



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 142021

(13) U

(51) МПК

H01M 10/24 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2019 10415	(72) Винахідник(и): Дмитриков Валерій Павлович (UA), Проценко Олександр Васильович (UA), Горб Олег Олександрович (UA), Іванов Олег Миколайович (UA), Запорожець Микола Іванович (UA), Крикунова Валентина Юхимівна (UA), Опара Надія Миколаївна (UA)
(22) Дата подання заявки: 17.10.2019	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.05.2020	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 12.05.2020, Бюл.№ 9	(73) Власник(и): ПОЛТАВСЬКА ДЕРЖАВНА АГРАРНА АКАДЕМІЯ, вул. Сковороди, 1/3, м. Полтава, 36003 (UA)

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЗАЛІЗО-НІКЕЛЕВИХ АКУМУЛЯТОРІВ

(57) Реферат:

Спосіб переробки відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів передбачає попереднє розділення металовмісної маси акумуляторів від пластикових елементів корпусу з наступним розчиненням металовмісної маси відпрацьованих акумуляторів у сірчаній кислоті з отриманням сульфатів металів. Сульфати металів піддають осадженню гідрооксидом амонію, з пропусканням через розчин повітря з додаванням у стехіометричній кількості пероксиду водню, двовалентного нікелю та тривалентного заліза, які у вигляді осаду, після фільтрування і виокремленням фільтрату у вигляді кристалічного сульфату амонію, розділяють гідрооксидом амонію з послідуною фільтрацією на вакуум-фільтрі з отриманням фільтрату - гідрооксиду тривалентного заліза, що підлягає послідовному висушуванню, перетворенню у барвник та вилученню залізного порошку, та осаду - аміачного комплексу двовалентного нікелю, який піддається послідовному випарюванню та сушінню.

UA 142021 U

Корисна модель належить до галузі електротехніки та промислової екології, - зокрема технологічних прийомів переробки джерел струму - залізо-нікелевих акумуляторів, з отриманням після переробки сукупності мас кольорових металів, полімерних матеріалів та хімічних речовин, придатних до подальшого використання.

Відомий спосіб переробки відпрацьованих акумуляторних батарей (патент РФ № 2573650) шляхом їх подрібнення при температурі 40-50 °С і подальшого сортування з метою вилучення корисних компонентів. Процес подрібнення проходить поетапно: після сортування батареї піддаються попередньому і остаточному подрібненню, магнітній сепарації, просіюванню. При неможливості отримати досить чисті компоненти масу частинок піддають переплавці.

Недоліками даного способу є висока ступінь втрат немагнітних компонентів акумуляторних батарей, особливо при подальшому використанні методу переплавлення.

Відомий спосіб [а.с. 74728, СРСР, МПК 21В26/01] переробки непридатних свинцевих пластин, що включає виплавлення металу решіток, подрібнення сульфатно-оксидної фракції, завантаження порошкоподібної фракції в катодний простір електродізера, проведення електролізу, вилучення губчастого свинцю, його брикетування і переплавлення.

Недоліком даного способу є значна трудомісткість процесу переробки.

Відомий спосіб підготовки брухту свинцевих акумуляторів [Купряков Ю.П. Виробництво важких кольорових металів із брухту і відходів. - Харків: "Основа", 1992. – С. 118-128] до металургійного переділу шляхом оброблення акумуляторів за допомогою двостадійного подрібнення в одновалковій і молотковій дробарках, мокрого ситового просівання на віброгрохоті з одержанням підрешетного окисно-сульфатного металевго концентрату і надрешетного продукту, що містить шматки моноблоків і сепараторів (органіку). Надрешетний продукт надходить надалі на сортування у важкосередовищній суспензії. Свинець, що осів, після промивання і сушіння направляють на переплав, а органіку, що спливла, - на акумуляторні заводи для повторного використання.

Недоліком цього способу є неглибока ступінь переробки відпрацьованих акумуляторів з недостатнім рівнем видобутку металевих компонентів, полімерних матеріалів та хімічних речовин, придатних до повторного використання.

Відомий інший спосіб переробки відпрацьованих акумуляторних батарей [а.с. СРСР № 120236] з відновленням активної маси залізо-нікелевих акумуляторів, що включає їх промивання, сушіння, подрібнення з відмиванням та сушінням продукту подрібнення. Для утилізації компонентів батарей використовують різні хімічні реагенти, гідрометалургійну переробку.

Недоліками способу є висока ступінь втрат при кислотно-лужній обробці акумуляторних батарей, особливо при використанні методу флотації.

Відомий також спосіб вилучення нікелю з відпрацьованих лужних акумуляторів ламельної конструкції за [патентом РФ № 2345449 МПК H01M 10/54], який дозволяє одержувати нікель, після попереднього механічного подрібнення, шляхом вилучення і фракціонування нікелевмісної маси внаслідок термічної обробки.

Недоліками відомого способу є недостатньо повне вилучення корисних компонентів лужних акумуляторів, наявність значних відходів, періодичність протікання процесу.

Найбільш близьким аналогом для заявленого способу є спосіб вилучення нікелю та цинку з відпрацьованих лужних акумуляторів [за патентом України на корисну модель UA135123 (H01M 10/24 (2006.01), H01M 10/42 (2006.01)], який дозволяє одержувати цінні метали шляхом розчинення металовмісної маси відпрацьованих акумуляторів у сірчаній кислоті, з отриманням сульфатів металів, що в подальшому піддаються гідрохімічному поділу, за рахунок розділу на дві фази - рідку, розчинну сіль метацинкової кислоти і нерозчинну у вигляді твердого осаду гідроксиду нікелю, які можна розділити шляхом фільтрації, тобто зробити декантацію (виокремлення) осаду гідроксиду нікелю.

Недоліком аналогу є неможливість відокремлення сульфатів заліза та нікелю для залізо-нікелевих акумуляторів в рамках запропонованого у способі хімічного поділу.

Виконаний заявником аналіз рівня техніки, в який включається пошук по патентних, науково-технічних та інших видах джерел інформації, які містять відомості про аналоги заявленого технічного рішення корисної моделі, дозволив встановити, що заявник не виявив аналог, який характеризувався би ознаками, ідентичним істотним ознакам технічного рішення.

Визначення із переліку виявлених аналогів прототипу, як найбільш близького до істотних ознак корисної моделі, дало можливість виявити сукупність суттєвих ознак корисної моделі та окреслити множину суттєвих, по відношенню до передбаченого результату, відповідних відмінних ознак в заявленому рішенні, які виявлено в формулі корисної моделі.

Задачею корисної моделі поставлена розробка способу переробки відпрацьованих залізо-нікелевих відпрацьованих акумуляторів, який би поглиблював ступінь переробки даних типів акумуляторів з максимізацією виокремлення похідних продуктів переробки при дотриманні умов екологічної безпечності та дотриманні принципів енерго- та ресурсозбереження.

Поставлена задача вирішується тим, що активну масу та залізо-нікелеві електроди відпрацьованих акумуляторів розчиняють у сірчаній кислоті з наступним осадженням гідрооксидом амонію, з пропусканням через розчин повітря з додаванням у стехіометричній кількості пероксиду водню, двовалентного нікелю та тривалентного заліза, які у вигляді осаду, після фільтрування і виокремленням фільтрату у вигляді кристалічного сульфату амонію, обробляють гідрооксидом амонію з послідовною фільтрацією на вакуум-фільтрі з отриманням фільтрату - гідрооксиду тривалентного заліза, що підлягає послідовному висушуванню, перетворенню у барвник та вилученню залізного порошку, та осаду - аміачного комплексу двовалентного нікелю, який піддається послідовному випарюванню та сушінню.

В основу запропонованого способу утилізації відпрацьованих акумуляторів покладена реагентна утилізація. Спосіб складається з технічної та хімічної переробки. Технічна - вдає із себе операцію виокремлення пластикових елементів корпусу акумуляторів, шляхом їхнього спливання у водному середовищі, від металовмісної внутрішньої частини акумулятора після механічного дроблення акумуляторів з утворенням металопластмасового брухту. Хімічна переробка полягає в додаванні в об'єм з активної маси та залізо-нікелевих електродів сірчаної кислоти, що призводить до утворення концентрованих розчинів сульфатів нікелю та заліза. Отримані сульфати осаджуються гідроксидом амонію. Необхідним елементом при осадженні нікелю та заліза з розчинів їх сульфатів є пропускання повітря через розчин і разом з ним добавлення у розчин у стехіометричній кількостях пероксиду водню. Це дозволяє осаджувати тривалентне залізо у вигляді гідроксиду, так як розчинність останнього набагато менша від гідроксиду двовалентного заліза ($\text{PR}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}=3,2 \cdot 10^{-38}$, $\text{PR}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}=1 \cdot 10^{-15}$). При цьому окиснення заліза у вигляді гідроксиду тривалентного заліза відбувається у два рази швидше, ніж у вигляді іонів двовалентного заліза та солі. Так стандартні електродні потенціали складають: $E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}=0,71\text{В}$; $E^{\circ}_{\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3}=0,27\text{В}$.

При взаємодії з сірчаною кислотою відбувається виділення водню, який теж може бути зібраний. Отримані гідрооксиди тривалентного заліза та двовалентного нікелю після фільтрування та відділення кристалічної форми сульфату амонію, розділяються фізико-хімічним поділом послідовним додаванням гідрооксиду амонію у їхню суміш та наступним їх відділенням на вакуум-фільтрах та висушуванням у вакуум-випарних апаратах. Висушений гідроксид заліза перетворюють у залізний порошок.

Розглянемо приклад здійснення запропонованого способу. На кресленні представлена технологічна схема переробки залізо-нікелевих акумуляторів.

Перед здійсненням основного етапу вилучення корисних речовин з відпрацьованих акумуляторів вони підлягають механічному подрібненню та виокремленню неметалевих компонентів з подрібненої маси (не схемі на вказано).

Активну масу та залізо-нікелеві електроди з мірника 1 завантажують в реактор 2, обладнаний мішалкою з електроприводом. У реактор з ємності 3 через мірник 4 подають необхідну кількість сірчаної кислоти для розчинення активної маси та електродів.

У результаті реакції утворюється водень, який через каплевідбійник 5 і зворотний холодильник 6 збирають в газгольдері 7.

Кислий розчин, що містить сульфати двовалентного нікелю і двовалентного заліза, подають насосом 8 в ємність 9, звідки кислий розчин через мірник 10 надходить в реактор 11.

Реактор 11 обладнаний мішалкою з електроприводом і барботером для подачі повітря від компресора 12. З ємності 13 через мірник 14 в реактор 11 подають гідроксид амонію, що призводить до осадження гідроксидів двовалентного нікелю і тривалентного заліза. Разом з повітрям до реактора 11 спрямовують стехіометричну кількість перекису водню. Розчин разом з осадом з реактора 11 направляють на вакуум-фільтр 15.

Фільтрат піддають випаровуванню в апараті 16 і сушінню в апараті 17, після чого кристалічний сульфат амонію надходить на склад. Осад знімають з вакуум-фільтра 15 і шнеком 18 подають в апарат 19, обладнаний мішалкою з електроприводом.

У реактор 19 з ємності 20 через мірник 21 подають гідроксид амонію. Розчин разом з осадом з реактора 19 подають на вакуум-фільтр 22. Фільтрат випарюють у апараті 23 і сушать в апараті 24, після чого сухий гідроксид тривалентного заліза надходить на склад.

Наступні технологічні перетворення гідроксиду тривалентного заліза в барвник і залізний порошок на схемі не показані.

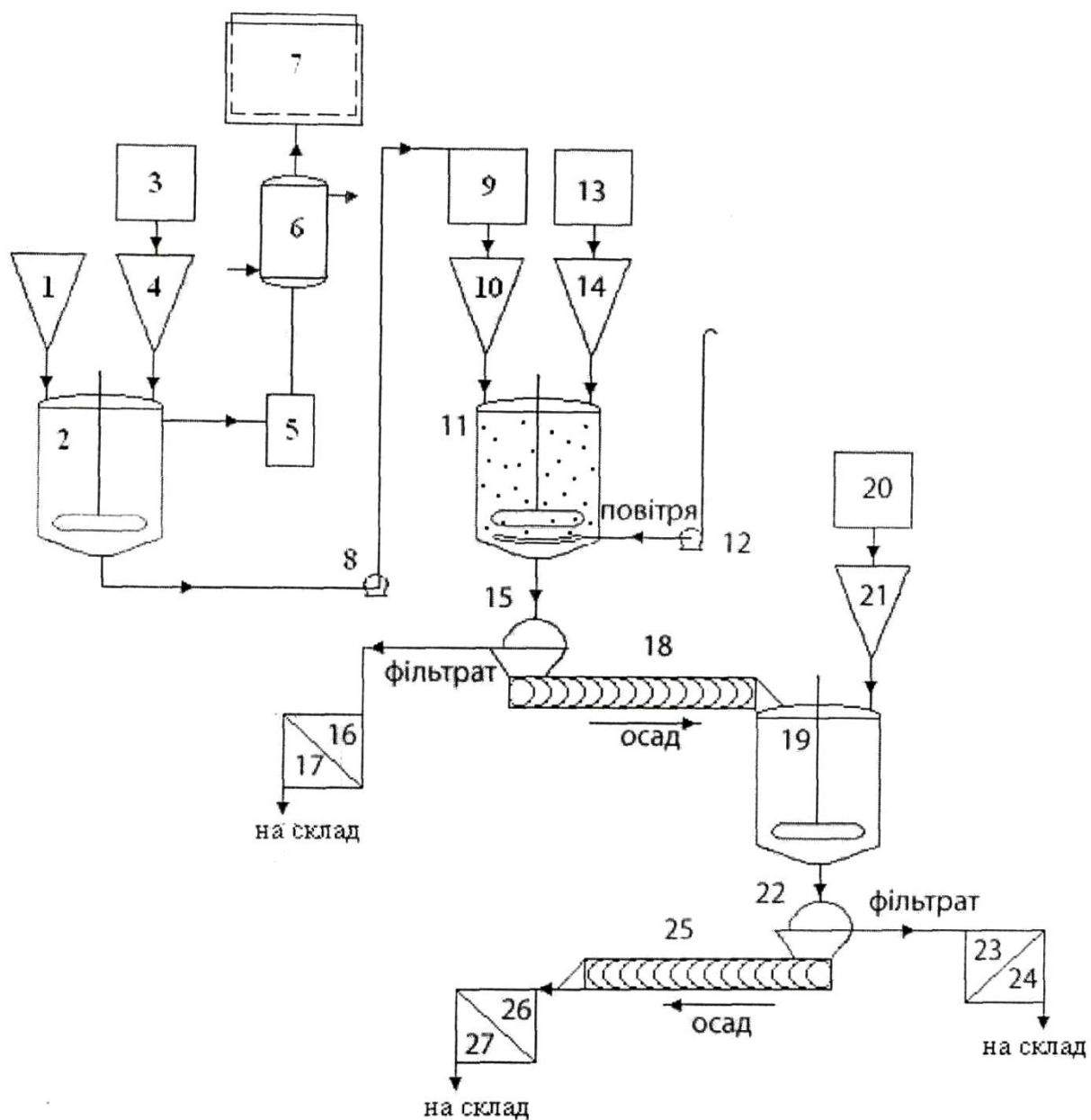
Осад знімають з вакуум-фільтра 22 і шнеком 25 подають на випарний апарат 26 і сушарку 27. Кристалічний аміачний комплекс двовалентного нікелю після сушіння надходить на склад.

Таким чином, використання запропонованого способу переробки дозволяє виділяти з відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів вартісні компоненти: цінні метали (залізо та аміачний комплекс нікелю), сульфат амонію, водень.

Спосіб переробки відпрацьованих лужних акумуляторів за пропонованою схемою пройшов лабораторні та пілотні випробування, які підтвердили його ефективність і здатність переробляти відпрацьовані акумулятори з дотриманням принципів безвідходної технології, енерго- і ресурсозбереження.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб переробки відпрацьованих залізо-нікелевих акумуляторів, що передбачає попереднє розділення металовмісної маси акумуляторів від пластикових елементів корпусу з наступним розчиненням металовмісної маси відпрацьованих акумуляторів у сірчаній кислоті з отриманням сульфатів металів, який **відрізняється** тим, що сульфати металів піддають осадженню гідрооксидом амонію, з пропусканням через розчин повітря з додаванням у стехіометричній кількості пероксиду водню, двовалентного нікелю та тривалентного заліза, які у вигляді осаду, після фільтрування і виокремленням фільтрату у вигляді кристалічного сульфату амонію, розділяють гідрооксидом амонію з послідуною фільтрацією на вакуум-фільтрі з отриманням фільтрату - гідрооксиду тривалентного заліза, що підлягає послідовному висушуванню, перетворенню у барвник та вилученню залізного порошку, та осаду - аміачного комплексу двовалентного нікелю, який піддається послідовному випарюванню та сушінню.



Комп'ютерна верстка В. Юкін

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601