



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.05.74 (P. 170947)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1977

MKP
H01m 47/00

Int. Cl.²
H01M 10/54

CZYTELNIKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Adam Gierek, Stanisław Wolf, Zenon Adamczyk, Jerzy Gierek, Krystian Stencel, Janusz Gajda, Ryszard Skrzyś, Zdzisław Kwiek, Zygmunt Moryś

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

Sposób przerobu zużytych akumulatorów ołowiowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przerobu zużytych akumulatorów ołowiowych, zawierających w swoim składzie części metaliczne w postaci stopu ołowiowo-antymonowego, masę wypełniającą zawierającą siarczan i tlenki ołowiu, płyty izolacyjne, obudowę z tworzyw sztucznych i inne materiały oraz pozostałości kwasu siarkowego.

Dotychczas metody przerobu złomu akumulatorowego obejmują ręczne lub mechaniczne rozkruszanie plastikowej obudowy i jej częściowe lub całkowite oddzielenie od pozostałych składników wypełniających. Jedną z znanych metod przerobu złomu akumulatorowego oddzielenego częściowo od obudowy polega na jego przerobie w piecu szybowym wspólnie z aglomeratem otrzymywanym przy spiekaniu koncentratów ołowiowych. Ołów surowy otrzymywany w tym procesie wymaga rafinacji zanieczyszczeń. W tym procesie wytopu ołowiu surowego w piecu szybowym i jego rafinacji powstaje ponadto szereg półproduktów, takich jak pyły i zgary zawierające Pb, Sb, Cu, Ag, Zn, As, które tylko częściowo udaje się zagospodarować w innych procesach.

Istnieją inne metody, które zakładają w pierwszej fazie procesu przerobu złomu akumulatorów ołowiowych rozdział części organicznych od ołowionośnych, a następnie segregację części metalicznych od masy wypełniającej, przy czym do podstawowych czynności należy kruszenie skrzyń akumulatorów i ich dalsze mielenie na różnego typu młynach.

Miedzy operacją kruszenia i mielenia, jak również po mieleniu może być stosowane przesiewanie celem oddzielenia najczęściej stalowych złączy i innych elementów.

2

Oddzielenie obudowy i przekładek izolacyjnych w procesach zmechanizowanych dokonuje się poprzez otrzymywanie zawiesiny rozdrobnionej masy czynnej złomu akumulatorowego, względnie innych ciężkich cieczy zawieszonych. Części organiczne wynoszone na powierzchnię zawiesiny odprowadzane są jako odpad na zwal.

Ze względu na obecność kwasu siarkowego w zużytych akumulatorach, aparatura do wzbogacania winna być kwasoodporna, ścieki zaś wymagają neutralizacji. Dalszy przerób tak wzbogaconych ołowionośnych surowców polega na ich przetopie w zbiorniku (kotle) stalowym lub żeliwnym. Tak uzyskany stop można kierować ponownie do produkcji akumulatorów. Masę wypełniającą kieruje się natomiast do przerobu w piecu szybowym na ołów surowy po uprzednim jej spieczeniu jako dodatku do wsadu przy produkcji aglomeratu; przerabia się ją również bezpośrednio w procesie redukcyjnym w krótkich piecach obrotowych lub elektrycznych.

Wadą dotychczasowych sposobów przerobu złomu akumulatorów ołowiowych jest konieczność stosunkowo dokładnego rozdziału od siebie części metalicznych, masy wypełniającej siatki metaliczne i materiałów organicznych. Selektowny rozdział tych składników wymaga wielu operacji technologicznych i szeregu urządzeń niezbędnych do ich przeprowadzenia; pociąga to za sobą straty metalu oraz wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. Dalszy pirometalurgiczny przerób rozdzielonych części metalicznych i masy wypełniającej w piecach szybowych, obrotowych bądź elektrycznych jest uciążliwy zarówno dla obsługi jak i środowiska naturalnego.

Stosowane dotychczas w przerobie złomu akumulatorowego metody technologiczne i urządzenia powodują również powstawanie szeregu półproduktów w postaci materiałów pylistych, ścieków, zapyłonych gazów, a także odpadów, co wymaga stosowania skomplikowanych i kosztownych sposobów ich wtórnego odzysku, magazynowania i transportu oraz neutralizacji ich szkodliwego wpływu na naturalne środowisko. Wyjątkowo niekorzystną metodą w tym względzie jest proces przerobu złomu akumulatorowego w piecu szybowym łącznie z aglomeratem otrzymywanym w procesie spiekania koncentratu ołowiu.

Metoda ta powoduje bowiem otrzymywanie ołowiu surowego o dużym stopniu zanieczyszczenia, wymaga jego dalszej rafinacji według znanych metod. Towarzyszy temu niski uzysk ołowiu oraz duże straty antymonu i srebra, a także powstawanie różnych półproduktów rafinacji, wymagających z kolei dalszych kosztownych operacji, przy ich utylizacji. Równocześnie przebiegający w piecu szybowym proces charakteryzuje się takimi niekorzystnymi czynnikami, jak: zmienność składu chemicznego, niepełne wykorzystanie pojemności roboczej pieca, nierównomierność przesuwania się wsadu w dół pieca oraz powstawanie dużych ilości zapyłonych gazów, zawierających w swoim składzie części smoliste powstające w wyniku destylacji niecałkowicie spalonych produktów pirolizy składników organicznych zawartych w akumulatorach.

W wyniku tego komplikuje się proces odpylania ze względu na osadzanie się części smolistych, co w przypadku filtrów tkaninowych wywołuje wzrost oporu filtracji aż do jej całkowitego zahamowania. Często też występuje samozapłon pyłów i palenie się tkaniny filtracyjnej. W efekcie duża ilość pyłów przenika do atmosfery, a gazy wydzielane do atmosfery zawierają nadmierne ilości dwutlenku siarki.

Przerób złomu akumulatorów ołowiowych zanieczyszczonego substancjami organicznymi w piecach obrotowych i elektrycznych, charakteryzuje się analogicznymi wadami jak w przypadku pieca szybowego.

Sposobem według wynalazku, wstępnie rozkruszony złom akumulatorowy przetapia się w obecności wodorotlenku sodowego lub potasowego, w temperaturze powyżej 450°C. Przetapianie najprościej przeprowadza się pod warstwą wodorotlenku sodowego lub potasowego w tyglu ze stopu żelaza ogrzewanym paliwem stałym, gazowym lub elektrycznie.

Przetapianie można przyspieszyć prowadząc proces w wyższych temperaturach i przedmuchując stop gazem o własnościach redukcyjnych np. gazem otrzymanym w wyniku zachodzącego w czasie przetapiania, termicznego lub termochemicznego rozkładu organicznych składników złomu akumulatorowego. Celem osiągnięcia większego stopnia redukcji korzystnie jest co najmniej część powyższego gazu zwracać do strefy, w której odbywa się przetapianie.

Sposób według wynalazku umożliwia przerób złomu akumulatorów ołowiowych bezpośrednio po rozkruszeniu ich obudowy i po całkowitym lub tylko częściowym jej oddzieleniu od pozostałości oraz bez potrzeby oddzielenia podkładek izolacyjnych i innych części substancji organicznej, mniej lub bardziej trwale połączonej z częścią metaliczną i masą czynną akumulatora.

Pokruszony złom akumulatorowy dozuje się stopniowo do stopionego wodorotlenku sodowego lub potasowego, w którym następuje topienie części metalicznych stanowiących stop ołowiowo-antymonowy. Równocześnie masa

wypełniająca siatki, stanowiąca głównie mieszaninę $PbSO_4$, PbO i PbO_2 reaguje z wodorotlenkiem sodowym lub potasowym według znanych reakcji. Części organiczne złomu akumulatorowego ulegają zwykle najpierw w ciekłym wodorotlenku sodowym lub potasowym stopnieniu, a następnie pirolizie, tworząc gaz palny będący mieszaniną węglowodorów, wodoru i wody. Siarka zawarta w masie organicznej i masie czynnej akumulatora wiązana jest w trwałe związki siarczki i siarczany z wodorotlenkiem sodowym lub potasowym. Gaz redukcyjny wydzielony z destylacji masy organicznej reaguje ze związkami ołowiu i antymonu według znanych reakcji, w wyniku czego tworzy się stop ołowiu i antymonu.

Pozostała część gazu nie zużyta w procesie redukcji związków ołowiu i antymonu wydobywa się na zewnątrz kotła skąd może być odprowadzona i zużyta do celów grzewczych. Spalenie odprowadzanego gazu i jego wykorzystanie można przeprowadzać w różnych instalacjach, w tym m. in. stosując go jako dodatek do gazu koksowniczego lub ziemnego, względnie do mieszaniny pyłu węglowego i powietrza. W związku ze znikomą zawartością siarki w gazie i obecnością wolnego wodorotlenku metalu alkalicznego w strefie, w której odbywa się przetapianie, proces nie wymaga instalacji wykonanej z materiałów kwasoodpornych i wykazuje szereg zalet w stosunku do sposobów dotychczasowych, zwłaszcza w zakresie zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska naturalnego.

Otrzymany w procesie produkcyjnym według wynalazku stop ołowiu z antymonem charakteryzuje się dużą czystością, co umożliwia, po korekcie składu chemicznego, jego bezpośrednie, powtórne wykorzystanie do produkcji akumulatorów lub do innych celów bez potrzeby stosowania wstępnej – jak w metodach dotychczas znanych – rafinacji do czystego ołowiu.

Powstający w procesie produkcji żużel może w przypadku niepełnej redukcji zawierać od 15,0 do 30% Pb i od 1,0% do 2,5% Sb . Żużel ten z dodatkiem koksiku jest kierowany według wynalazku do przerobu, np. w znanych piecach obrotowo-wahadłowych.

Taki przerób żużla posiada tę zaletę, że pozwala uzyskiwać ołów antymonowy o wysokim stopniu czystości, umożliwiając jego bezpośrednie wykorzystanie, po korekcie ilości antymonu, np. do produkcji metalicznych części akumulatorów. Sposób według wynalazku bliżej wyjaśniono na przykładzie.

Przykład: W żelownym tyglu, o wnętrzu w postaci cylindra średnicy 1 m i wysokość 1,5 m z gazoszczelną pokrywą z ogniotrwałego materiału zaopatrzoną w gazoszczelną rynną zasypową wsadu i odprowadzającą powstających gazów, ogrzewa się przeponowo za pomocą elektrycznej nagrzewnicy oporowej 1500 kg bezwodnego wodorotlenku sodowego. Po osiągnięciu przez ciekły wodorotlenek temperatury 500°C, przez rynną zasypową wprowadza się do tygla stopniowo w ciągu godziny, 4500 kg pokruszonego złomu akumulatorowego o granulacji poniżej 50 mm, zawierającego wagowo około 65% Pb i 3% Sb .

Wydzielające się gazy częściowo odprowadza się i wykorzystuje w innym miejscu jako dodatek np. do gazu opałowego, a częściowo zwraca do strefy przetapiania złomu. Temperaturę 500°C otrzymuje się przez 6,5 godzin od chwili zakończenia operacji wprowadzania złomu akumulatorowego, po czym otwiera się otwór wyciekowy usytuowany w pobliżu dna tygla i za pomocą rynny spustowej rozlewa się otrzymany stop metaliczny do wlewnic.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób przerobu zużytych akumulatorów ołowiowych, w drodze przetapiania wstępnie rozkruszonego złomu, zawierającego: części metaliczne w postaci stopu ołowio-
5 wo-antymonowego, masę wypełniającą zawierającą siarczan i tlenki ołowiu, płyty izolacyjne, obudowę z tworzyw sztucznych oraz inne materiały, zwłaszcza pozostałości kwasu siarkowego, **znamienny tym**, że przetop złomu pro-

wadzi się najkorzystniej w tyglu lub kotle ze stopu żelaza z odprowadzaniem gazów, w obecności wodorotlenku sodowego lub potasowego w temperaturze powyżej 450°C, wykorzystując powstałe gazy do redukcji związków ołowiu zawartych w powstałym żużlu i intensyfikacji procesu
między innymi przez zwracanie tych gazów do strefy przetopu oraz wykorzystując te gazy jako dodatek do gazu koksowniczego lub ziemnego lub do mieszaniny pyłu węglowego i powietrza dla celów grzewczych.