

**РЕЦИКЛИНГ ВІДПРАЦЬОВАНИХ СВИНЦЕВО-ОЛОВ'ЯНИХ АКУМУЛЯТОРНИХ БАТАРЕЙ
ПОВІДОМЛЕННЯ 2. АПАРАТНО-ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА****В. П. Дмитриков, І. А. Дудніков**

Полтавська державна аграрна академія

К. А. Мусієнко

ТОВ «Науково-технічний центр «Екопром»

м. Кам'янське, Дніпропетровської області

Дана екологічна оцінка способам переробки відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторних батарей, їх впливу на навколишнє природне середовище. Існуючі основні способи технологічної переробки відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторних батарей включають їх поділ на окремі фракції з подальшою переробкою кожної з цих фракцій. Особливу роль при цьому відводять піролітичним процесам, в тому числі із застосуванням содової плавки і відновлювальних технологій. Розроблено безвідходний ресурсозберігаючий спосіб реагентного рециклінгу свинцево-олов'яного акумуляторного брухту, який включає послідовні і паралельні технологічні потоки. Для рециклінгу свинцево-олов'яного акумуляторного брухту використані гідрохімічні процеси, що охоплюють процеси окиснення-відновлення, подрібнення, перемішування, переміщення, фільтрування, випаровування і сушіння, для реалізації яких запропоновано основне обладнання хімічних технологій. Оцінку процесів, що протікають на окремих стадіях рециклінгу свинцево-олов'яного акумуляторного брухту, здійснюють за допомогою технохімічного контролю. Пропонований спосіб переробки акумуляторного брухту свинцево-олов'яних акумуляторних батарей дозволяє отримувати металеве олово і свинець, сульфат натрію, діоксид вуглецю і кисень, які можуть бути повернуті в сферу виробництва. Газоподібні продукти, що утворюються в процесі рециклінгу, зберігають в газозбірниках і при необхідності вони можуть бути компримовані. Рециклінг відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторів за пропонованою апаратно-технологічною схемою є безвідходним, екологічно безпечним, при якому залишковий вміст свинцю, олова, їх похідних в навколишньому природному середовищі поблизу переробного підприємства не перевищує екологічних норм.

Ключові слова: акумуляторна батарея, апаратно-технологічна схема, гідрохімічні процеси, реагентний рециклінг

**РЕЦИКЛИНГ ОТРАБОТАННЫХ СВИНЦЕВО-ОЛОВЯННЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ
СООБЩЕНИЕ 2. АППАРАТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА****В. П. Дмитриков, И. А. Дудников**

Полтавская государственная аграрная академия

К. А. Мусиенко

ООО «Научно-технический центр «Экопром»

г. Каменское, Днепропетровской области

Дана экологическая оценка существующим способам переработки отработанных свинцево-оловянных аккумуляторных батарей, их влиянию на окружающую природную среду. Существующие основные способы технологической переработки отработанных свинцево-оловянных аккумуляторных батарей включают их разделение на отдельные фракции с последующей переработкой каждой из этих фракций. Особую роль при этом отводят пиролизическим процессам, в том числе с применением содовой плавки и восстановительных технологий. Разработан безотходный ресурсосберегающий способ реагентного рециклинга свинцево-оловянного аккумуляторного лома, который включает последовательные и параллельные технологические потоки. Для рециклинга свинцево-оловянного аккумуляторного лома использованы гидрохимические процессы, охватывающие процессы окисления-восстановления, измельчения, перемешивания, перемещения, фильтрования, испарения и сушки, для реализации которых предложено основное оборудование химических технологий. Оценку процессов, протекающих на отдельных стадиях рециклинга свинцево-оловянного аккумуляторного лома, осуществляют при помощи технохимического контроля. Предлагаемый способ переработки аккумуляторного лома свинцево-оловянных аккумуляторных батарей позволяет получать металлическое олово и свинец, сульфат натрия, диоксид углерода и кислород, которые могут быть возвращены в сферу производства. Газообразные продукты, образующиеся в процессе рециклинга, хранят в газосборниках и при необходимости они могут быть компримированы. Рециклинг отработанных свинцево-оловянных аккумуляторов по предлагаемой апаратно-технологической схеме является безотходным, экологически безопасным, при котором остаточное содержание свинца, олова, их производных в окружающей природной среде вблизи перерабатывающего предприятия не превышает экологических норм.

Ключевые слова: аккумуляторная батарея, апаратно-технологическая схема, гидрохимические процессы, реагентный рециклинг.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. У зв'язку з виснаженням рудних джерел сировини все більшу увагу в світовому масштабі привертає вторинна сировина, яка в колишні часи надходила у відходи виробництва і споживання. Виходячи з концепції життєвого

циклу технічної продукції, науковці відпрацьовують способи виділення із них компонентів з метою повторного їх використання в натуральному і/або зміненому вигляді.

Такий підхід в повній мірі відносять, зокрема, до відпрацьованих акумуляторів та інших вторинних хімічних джерел струму, з яких при комплексній переробці витягають різні метали, інші корисні продукти. Наприклад, найбільш поширені в транспортних засобах свинцево-кислотні акумулятори, внаслідок високої токсичності, посилюють негативну екологічну ситуацію в різних регіонах, будучи одночасно цінним джерелом вторинного свинцю [1, 2].

Розумінням на всіх рівнях важливості проблеми, при активній підтримці державних структур за останні десятиліття частка вторинного свинцю в світовому виробництві свинцево-кислотних акумуляторів зростає майже до 60%, а в окремих розвинених країнах, наприклад Швеції, становить 100%. У країнах, що лідирують в цьому напрямі, постійно вдосконалюють екологічну свідомість населення, системи збору відпрацьованих акумуляторів і технологічні схеми їх максимальної переробки в корисні продукти, які знаходять нове застосування. Також у цих країнах є спеціалізовані пункти з прийому відпрацьованих акумуляторів, а вартість їх переробки закладено у вартість акумулятора [3, 4]. Все викладене в повній мірі також відноситься до свинцево-олов'яних акумуляторних батарей (СОАБ).

Основними напрямками технологічних схем переробки відпрацьованих свинцевих акумуляторів є їх поділ на металеву, пластикову і оксидно-сульфатну фракції з подальшою переробкою кожної з цих фракцій [5, 6].

При рафінуванні вторинного свинцю металургійний спосіб відносять до основних, використовуючи при цьому діаграми стану металевих систем і беручи до уваги термодинаміку процесів утворення сплавів на основі свинцю [7].

На думку авторів [8] електротермічний спосіб визначає економічність технології переробки акумуляторного брухту. Електротермічний спосіб передбачає використання для рафінування вторинної свинцевої сировини іонних розплавів, наприклад гідроксидних розплавів, при анодному рафінуванні свинцю. Однак такий підхід для переробки свинцево-олов'яних сумішей не прийнятний за цілою низкою негативних ознак.

Разом з тим, процеси піролізу акумуляторного брухту на таких підприємствах супроводжуються виділенням токсичних пилу і газів і вимагають впровадження ефективних систем з їх уловлювання з метою подальшої цільової утилізації або знешкодження.

Розчини утилізують після десульфатації активних мас брухту свинцевих акумуляторів, причому утилізація сірки є найважливішим етапом екологічно безпечної технології переробки брухту акумуляторів [9, 10]. Для десульфатації брухту доцільно використовувати, наприклад, содову плавку. Діоксид свинцю відновлюють вуглецем в твердій фазі, зокрема графітом, оксид свинцю - оксидом вуглецю, оксидно-карбонатний кек деревним вугіллям або тирсою.

Наукові розробки й накопичений практичний досвід однозначно вказують на необхідність викорис-

тання ресурсозберігаючих технологій стосовно акумуляторного лому.

Мета і завдання досліджень - розробка екологічно безпечної рециклінгу свинцево-олов'яних акумуляторних батарей з можливістю повернення компонентів відпрацьованих акумуляторів у сферу виробництва, що дасть можливість поліпшити загальний стан навколишнього природного середовища.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. У розвитку гідрохімічного методу переробки відпрацьованих СОАБ створена апаратно-технологічна схема рециклінгу, яка складається з послідовних і паралельних технологічних потоків обробки акумуляторної сировини. Розроблена схема рециклінгу включає процеси:

- окиснення-відновлення;
- подрібнення і перемішування матеріалів, їх переміщення;
- розчинення продуктів хімічних перетворень;
- поділу пульпи на фільтрат і осад;
- процеси масообміну (випаровування, сушіння).

Для реалізації процесів рециклінгу в якості основного обладнання використовували диспергатори, транспортери, хімічні реактори, барабанні фільтри, газозбірники, випарки, термокамери і сушарки. Зазначені типи обладнання є стандартними і випускаються вітчизняними і зарубіжними виробниками. Підбір обладнання для рециклінгу відпрацьованих СОАБ здійснюють після технохімічних розрахунків.

Дана дослідницька робота є продовженням роботи [11], в якій представлені гідрохімічні процеси рециклінгу. Порівняльний аналіз результатів виконаних досліджень свідчить про доцільність використання гідрохімічних процесів рециклінгу стосовно відпрацьованих СОАБ.

Технологічні і хімічні властивості кожної з виділених основних фракцій СОАБ припускають застосування до них специфічних підходів, що показано на рис 1.

Технологічній переробці передують збір, очищення від бруду, розрядження і первинне сортування відпрацьованих СОАБ з відділенням паперу, пластику та ін., що позитивно впливає на ефективність роботи технологічних ліній з рециклінгу відпрацьованих акумуляторів. Така робота мало чим відрізняється від первинного сортування твердих побутових відходів як за принципом, так і оснащенням.

СОАБ, які зібрані в бункері 1, надходять на вальцевий подрібнювач 2, а диспергований матеріал збирається в бункері – живильнику 3, звідки матеріал конвеєром 4, подають у завантажувальний бункер 5. З бункера 5 подрібнений матеріал подають у реактор 6, в який також надходить концентрована сульфатна кислота з ємності 7 через дозатор 8.

Завантаження відпрацьованих СОАБ в реактор проводили порційно при постійному контролі технологічних параметрів. Тривалість стадій процесів, що відбуваються в реакторі, встановлювали після відбору і підготовки проб, виконання якісного і кількісного аналізу вмісту кожної проби.

У реакторі 6, який оснащений механічною мішалкою, відбувається розчинення металевих олова та оксиду свинцю (IV) у сульфатній кислоті, а свинець

(IV) також відновлюється до свинцю (II). Надлишок кисню потрапляє через краплевідокремлювач 9 і охолоджувач 10 у газосборнік 11, звідки кисень використовують за потребою. Пульпу з реактора 6 насосом Н подають на механічний фільтр 12, де відбувається поділ пульпи на осад і фільтрат.

Осад сульфату свинцю після фільтра 12 направляють шнеком 13 в реактор 14, який оснащений механічною мішалкою. Для перетворення сульфату свинцю в карбонат свинцю в реактор подають насичений розчин карбонату натрію з ємності 15 через дозатор 16.

Пульпа з реактора 14 потрапляє на барабанний нутч-фільтр 17, де відбувається поділ пульпи на осад і фільтрат.

Осад карбонату свинцю після фільтра 17 висушують в сушарці 18 і прожарюють в термокамері 19 з перетворенням карбонату свинцю в оксид свинцю

(II) і діоксид вуглецю (IV), який відправляють на склад в газосборнік. Оксид свинцю (II) відновлюють у відновлювальній печі 20 в металевий свинець, який відправляють на склад, а конденсат водяної пари - в систему оборотної води.

Після фільтра 17 розчин сульфату натрію направляють у випарки 21 і сушать в сушарці 22 до утворення кристалогідрату сульфату натрію, який відправляють на склад.

Після фільтра 12 фільтрат - розчин сульфату олова - подають в реактор 23, який оснащений механічною мішалкою. Для перетворення сульфату олова в гідроксид олова в реактор 23 подають концентрований розчин натрій гідроксиду з ємності 24 через дозатор 25. В результаті реакції утворюється суміш гідроксиду олова і сульфату натрію, які направляють на барабанний нутч-фільтр 26.

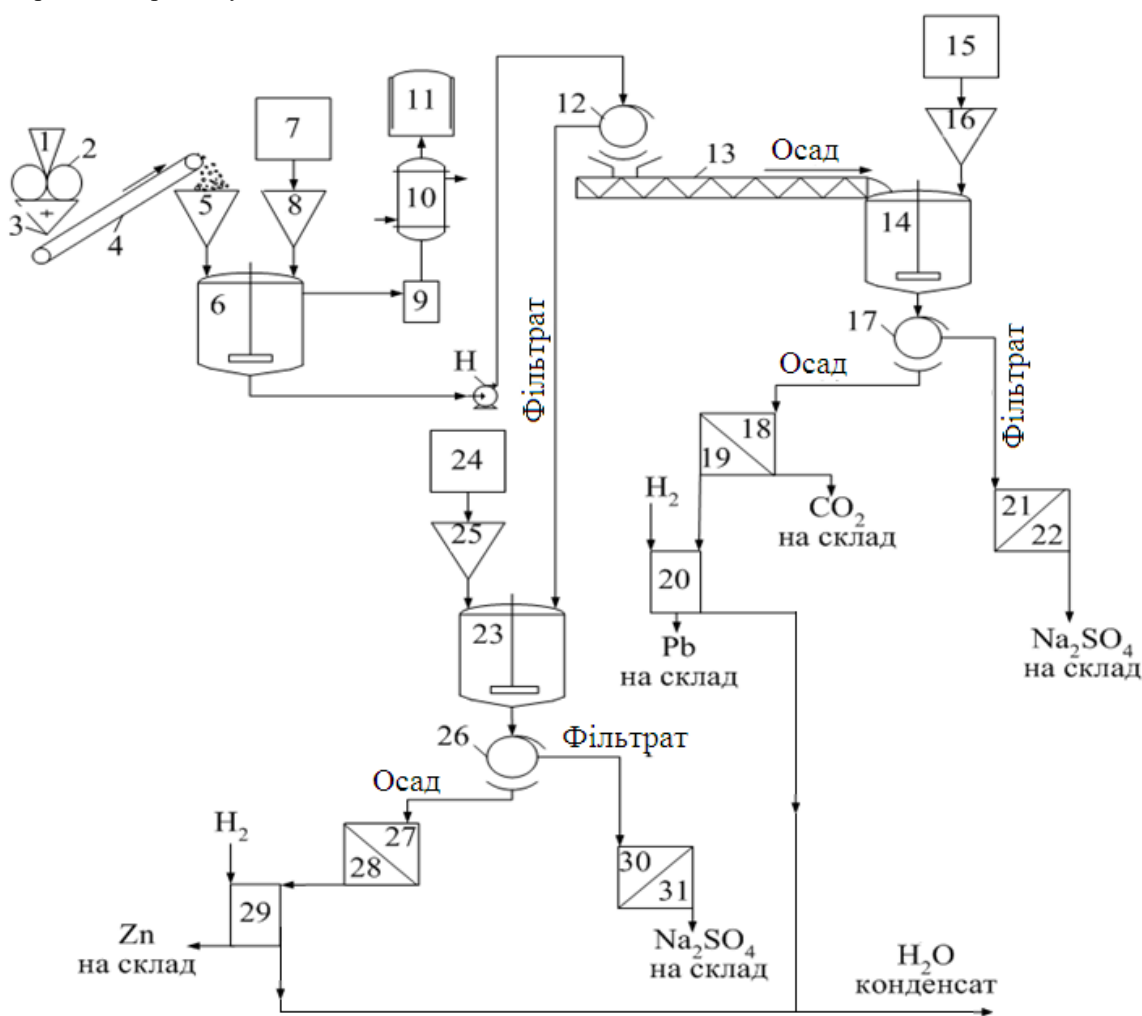


Рисунок – Апаратно-технологічна схема утилізації відпрацьованих СОАБ

Фільтрат, який представляє собою розчин сульфату натрію, після фільтра 26 подають на випарку 30 і сушилку 31, а кристалогідрат сульфату натрію відправляють на склад.

Осад гідроксиду олова після фільтра 26 подають в сушарку 27 і термокамеру 28, для отримання оксиду олова. Після відновлювальної печі 29 металеве олово відправляють на склад, а конденсат водяної пари - в систему оборотної води. Об'єднані конденсати водяної пари знову використовують для приго-

тування розчинів реагентів, промивання апаратів та ін.

Запропонована апаратно-технологічна схема може бути модернізована у різних напрямках, наприклад заміною механічних фільтрів 12, 17 і 26 сучасними декантерними центрифугами з відповідними параметрами, що також надасть можливість відмовитись від шнеків подавання осадів на подальшу їх переробку.

Для постадійного автоматичного контролю процесу рециклінгу відпрацьованих СОАБ необхідне використання технохімічного контролю також з метою оптимізації процесів утилізації з подальшою обробкою отриманих результатів засобами програмного забезпечення [12].

У міру підвищення попиту на компоненти СОАБ і збільшення обсягу їх випуску методи їх переробки будуть постійно вдосконалюватися. Особливу увагу у даний час приділяють методам з використанням нанотехнологій, котрі дозволять змінити кількісну і якісну картину з вилучення цільових компонентів СОАБ у кращій бік.

ВИСНОВКИ. Дана екологічна оцінка існуючим способам переробки відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторних батарей, їх впливу на навколишнє природне середовище. Розроблено безвідходний ресурсозберігаючий спосіб реагентного рециклінгу відпрацьованих акумуляторних батарей з отриманням металевого олова і свинцю, інших продуктів, можливості їх повернення в сферу виробництва.

Запропоновано безвідходну, екологічно безпечну апаратно-технологічну схему рециклінгу відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторних батарей, при якій залишковий вміст свинцю, олова, їх похідних, інших компонентів в навколишньому природному середовищі поблизу переробного підприємства не перевищує екологічних норм.

Розроблена апаратно-технологічна схема не містить дорогих матеріалів, не вимагає дефіцитного обладнання.

Слід вважати, що модифікація запропонованої схеми переробки відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторних батарей, окремих її процесів і апаратів дозволить її використовувати для вирішення проблем, пов'язаних з рециклінгом інших типів акумуляторних батарей, портативних джерел живлення. Винятком можуть стати літій-іонні і літій-полімерні акумуляторні батареї та батареї, які мають конструктивну специфіку.

Аналогічні методи доцільно також рекомендувати для цілеспрямованої переробки зовнішніх акумуляторів (power-bank), інших накопичувачів електричної енергії різних типів.

Автори виражають щире подяку кандидатів хімічних наук, доцентів А. В. Проценко за цінні

вказівки і допомогу при обговоренні процесів хімічної технології, пов'язаних з компоновкою апаратно-технологічної схеми переробки свинцево-олов'яних акумуляторних батарей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Русин А. И. К вопросу о комплексной переработке лома свинцовых аккумуляторов. *Электрохимическая энергетика*. 2002, Т. 2, № 4. С. 193–195.
2. Игнатьев В. С. Головні тенденції удосконалення технології рециклінгу вторинної свинцевмісної сировини. *Металургія*. 2014, № 2(32). С. 81–85.
3. Кириченко А. С. Переработка аккумуляторов. Зарубежный и отечественный опыт. *Вторичные металлы*. 2010, № 6. С. 56–58.
4. Степанов Б. Е., Аксельрод А. Р., Дитяковский Л. И. Опыт переработки аккумуляторного лома на заводах зарубежных фирм. *Цветная металлургия*. 1998, № 8–9. С. 32–37.
5. Ісаєва-Парцванія Н. В. Маловідходна екологічно безпечна комплексна переробка відпрацьованих свинцево-кислотних акумуляторів. *Сучасне промислове та цивільне будівництво*. 2008, Т. 4, № 2. С. 93–102.
6. Морачевский А. Г. Физико-химия рециклинга свинца. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2009. 270 с.
7. Сорокина В. С. К вопросу о переработке свинцовых аккумуляторов *Цветная металлургия*. 2003, № 2. С. 28–36.
8. Тарасов А. В., Бессер А. Д., Гришин Ю. Г. Электротермическая переработка аккумуляторного лома определяет экономичность технологии. *Цветная металлургия*. 2001, № 7. С. 22–24.
9. Калько О. А. Утилизация растворов после десульфатации активных масс лома свинцовых аккумуляторов. *Безопасность жизнедеятельности*. 2011, № 5(125). С. 44–48.
10. Lamm K. F. Secondary Lead. *Erzmetall*. 1998, Bd. 51, № 6. Pp. 438–455.
11. Дмитриков В. П., Степова А. В., Проценко О. В., Ревак О. А., Бахарев В. С. Рециклінг відпрацьованих свинцево-олов'яних акумуляторних батарей. Повідомлення 1. Екологічні і хімічні аспекти. *Екологічна безпека*. 2018, № 2(26). С. 13–17.
12. Pistoia G., Wiaux J. P., Wolsky S. P. *Usedbattery collection and recycling*. Industrial Chemistry Library, 2001. 384 p.

RECYCLING OF WASTE LEAD-TIN BATTERIES. REPORT 2. HARDWARE-TECHNOLOGICAL SCHEME

V. Dmitrikov, I. Dudnikov

Poltava State Agrarian Academy

K. Musienko

LLC Scientific and Technical Center «Ecoprom»

Kamenskoye, Dnipropetrovsk region

Purpose. The main aim is the development of environmentally friendly recycling of lead-tin batteries with the possibility of returning of the spent batteries components to the manufacturing sector, which will improve the general environment condition. **Methodology.** The existing main methods of technological processing of waste lead-tin batteries include their separation into separate fractions with the subsequent processing of each of these fractions. At the same time, pyrolytic processes, including the use of soda smelting and reduction technologies, are given a special role. A waste-free resource-saving method for the recycling of lead-tin accumulator scrap, which includes sequential and parallel process streams, has been developed. **Findings.** For recycling of lead-tin battery scrap, hydrochemical processes are used, covering the processes of oxidation-reduction, grinding, mixing, moving, filtering, evaporating and drying, for the

implementation of which the basic equipment of chemical technologies has been proposed. Evaluation of the processes occurring at individual stages of recycling lead-tin accumulator scrap is carried out with the help of techno-chemical control. The proposed method for the processing of battery scrap lead-tin batteries allows you to get tin metal and lead, sodium sulfate, carbon dioxide and oxygen, which can be returned to the sphere of production. **Originality.** The recycling of spent lead-tin batteries according to the proposed hardware-technological scheme is waste-free, environmentally safe, in which the residual content of lead, tin, and their derivatives in the environment near the processing plant does not exceed environmental standards. **Practical value.** Modification of the proposed scheme for the processing of spent lead-tin batteries, its individual processes and apparatuses will allow it to be used to solve problems associated with the recycling of other batteries types, portable power sources. **Conclusions.** This environmental assessment of existing methods of processing spent lead-tin batteries, their impact on the environment. A waste-free resource-saving method for the reagent recycling of used batteries with the production of metal tin and lead, other products, and the possibility of their return to the sphere of production was developed.

Key words: rechargeable battery, hardware-technological scheme, hydrochemical processes, reagent recycling.

REFERENCES

1. Rusin, A. (2002), On the issue of integrated processing of lead-acid batteries, *Electrochemical energy*, Vol. 2, No. 4. P. 193-195.
2. Ignatiev, V. (2014), Head Trends of Comprehensive Technology Recycling of Secondary Lead Raw Material, *Metallurgy*, No. 2(32), pp. 81-85.
3. Kirichenko, A. (2010), Battery recycling. Foreign and domestic experience, *Secondary metals*, No. 6, pp. 56-58.
4. Stepanov, B., Axelrod, A., Dityatovskiy, L. (1998), Experience in the processing of battery scrap in the factories of foreign firms, *Non-ferrous metallurgy*, No. 8-9, pp. 32-37.
5. Isaeva-Partsvania, N. (2008), Low-emission ecologically safe complex treatment of lead-acid batteries, *Today promislove civilne budivnitstvo*, Vol. 4, № 2, pp. 93-102.
6. Morachevsky, A. (2009), Physical chemistry of lead recycling. St. Petersburg: Polytechnic Publishing House, University, 270 p.
7. Sorokina, V. (2003), On the Issue of Recycling Lead Batteries, *Non-ferrous metallurgy*, № 2, pp. 28-36.
8. Tarasov, A., Besser, A., Grishin, Yu. (2001), Electrothermal recycling of battery scrap determines the efficiency of the technology, *Non-ferrous metallurgy*, No. 7, pp. 22 - 24.
9. Kalko, O. (2011), Disposal of Solutions After Desulfation of The Active Mass of Scrap Lead Batteries, *Life Safety*, No. 5(125), pp. 44-48.
10. Lamm, K. F. (1998), Secondary Lead, *Erzmetall*, Bd. 51, No. 6, pp. 438-455.
11. Dmitrikov, V., Stepova, A., Protsenko, O., Revak, O., Bahareev, V. (2018), Recycling of Lead-Tin Rechargeable Batteries. Show 1. Ecological and Chemical Aspects, *Ecological safety*, No. 2 (26), pp. 13-17.
12. Pistoia, G., Wiaux, J. P., Wolsky, S. P. (2001), Used Battery Collection and Recycling, Industrial Chemistry Library.

Стаття надійшла 26.12.2019.