

УДК 621.354:662.43

© 2011

*Дмитриков В. П., доктор технічних наук, професор,**Харак Р. М., кандидат технічних наук*

Полтавська державна аграрна академія

*Проценко О. В., кандидат хімічних наук,**Коломеєв В. І., викладач*

Дніпродзержинський державний технічний університет

**ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ
СВИНЦЕВО-ЦИНКОВИХ ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ****ПОВІДОМЛЕННЯ 1. ПРИНЦИПИ ПЕРЕРОБКИ, ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ***Рецензент – доктор сільськогосподарських наук, професор П. В. Писаренко*

Дана екологічна оцінка, розглянуті шляхи міграції у воду і ґрунт відпрацьованих свинцево-цинкових гальванічних елементів і акумуляторів. Запропонована схема їх переробки, що складається з механічної і хімічної частин. Досліджені хімічні реакції та кінетика процесів, що протікають при комплексній переробці відпрацьованих елементів, залежність їх ступеня кислотного розчинення від різних чинників. У лабораторних умовах скориговані особливості утилізації, що лежать в основі подальших технологічних процесів переробки.

Ключові слова: аграрні машини, акумулятори, гальванічні елементи, переробка, свинець, технологія, цинк, екологія.

Постановка проблеми. Акумулятори широко розповсюджені у машино-тракторних парках аграрних виробництв як важливі пускові пристрої. Відпрацьовані акумуляторні батареї, як і гальванічні елементи (загальна назва АКБ), часто викидають у навколишнє середовище (НС) разом з іншими промисловими і побутовими відходами [2, 5].

Для поховання відпрацьованих АКБ потрібні полігони, що виключають винесення металоконпонентів АКБ (свинцю, олова, цинку, кадмію) в НС. Втрати металів при цьому співрозмірні з витратами на виготовлення АКБ. При похованні відпрацьованих АКБ відбувається не лише відчуження земель, але й їх забруднення токсикантами – важкими металами, що утворюються при руйнуванні АКБ атмосферними і ґрунтовими водами.

Продуктами відпрацьованих свинцево-цинкових АКБ є металевий корпус із цинку, діоксид свинцю, сульфати цинку і свинцю (активна маса), сірчана кислота. Екологічні характеристики цинку і свинцю: у воді – ПДК_{Zn} = 0,1 ПДК_{Pb} = 0,03-0,1; у ґрунті – ПДК_{Zn} = 4,0, ПДК_{Pb} = 6 мг/кг [3].

Виходом з даної ситуації є комплексна пере-

робка відпрацьованих АКБ із максимальним поверненням токсикантів у сферу виробництв, що здійснюється в розвинених країнах. Щорічні потреби України в металах для електрохімічної промисловості досить суттєві, тому комплексна переробка відпрацьованих АКБ – актуальна й доцільна як з економічної, так і з екологічної точок зору [6].

Аналіз останніх досліджень і публікацій, у яких започатковано розв'язання проблеми. Прийнятною з точки зору екології та економіки технології переробки АКБ не існує. Відомі методи металургійної переробки базуються на різних типах плавлення металеві маси АКБ, однак при цьому завжди утворюються шкідливі пилогазові викиди та шлаки. Техніко-економічне порівняння промислових методів переробки АКБ свідчить на користь комплексних процесів із попереднім їх сортуванням на переробному підприємстві (метал – пластмаса – електроліт). За такого підходу відбувається економія різних матеріалів і не забруднюється навколишнє середовище.

Поліпшенню процесів вилучення корисних елементів і організації виробництва сприяють сучасні інформаційні технології [3, 4].

Мета досліджень – вивчення і розвиток принципів комплексної переробки відпрацьованих АКБ, розробка технології, що дає змогу повернути компоненти в сферу виробництва і поліпшити стан НС.

Завдання досліджень – аналіз хімічних процесів; розробка методології для апаратурно-технологічного оформлення схем утилізації відпрацьованих АКБ.

Матеріали і методика досліджень. Дослідження проводили в лабораторних умовах на установці, обладнаній п'ятигорлою колбою зі зворотним холодильником, краплинною ворон-

кою, термометром, капіляром подачі повітря і механічною мішалкою. Необхідну температуру в реакційній колбі підтримує блок регулювання температури, сполучений з електроплиткою. Подачу повітря від лабораторного компресора через капіляр контролюють реометром.

Аналізи на вміст компонентів у розчинах проводили за відомими методиками [1].

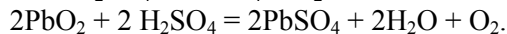
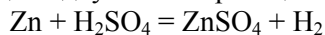
Результати досліджень. Утилізації АКБ передують сортування джерел струму. Переробці піддають блоки (елементи), які не можливо регенерувати, використовуючи методи технічної та хімічної переробки.

Комплексна переробка акумуляторного лому – складний процес, що включає після механічного дроблення і гідросепарації лому, наприклад, сепарацію різних металів як магнітною системою, так і із застосуванням осциляторів різних модифікацій для виділення немагнітних металів.

На повторну переробку для виготовлення АКБ, а також електротехнічних і інших виробів

направляють метали, поліпропіленову крихту і кек (рис. 1). В окремих випадках продукти утилізації доповнюють новими матеріалами відповідно до вимог нормативних документів на виробу, що випускаються.

Спочатку відпрацьовані свинцево-цинкові АКБ подрібнюють і розчиняють у 60%-ій сірчаній кислоті; при розчиненні цинку й оксиду свинцю відбуваються реакції:



У результаті утворюється змішаний розчин сульфатів цинку і свинцю, а також газоподібна суміш водню й кисню, які використовують у виробництвах для технічних цілей. Для виокремлення цинку і свинцю розчин сульфатів зазначених металів фільтрують і отримують осад сульфату свинцю, – в розчині залишається сульфат цинку, який після обробки розчином гідроксиду натрію в стехіометричному співвідношенні осідає у вигляді гідроксиду цинку.

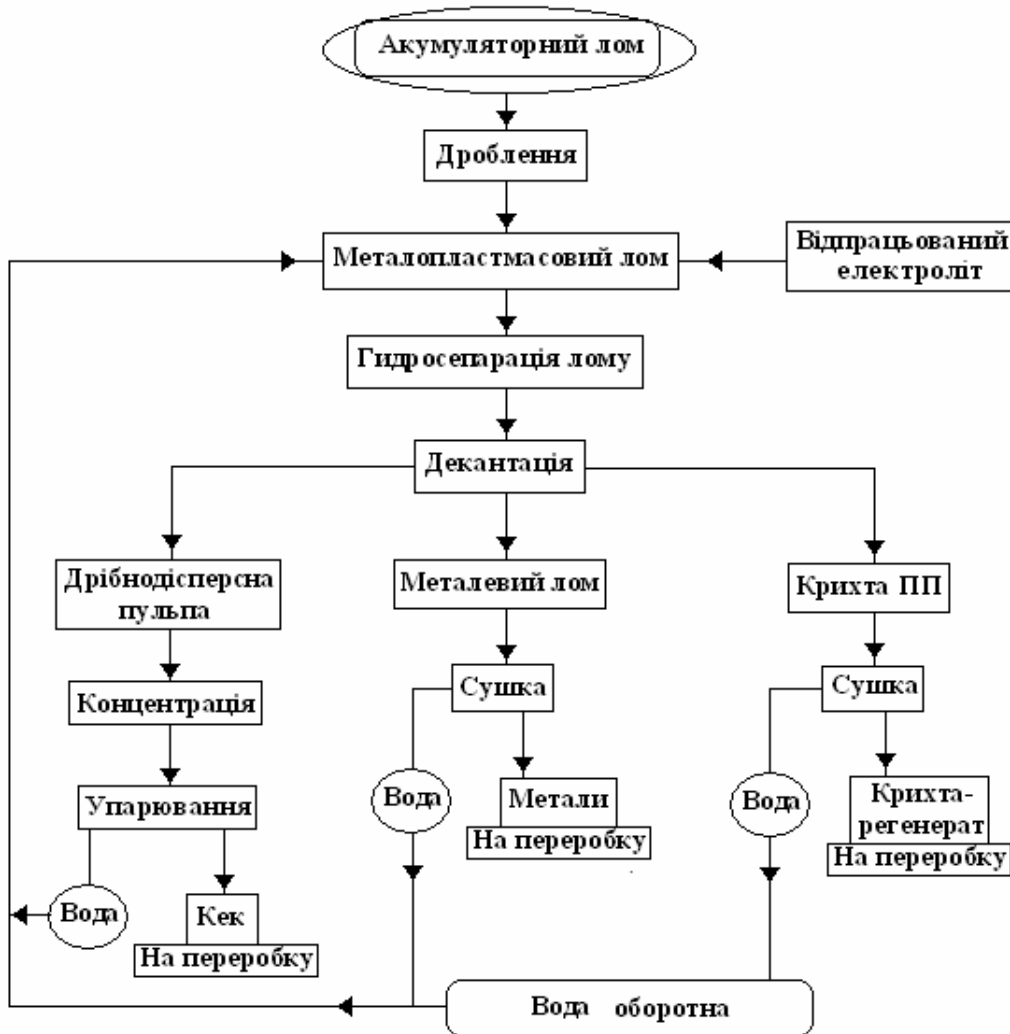
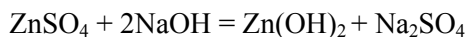
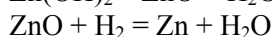
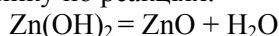


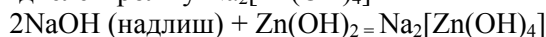
Рис. 1. Схема переробки акумуляторного лому



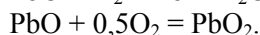
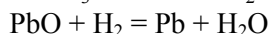
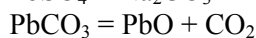
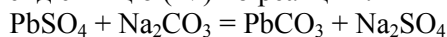
Осад фільтрують й отримують розчин сульфату натрію, який упарюють, кристалізують і сушать. Цинк з осаду його гідроксиду повертають у сферу виробництва АКБ у вигляді металевого цинку по реакціях:



або в сферу гальванічного виробництва у вигляді електроліту $\text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4]$



З осаду сульфату свинцю можна отримати товарні продукти – свинець у вільному вигляді або оксид свинцю (IV) по реакціях:



Слід зауважити, що відокремлення суміші сульфату й карбонату свинцю, які важко розчиняються у воді, не викликає особливих труднощів, оскільки їх константи розчинності істотно розрізняються: $\text{TP}_{\text{PbCO}_3} \ll \text{TP}_{\text{PbSO}_4}$ [1].

Кінетику розчинення шламу свинцево-цинкових гальванічних елементів (СЦГЕ) у сірчаній кислоті вивчали двома способами:

- при додаванні сірчаної кислоти в шлам СЦГЕ (I, КШ-2);
- при внесенні шламу СЦГЕ до сірчаної кислоти (II, ШК-2).

Результати кінетичних досліджень наведені на рисунку 2.

На початковому етапі (I) при взаємодії дрібнодисперсних частинок СЦГЕ з кислотою реакція протікає в кінетичній сфері. Перехід реакції в дифузійну область обумовлений утворенням осадкового шару СЦГЕ; швидкість реакції при цьому уповільнюється й лімітується завершуючою стадією процесу зовнішньої дифузії. Ступінь розчинення не перевищує 94–96 % при тривалості процесу 6 годин.

При внесенні шламу СЦГЕ до сірчаної кислоти (II) реакція протікає переважно в кінетичній області, – її швидкість визначає швидкість подачі шламу СЦГЕ в розчин сірчаної кислоти. Ступінь розчинення шламу СЦГЕ становить 95–97 %, тривалість процесу – 3 години.

Висновки. Проведена екологічна оцінка забруднень – основних компонентів свинцево-цинкових АКБ. Методами аналізу і синтезу, математичної статистики й хімічної кінетики досліджений ступінь розчинення лому АКБ. Запропоновані хіміко-механічні процеси для утилізації відпрацьованих АКБ аграрних машин.

Вивчені реакції хімічної переробки СЦГЕ, що лежать в основі створення технологічної схеми переробки АКБ. Досліджений ступінь розчинення лому СЦГЕ в залежності від концентрації сірчаної кислоти й швидкості перемішування розчину; визначені оптимальні умови: температура 20–25 °С, витрата 60 %-ої сірчаної кислоти – 3/1 моль компоненту активної маси, швидкість подачі суспензії активної маси в сірчану кислоту – 2 мл/с, витрата гідроксиду натрію – 2/1 на моль осаду.

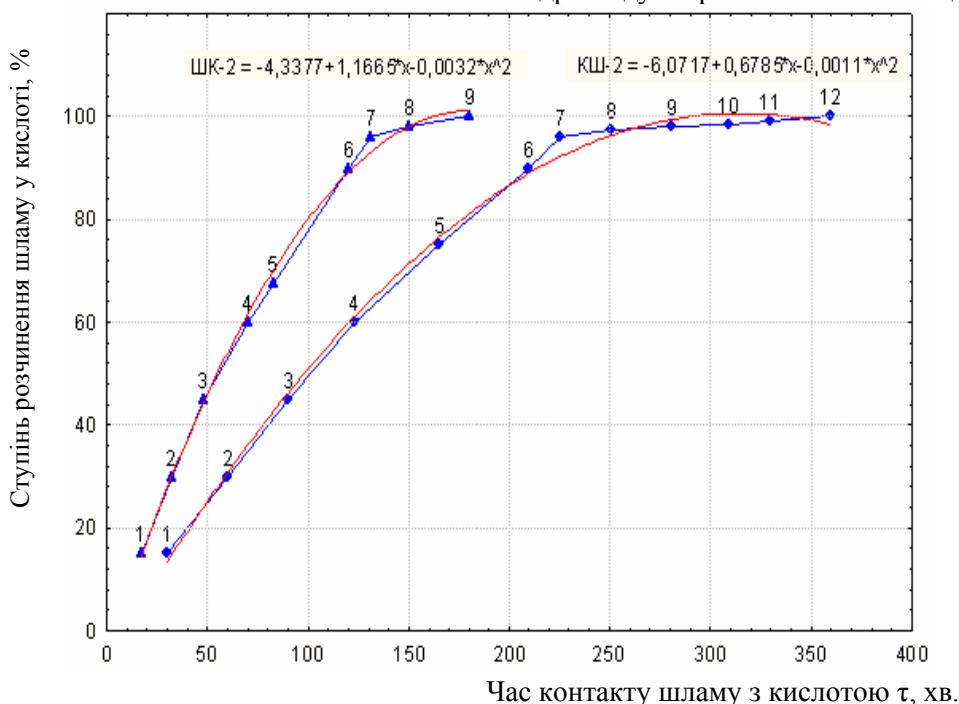


Рис. 2. Залежність ступеня розчинення шламу від часу його контакту з сірчаною кислотою

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
2. Астрелин И. М., Толстопалов Н. М. Современное состояние проблемы накопления и переработки твердых отходов в Украине // 36 праць Міжнар. наук.-техніч. конф. «Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології». – Черкаси: Вертикаль, 2004. – 291 с.
3. Волынский В. В. Применение информационных технологий в производственных процессах аккумуляторной промышленности / В. В. Волынский, А. В. Лопашев, И. А. Казаринов [и др.] // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2005. – №2 (7). – С. 60–77.
4. Кошелев В. А. Технично-економическое сравнение промышленных способов переработки аккумуляторов / В. А. Кошелев, Л. И. Дитятовский, Н. Т. Рыбачук [и др.] // Цветные металлы. – 2000. – №4. – С. 69–72.
5. Мандзюк І. А. Питання поводження з промисловими та побутовими відходами// Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003, №3. – С. 11–13.
6. Перспективы получения цветных и редких металлов из технологических отходов Украины / Под ред. Л. С. Галецкого, И. О. Бента. – К: Знание, 1994. – 30 с.