят шлам положительных пластин, выщелачивание проводят водным раствором хлорида щелочного металла, при этом одновременно с выщелачиванием посредством цементации выделяют металлический свинец.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что маточный раствор после цементации обрабатывают раствором гидроксида кальция до рН=7-9 и направляют на стадию выщелачивания.

3. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что выщелачивание проводят водным раствором отходов производства калийных удобрений - галитовых отвалов.

(56)

Патент США 3883348, С22В 13/04, 1975.

Изобретение относится к области химической промышленности, гидрометаллургии, в частности к переработке шлама свинцовых аккумуляторных батарей.

Наиболее близким к предлагаемому является способ переработки аккумуляторных батарей [1], который включает отделение шлама от скрапа металлического свинца, конвертирование его в сульфат свинца, выщелачивание раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и превращение шлама сульфата свинца в карбонат свинца, прокаливание карбоната свинца до образования оксида свинца как конечного продукта. Регенерацию рабочего выщелачивающего раствора проводят путем упаривания за счет тепла, выделяющегося при сжигании топлива с воздухом при прямом контакте продуктов сгорания с выпариваемым раствором. Газообразный продукт, получаемый при этом и содержащий CO_2 и NH_3 , направляют для получения раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, используемого для выщелачивания шлама.

Недостатками известного способа является проведение процесса конвертирования шлама в сульфат свинца без разделения шлама положительных и отрицательных пластин аккумулятора. По химическому составу шлам положительных пластин и отрицательных пластин неодинаков. Основными компонентами шлама отрицательных пластин являются губчатый свинец, сульфат

ВУ 1912 С1

свинца, которые не нуждаются в процессе конвертирования в сульфат свинца. Основным трудноперерабатываемым компонентом шлама положительных пластин является диоксид свинца PbO_2 , который не подвергается выщелачиванию водными растворами солей, и поэтому необходимо конвертировать его в сульфат свинца. В связи с этим нет необходимости подвергать процессу конвертирования весь шлам. Это требует значительных затрат энергии, больших объемов рабочих растворов и аппаратуры:

а) для выщелачивания используется соль, которая вступает в химическую реакцию со шламом, и поэтому необходимо полностью компенсировать расход этой соли в каждом цикле выщелачивания;

б) для получения конечного продукта (PbO) необходимо прокалить полученный карбонат свинца, что требует значительных затрат энергии;

в) в известном способе конечным продуктом является PbO , область применения которого ограничена по сравнению, например, с металлическим свинцом;

г) процесс регенерации рабочего раствора выщелачивания является энергоемким и включает несколько стадий, что требует применения сложного оборудования.

Задача изобретения - обеспечение более глубокой переработки шлама свинцовых аккумуляторных батарей (до металлического свинца), снижение энергозатрат, использование более дешевых и доступных реагентов, включая и отходы производства, упрощение процесса регенерации рабочего раствора выщелачивания и аппаратурного оформления.

Поставленная задача решается тем, что в способе переработки шлама свинцовых аккумуляторных батарей путем отделения шлама от скрапа, перевода его в сульфат свинца и выщелачивания, в отличие от известного, шлам положительных и отрицательных пластин батарей отделяют от скрапа отдельно, в сульфат свинца переводят шлам положительных пластин, выщелачивание проводят водным раствором хлорида щелочного металла, при этом одновременно с выщелачиванием посредством цементации выделяют металлический свинец, который отделяют любым известным способом, например, на виброситах или отмучиванием, маточный раствор регенерируют путем обработки раствором гидроксида кальция до $pH=7-9$, отделяют примеси любым известным способом, например фильтрованием, и направляют на начальную стадию выщелачивания.

В качестве раствора для выщелачивания может быть использован раствор, полученный при растворении отходов производства калийных удобрений, содержащих 89-90% $NaCl$, 4,4-5% KCl (Родионов А.И. и др. Техника защиты окружающей среды. - М.: Химия, 1989. - С.461), что значительно снижает затраты на реагенты.

Разделение шлама положительных и отрицательных пластин позволяет значительно снизить затраты на перевод шлама в сульфат свинца, т.к. основным трудноперерабатываемым компонентом шлама положительных пластин является PbO_2 , который необходимо конвертировать в сульфат свинца перед выщелачиванием. Перевод в сульфат свинца только шлама положительных пластин позволяет уменьшить объемы аппаратуры, снизить расход необходимых реагентов и электроэнергии.

Процесс перевода шлама в сульфат свинца проводят любым известным способом, например обработкой шлама раствором сульфита или бисульфита натрия, или аммония в кислой среде при температуре 50-80°C.

Использование для выщелачивания водных растворов хлоридов щелочных металлов позволяет сократить расходы на химреактивы, т.к. эти соли являются доступными и дешевыми. Кроме этого, они не являются ядовитыми веществами.

Использование процесса цементации позволяет проводить максимально возможную по глубине переработку шлама до металлического свинца с минимальными затратами. В качестве металлов-восстановителей могут быть использованы железо, алюминий, цинк и другие металлы с более отрицательным, чем у свинца электродным потенциалом. Наиболее экономичным является использование отходов металлов (стружки, опилки, лом). Совмещение процесса выщелачивания и цементации позволяет уменьшить расходы на оборудование и значительно сократить длительность процесса переработки шлама аккумуляторных батарей.

В процессе регенерации раствора выщелачивания обработкой раствором $Ca(OH)_2$ образуются гидроксиды металлов (железа, алюминия и т.д.) и сульфат кальция в качестве твердых отходов. Гидроксиды железа и алюминия могут быть переведены в сульфаты и использованы в качестве коагулянтов. Сульфат кальция может быть использован в качестве стронтового материала.

Совокупность отличительных признаков, названных выше, обеспечивает решение поставленной в заявляемом способе задачи с указанным выше техническим результатом.

ВУ 1912 С1

Примеры реализации изобретения.

Пример 1. Отрицательные и положительные пластины извлекали из аккумуляторной батареи, и в отдельных ступках отделяли шлам отрицательных и положительных пластин от скрапа свинца, тонко измельчали с помощью пестика. Соотношение масс шлама, полученного из положительных и отрицательных пластин, при этом составило 1:1.

Тонкоизмельченный шлам отрицательных пластин (100 г) загружали в реактор с 1 л 25%-ного раствора NaCl, подкисленного серной кислотой, добавляли 24 г железного порошка и нагревали при перемешивании (скорость вращения пропеллерной мешалки составляла 450 об/мин) до 90°C, процесс продолжали 2 часа. Затем отделяли твердую фазу (железо и свинец) от раствора фильтрованием. Осадок промывали водой, и методом отмучивания отделяли свинец, гранулировали его прессованием. Выход свинца составил 98,5% относительно теоретически возможного, полученного на основании химического анализа.

Фильтрат обрабатывали известковым молоком для удаления ионов железа и сульфат-ионов, отфильтровывали осадок, а полученный фильтрат направляли на стадию выщелачивания новой порции шлама.

Тонкоизмельченный шлам положительных пластин (100 г) загружали в реактор с водой (500 мл), нагревали до 80°C при перемешивании, суспензию серной кислотой до pH=3 и порциями добавляли кристаллический Na₂SO₃ до изменения цвета суспензии от темно-коричневого цвета до серого в течение 40 минут, что свидетельствовало о полном переходе оксидов свинца в сульфат свинца. Полученный сульфат свинца отделяли от раствора фильтрованием и проводили выщелачивание раствором NaCl с одновременной цементацией на железе, как в случае с отрицательными пластинами. Выход свинца составил 98% от теоретического.

Пример 2. Эксперимент проводили аналогично примеру 1, используя вместо железа алюминиевую стружку. Процесс цементации продолжали 1 час. Выход свинца составлял 98,3% от теоретического.

Пример 3. Эксперимент проводили аналогично примерам 1 и 2, но вместо раствора NaCl использовали 25%-ный раствор отходов производства калийных удобрений - галитовых отвалов, содержащих 89% NaCl и 5% KCl. Выход составил 98,5% от теоретического.

Приведенные примеры показывают, что предлагаемый способ переработки шлама (до металлического свинца), снижение энергозатрат за счет исключения из стадии перевода в сульфат свинца шлама отрицательных пластин, снижение температуры восстановления свинца (цементация) до 90°C (вместо 350-700°C у прототипа), снижение затрат на реактивы за счет использования отходов производства (опилки или стружки железа, алюминия, цинка или др. металла, отходы производства калийных удобрений), упрощение процесса регенерации рабочего раствора выщелачивания до отделения гидроксидов металлов-цементаторов и гипса (вместо многостадийных процессов в известных способах), а также значительное снижение затрат на аппаратурное оформление процесса переработки шлама свинцовых аккумуляторных батарей.

Составитель А.Ф. Фильченкова
Редактор Т.А. Лушаковская
Корректор А.М. Бычко

Заказ 4487.

Тираж 20 экз.

Государственный патентный комитет Республики Беларусь.
220072, г. Минск, проспект Ф. Скорины, 66.