



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.10.78 (P. 210179)

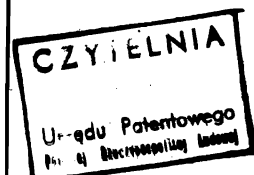
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.06.80

Opis patentowy opublikowano: 25.07.1983

Int. Cl.³

HO1M 10/54
C22B 7/00



Twórcy wynalazku: Stanisław Wolff, Józef Bigaj, Konrad Cieplý, Jerzy Godek, Robert Godula, Andrzej Pers, Andrzej Poloczek, Tadeusz Siemek, Ryszard Skrzyś, Zbigniew Stolarski, Stanisław Turek, Jan Gazda, Jan Kawka

Uprawniony z patentu: Kombinat Górniczo-Hutniczy Cynku i Ołowiu Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław”, Bukowno k/Olkusza (Polska)

Sposób rozdzielania składników złomu kadmowo-niklowych akumulatorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdzielania składników złomu kadmowo-niklowych akumulatorów na drodze pirometalurgicznej przez odparowanie kadmu.

Złom kadmowo-niklowych akumulatorów stanowi cenny surowiec wtórny do wytwarzania koncentratu kadmowego i stopu żelazoniklu. Rozdzielanie poszczególnych składników złomowanych akumulatorów stanowi poważny problem ze względu na trudność uzyskania odpowiedniej ich czystości.

Głównym składnikiem akumulatorów są: żelazo, nikiel, kadm, wodorotlenek potasu i części organiczne stanowiące przekładki pomiędzy ogniwami. Ich udział procentowy w stosunku do całej masy wynosi około 55,0% żelaza 10,0% niklu 7,5% kadmu i 3,0% części organicznych.

Dotychczas znanych jest kilka metod rozdziału składników zużytych akumulatorów kadmowo-niklowych. Jedna z nich polega na ręcznym rozbrajaniu i segregacji poszczególnych składników, zwłaszcza kadmowych i niklowych mas wypełniających wnętrza dodatnich i ujemnych płytek.

Dodanie płytki z wypełnieniem związkami niklu wykorzystuje się jako półprodukt do wytwarzania stopu żelazo-niklowego.

Płytki ujemne wypełnione kadmem przetwarzane są wspólnie z materiałami ołowionośnymi w piecach obrotowo-wahadłowych z dodatkiem koksu, sody i złomu żelaza.

2

Podczas przetopu odpędzany jest metaliczny kadm i jego związki które utleniają się i przechodzą w pył odcągany łącznie z gazami. Pyły wychwytywane są w odpylni jako koncentrat tlenku kadmowego.

Inny sposób rozdzielania kadmu od związków niklu i innych składników złomu, polega na zastosowaniu metod hydrometalurgicznych. Złom akumulatorowy rozcinany jest mechanicznie na kawałki, a następnie przemycany wodą celem wymycia ługu potasowego stanowiącego elektrolit akumulatorów zasadowych. Następnie przemity złom porażony jest w temperaturze 723 K celem utlenienia składników metalicznych, po czym poddaje się go ługowaniu w roztworze azotanu amonu NH_4NO_3 przeprowadzając do roztworu kadm w formie azotanu amonowo-kadmowego $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$.

Ługowanie tlenku kadmu przebiega według następującej reakcji: $\text{CdO} + 4\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Kadm wytrąca się z roztworu podciśnieniowego jako węglan kadmu za pomocą dwutlenku węgla. Po odsączeniu węglanu kadmu z roztworu ekstrahuje się resztki zawartego tam niklu za pomocą kwasu naftoesowego z dodatkiem kwasu azotowego. Po odparowaniu roztworu otrzymuje się azotan niklu. Pozostałość po ługowaniu zawierająca nikiel, oraz żelazo przetwarzana jest na stop żelazowo-niklowy.

Znany jest także sposób przerobu złomu niklo-
wo-kadmowego według opisu patentowego RFN nr
1583874 polegający na stapianiu go w obecności
stałego środka redukującego zawierającego węgiel,
odparowaniu kadmu a następnie jego utlenieniu
i wychwyceniu w odpylniach, podczas gdy nikiel
wraz z żelazem wypada jako stop żelazo-niklowy.

Przedstawione metody rozdzielania składników
złomu akumulatorów kadmowo-niklowych mają
szereg wad. Ręczne rozbrajanie zużytych akumula-
torów obok dużej pracochłonności i uciążliwości
jest czynnością, która stanowi duże zagrożenie dla
pracowników z uwagi na wdychanie unoszących
się pyłów ogromnie toksycznego kadmu. Selektyw-
ność ręcznego rozdziału składników akumulatorów
nie jest zadowalająca. Akumulatory małych roz-
miarów ze względu na pracochłonność wogóle nie
są rozbrajane.

Perferowane płytki z blachy żelaznej wypełnia-
ne związkami kadmu, zanieczyszczone związkami
niklu stanowią surowiec kadmowy przerabiany
razem z materiałami ołowionymi w procesie
wytopu ołowiu w piecu obrotowo-wahadłowym.
Podczas wytopu kadm zostaje odpędzony i w po-
staci pylistego tlenku i razem z związkami ołowiu
i cynku wychwycony w odpylni. Żelazo i nikiel
zanieczyszczające płytki wypełnione związkami
kadmu przechodzą do żużla i są bezpowrotnie stra-
cone.

Druga z opisanych metod charakteryzuje się
wprawdzie znaczną selektywnością rozdziału skład-
ników, lepszym ich wykorzystaniem i większą wy-
dajnością, lecz obejmuje dużą ilość operacji techno-
logicznych przebiegających przy udziale żrących
środków o dużym zagrożeniu, takich jak kwas nafto-
sowy czy azotowy. Problemem są tu także ście-
ki po przemywaniu akumulatorów zawierające roz-
twór KOH, które trzeba przed odprowadzeniem
neutralizować.

Proces wymaga dużej ilości kosztownych urzą-
dzeń i odczynników. Proces odparowywania kadmu
według opisu patentowego RFN nr 1583874 prze-
biega zbyt intensywnie. Wpływa na to wysoka
temperatura procesu i redukcja związku kadmu
do kadmu metalicznego. Wybuchowe parowanie
kadmu porywa za sobą mechaniczne cząstki wsadu
którymi najczęściej są związki niklu. Pyły te
zanieczyszczają koncentrat tlenku kadmowego wy-
chwytywany w odpylni. Wysoka temperatura pro-
cesu odpędzania kadmu zapoczątkowuje parowa-
nie niklu, które również przechodzi do koncentratu
kadmowego. Zanieczyszczeń tych nie można lek-
ceważyć gdyż związki niklu bardzo utrudniają
dalszy elektrolityczny proces otrzymywania meta-
licznego kadmu.

Istotną wadą sposobu według patentu RFN nr
1583874 jest to, że produkt końcowy otrzymany
po odparowaniu kadmu jest jednorodnym stopem
żelazo niklowym z reguły o niskim udziale niklu
w stosunku do żelaza. Zwiększenie w tym stopie
udziału niklu możliwe jest tylko poprzez kosztow-
ne świeżenie tego stopu i wyprowadzenie z niego
żelaza w formie tlenków żelaza do żużla.

Celem wynalazku jest lepsze wykorzystanie
cennych składników zużytych akumulatorów,

zwłaszcza kadmu i niklu, a więc zwiększenie stop-
nia ich odzysku i zwiększenie stopnia selektyw-
ności ich rozdziału oraz zwiększenie użyteczności
stopu żelazo-niklowego. Dla osiągnięcia tego celu
stawia się za zadanie ustalenia postępowania tech-
nicznego które zwiększy kontakt związków niklu
z reduktorami i przedłuży czas intensywnej re-
dukcji, zapobieganie parowaniu niklu, przedłuży
czas odparowania kadmu i doprowadzi do powsta-
nia niejednorodnej mieszaniny żelaza i niklu.

Według wynalazku cel ten osiąga się przez odpa-
rowanie kadmu i związków kadmu z akumulatorów
nie rozdzielonych w wyniku ogrzania ich do
temperatury 1273—1473 K nie dopuszczając do
stopnia złomu. Pary tlenku kadmowego zestalają
się na pylisty tlenek kadmowy który wychwytu-
je się w odpylniach.

Równocześnie z odparowaniem kadmu prowadzi
się redukcję niklu za pomocą związków węgla
zawartych w ogniwach akumulatorów oraz za po-
mocą żelaza. Redukcja niklu zachodzi intensywnie
dzięki ścisłemu kontaktowi reagujących ze sobą
związków oraz dzięki temu, że w obudowach
akumulatorów istnieją najlepsze warunki redukcji.
Przez cały czas procesu odpędzania kadmu i re-
dukcji niklu złom akumulatorowy jest przemiesz-
czany w obrotowym piecu.

Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzyma-
nie koncentratu kadmowego bez zanieczyszczeń
związkami niklu. Sposobem według wynalazku
usunięto przyczyny tego zanieczyszczenia jakimi
było zbyt intensywne odparowanie kadmu, które-
go uchodzące pary porywały mechanicznie pyliste
cząstki wsadu oraz zapoczątkowanie parowania
niklu, którego pary po utlenieniu przedostawały
się do koncentratu tlenku kadmowego.

Bardzo istotną zaletą jest korzystny charakter
fizyczny i chemiczny końcowego produktu po od-
pędzeniu ze złomu związków kadmu i metaliczne-
go kadmu. Atmosfera redukująco-utleniająca
stworzyła korzystne warunki do redukcji zwią-
zków niklu. Zachodzi ona pod wpływem wytwor-
zonych w temperaturze procesu gazowych węglow-
odanów oraz pod wpływem metalicznego żelaza,
w atmosferze utleniającej pieca obrotowego.

Atmosfera redukująco-utleniająca stworzona
w obrotowym piecu zapewnia korzystne warunki
dla redukcji związków niklu, która to redukcja
zachodzi pod wpływem przekształconych w fazę
gazową składników organicznych złomu jak rów-
nież pod wpływem kontaktu tych związków z że-
lazem. Ta część żelaza, która posłużyła do zredu-
kowania związku niklu przechodzi w postać tlen-
kową. Część żelaza pod wpływem atmosfery utle-
niającej przeobraża się w tlenki. W ten sposób
produkt końcowy procesu ma postać mieszaniny
spieczonych cząstek metalicznego niklu i metalicz-
nego żelaza a także tlenków żelaza o bardzo nie-
jednorodnej strukturze fizycznej i chemicznej. Ta
właściwość umożliwia za pomocą prostych operacji
przesiewania lub separacji magnetycznej wydzielić
frakcję o dowolnym udziale w niej niklu w stosun-
ku do żelaza.

Wynalazek przedstawiono w opisie przykładu je-
go wykonania. Zużyte akumulatory kadmowo-nik-

5

lowe podawane są w sposób ciągły przenośnikami taśmowymi poprzez rynną wsadową do pieca obrotowo-przewalowego. Rolę reduktora spełniają tu metaliczne żelazo oraz przekładki z tworzywa sztucznego stanowiące izolację pomiędzy elektrodami. Wprowadzony do obrotowego pieca wsad miesza się i przesuwa w kierunku pochyłości pieca. Czas przebywania materiału w piecu wynosi 4 godziny. Piec opalany jest pyłem węglowym. Gorące gazy przepływają w kierunku przeciwnym do ruchu materiału. Wlotowa część pieca najdalej położona od źródła ogrzewania, nagrzewa się do temperatury 573 K. Następuje tu odparowanie wilgoci i woda krystalizacyjnej związanej z tlenkami niklu takimi jak Ni_2O_3 , $6\text{H}_2\text{O}$, NiO , $9\text{H}_2\text{O}$, NiO_4 , H_2O . Im bliżej wylotu pieca wzrasta w nim temperatura aż do 1473 K. W tej temperaturze zachodzi odparowanie kadmu i jego związków oraz redukcja tlenków niklu. Pary kadmu i jego związków w atmosferze gorącego powietrza utleniają się i przechodzą w postać pyłu. Pył ten wychwytywany jest w układzie odpylającym składającym się z kanału balonowego, chłodnicy atmosferycznej oraz odpylni tkaninowej. Wytrącony w kanale balonowym pył kadmu zawracany jest powtórnie do pieca. Wychwycony w odpylni tkaninowej tlenek kadmu zawierający 50% Cd przerabiany jest metalurgicznie na metaliczny kadm. Zredukowa-

6

ny do metalu nikiel w postaci grudek w mieszaninie z żelazem z obudowy akumulatorów odprowadzane są wylotem pieca na pryzmę. Mieszaninę tą przesiewa się na sicie o oczkach 10 mm. Dolny produkt jest mieszaniną spieczonych cząstek metalicznego niklu i żelaza o wysokim udziale niklu. Udział niklu reguluje się dobierając sito o odpowiednich średnicach otworów. Otrzymany produkt o odpowiednio dobranym składzie chemicznym przetapia się dopiero w piecu ługowym na stop.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdzielania składników złomu kadmowo-niklowych akumulatorów na drodze pirometalurgicznej przez odparowanie kadmu, utlenienie go, wychwycenie w postaci pyłu w odpylni oraz redukcję związków niklu, **znamienny tym**, że odparowywanie kadmu i jego związków oraz redukcję związków niklu prowadzi się w temperaturze niższej od temperatury topności żelaza i niklu, to jest w temperaturze 1273—1473 K.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddawany pirometalurgicznemu rozdzielaniu złom niklowo-kadmowych akumulatorów poddawany jest przewalającemu przemieszczaniu w kierunku przeciwnym do strumienia wywiewanych gazów technologicznych.