

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОЙ УТИЛИЗАЦИИ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ И КОРОЛЬКОВ МЕТАЛЛА

КАРПОВ В.П. (ОАО КОНСТАНТИНОВСКИЙ ЗАВОД «ВТОРМЕТ»),
СОКОЛОВ В.М. (ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НАН УКРАИНЫ), ОМЕЛЬЧЕНКО В.И. (ОАО КОНСТАНТИНОВСКИЙ ЗАВОД «ВТОРМЕТ»)

Обсуждены пути утилизации отработанных никель-кадмиевых аккумуляторных батарей. Разработан балансовый метод определения количества никеля, содержащегося в положительных пластинах. Проанализированы возможности переработки отвалных шлаков с целью извлечения никельсодержащих королек металла. Проведена опытная плавка с совместным использованием в шихте положительных пластин и королек металла.

В последние десять лет в мире наблюдается большой рост использования никель-кадмиевых аккумуляторных батарей. Общеизвестны экологические проблемы, связанные с утилизацией такого рода материалов, содержащих кадмий — элемент, небезопасный для здоровья человека. В электронике, связи, железнодорожном транспорте, авиации, энергетике обычно используют вентильные никель-кадмиевые аккумуляторы. Следует заметить, что все эти отрасли промышленности широко распространены в Украине. Прогнозы показывают, что в дальнейшем применение данного рода источников питания будет значительно возрастать. Несмотря на то, что в настоящее время отработанные никель-кадмиевые аккумуляторы встречаются достаточно редко, проблема их переработки встанет перед промышленностью Украины в ближайшем будущем. Поэтому в данной работе проведен анализ возможности переработки данного вида перспективного сырья.

Утилизация отработанных вентильных никель-кадмиевых аккумуляторов имеет определенные проблемы даже в промышленно развитых странах. Технологии их переработки подробно в литературе не описаны. Известно только, что они основываются на пирометаллургических принципах. Предприятия по переработке таких отходов расположены в Швеции, Франции, США и Японии — странах достаточно далеко расположенных географически от Украины. Таким образом мы не можем рассчитывать на использование производственных мощностей зарубежных переработчиков, а будем вынуждены опираться на свои возможности.

Особенность переработки состоит в том, что их переплавлять можно только положительные пластины. Отрицательные кадмий-содержащие пластины рационально перерабатывать отдельно гидрометаллургическими методами [1].

Так как отработанные кадмий-никелевые аккумуляторные батареи нельзя плавить в ДСП без разборки, как это делают для железоникелевых [2], то необходимо было разработать методику определения количества никеля, содержащегося в них. В таком случае предложено делать материальный баланс с помощью экспериментальных плавов на портативной печи УШ-159А.

Данная печь относится к широко распространенному в Украине классу печей ЭШП и ЭШТП. Основным предназначением данной печи является электрошлаковое литье, принципы которого были разработаны украинской школой металлургов в 60–70-х годах [3]. В данной работе использовали одно из основных положительных качеств такого оборудования — возможность переплава некомпактного сырья с минимальными потерями содержащихся в нем полезных компонентов. Печь УШ-159А

идеально подходит для балансовых плавков аккумуляторных пластин. Так как время подготовки установки к пуску составляет всего 1 сутки, то представляется целесообразным снабдить заготовителей аккумуляторного лома данным оборудованием. Предполагается его временное размещение в местах скопления такого рода отходов с целью проведения балансовых плавков.

Нами были проведены опытные балансовые плавки импортных отработанных кадмий-никелевых аккумуляторов марок NKT-160 и KPL-160. Для первой плавки были разобраны несколько положительных пластин кадмий-никелевых аккумуляторов до отдельных ламелей. Плавку вели графитовым электродом. После наведения в печи шлака (70% Al_2O_3 , 30% CaO) в плавильное пространство начали подавать ламели. Когда сплавляли определенное число ламелей, стало невозможным вести нормальный процесс плавки, поскольку нельзя было подвести необходимую мощность из-за вскипания шлака.

Для проведения следующей плавки было решено блоки положительных пластин сварить в расходимый электрод. Эту плавку провели на двух блоках пластин общей массой 5,5 кг. Для более спокойного ведения процесса в шлак было добавлено около 20% битого стекла. В итоге получили 3,4 кг металла. Таким же образом для сравнения была проведена плавка с использованием блока отечественного аккумулятора ТЖН-400. Результаты балансовых плавков показаны в таблице 1.

Так как по данным работы [4] содержание NiO в шлаках и пыли отходящих газов при плавке никельсодержащего сырья незначительно и колеблется в пределах 0,2–0,4%, то этот фактор в учет не принимался. Не учтенные потери компенсируются дополнительным никелем из составляющих батарей, не входящих в пластины.

Таблица 1 — Результаты балансовых плавков

Марка аккумулятора	Масса сплавленного материала, кг	Масса полученного металла, кг	Содержание Ni в полученном металле, %	Масса Ni, кг	Содержание никеля в аккумуляторах, г/А*час
KPL-160	5,2	3,3	26,5	0,87	2,73
NKT-160	5,5	3,4	27	0,918	2,86
ТЖН-400	6,2	4,6	27,7	1,274	3,19

В производственных условиях Константиновского завода «Втормет» на дуговой сталеплавильной печи ДС-5, оборудованной специальными приспособлениями для плавки некомпактной шихты, были выполнены эксперименты с использованием положительных пластин аккумуляторных батарей. Результаты приведены в таблице 2. Анализ плавков № 1, которая была выполнена на 100% положительных пластин аккумуляторного лома, что стало возможным в результате применения грейферного захвата для уграмбовки шихты, а также № 2 и 3, в которых, наряду с положительными пластинами, использовали богатую никелем конверсионное вторичное сырье, показывают на неэффективность окислов никеля как окислителя, т.к. содержание углерода в ферроникеле 1,5–2,5%, что на несколько порядков выше, чем при плавке разобранных аккумуляторов. Таким образом, нами установлено, что только окислы железа из отрицательных пластин являются эффективным окислителем. Ранее считалось, что окислы никеля, входящие в состав положительных пластин, являются эффективными окислителями при плавке [5]. В действительности при нагреве шихты в основном происходит разложение гидроокислов — окислов никеля по реакции: $Ni(OH)_2 = Ni + O_2 + H_2$.

Таким образом положительные пластины вносят в расплав только Ni, и не могут существенно использоваться для окисления. Такое впервые установленное свойство данного вида сырья нашло применение в технологии совместного переплава корольков легированных никельсодержащих и низколегированных марок сталей, извлеченных из отвальных шлаков металлургических заводов.

Таблица 2 — Результаты плавки с использованием в шихте положительных пластин

Номер плавки	Содержание химических элементов, % масс. дол.								
	Cr	Ni	Mo	Cu	W	P	Mn	C	S
1	нет	29,48	нет	1,80	0,33	0,31	0,55	2,56	0,067
2	1,77	40,84	0,20	1,50	0,35	0,023	0,33	2,15	0,036
3	0,38	33,39	0,12	0,66	0,26	0,026	0,33	1,50	0,086

Нами была изучена возможность переработки отвального шлака, содержащего корольки различного состава. Опытную партию, составляющую 15 тонн отправили на Мариупольский завод «Азовсталь», где имеется стандартное оборудование по переработке отвальных шлаков. Шлаки обрабатывали на щековой дробилке типа СМ-16Д производительностью 340 м³/час. Там его дробили на фракции 40–120 мм, 20–40 мм и до 20 мм. После каждого размолла шлаки подвергали магнитной сепарации, отделяя при этом корольки низколегированной стали, которые притягиваются магнитом. Затем металл обрабатывали с помощью пневмокласификатора для удаления шлаковой составляющей. Общий вес отсеянных корольков металла составил 474 кг, в том числе немагнитная и слабомагнитная составляющие, которые не отсепарировались, имели общий вес 210 кг. Таким образом общее содержание металлических корольков составляет 3,16%, в том числе немагнитная и слабомагнитная составляющие — 1,40%, а магнитная — 1,76%.

Однако не все корольки фракции, которая не притягивается магнитом по своему химическому составу относятся к коррозионностойким никельсодержащим маркам сталей. Следует учесть, что безникелевые марганцовистые марки сталей типа стали Гатфильда также не притягиваются магнитом. Таким образом даже после переплава слабомагнитных корольков возможно некоторое «разубоживание» расплава по никелю.

На экспериментальной дуговой сталеплавильной печи была проведена плавка с использованием в качестве шихтовых материалов 120 кг ферроникелевой лигатуры, содержащей 9% Cr и 7% Ni, 90 кг положительных пластин с содержанием никеля 8,5% и 474 кг корольков металла, полученного из шлакового отвала путем вышеизложенной переработки на заводе «Азовсталь». Причем, аккумуляторный лом вводили после наведения жидкой ванны. Было получено 592 кг металла. Для установления величин безвозвратных потерь хрома и никеля со шлаком был проведен его химический анализ по расплавлению исходной шихты и после введения в печь положительных пластин. Результаты химического анализа продуктов плавки приведены в таблице 3. Из таблицы видно, что содержание хрома в шлаке по ходу плавки остается постоянным, что свидетельствует об отсутствии его потерь в ходе введения аккумуляторного лома.

Высокое содержание хрома в шлаке связано с наличием в составе шихты корольков металла, с которыми находятся не отделившиеся в результате обработки в пневмокласификаторе частицы шлаковой фазы окислительного периода плавки коррозионностойких марок сталей. Наблюдается хорошее соответствие полученных

результатов данным французских исследователей [4], которые установили, что содержание NiO в шлаках и пыли, образующихся при плавке данных марок стали, составляет 0,2–0,4%, а Cr₂O₃ — 2,6%.

Таблица 3 — Результаты совместной плавки королек металла с аккумуляторным ломом

Анализируемый материал	Содержание элементов, % масс. дол.	
	Ni	Cr
Конечный металл	17,14	12,31
Начальный шлак	0,29	5,08
Конечный шлак	0,35	5,00

Таким образом подтверждено, что положительные пластины вентильных никель-кадмиевых аккумуляторных батарей является перспективным источником никельсодержащего сырья. Портативная установка ЭШТП УШ159А может быть эффективно использована для определения количества никеля, содержащегося в положительных пластинах.

Выявлено, что положительные пластины не являются источником окисления при переплавных процессах. Установлено, что в шлаковых отвалах электрометаллургических производств, производящих никельсодержащие марки сталей, содержится примерно одинаковое количество королек легированных и нелегированных сталей. Проведенная совместная плавка королек, извлеченных из шлака, и положительных пластин показала эффективность такой шихтовки.

Список литературы

1. Pons C., Noguera C.A., Dalrymple I., Rodrigues F., Delmas F. Development of a hydrometallurgical process for the recycling of metals from nickel-cadmium batteries and other similar wastes // 3th ASM International Conference and Exhibition on the recycling of metals (Book of Proceedings, 11–13 June 1997, Barcelona, Spain) — Brussels: The Materials Information Society ASM International, 1997. — P. 489–498.
2. Карпов В.П., Соколов В.М. Отечественные технологии предпочтительнее. Получение ферроникеля из вторичного сырья на Константиновском заводе «Втормет» // Рынок металлов, 1999. — № 2. — С. 60–62.
3. Медовар Б.И., Шевцов В.Л., Мартын В.Н. и др. Электрошлаковая тигельная плавка и разливка металла. — Киев: Наукова думка, 1988. — 216 с.
4. Gentaz C., Baundry P., Quatrvalet M. EAF and BOF steelmaking slags valorization by a pyrometallurgical process: the secondary slag metallurgy // 4th ASM International Conference and Exhibition on the recycling of metals (Book of Proceedings, 17–18 June 1999, Vienna, Austria) — Brussels: The Materials Information Society ASM International, 1999. — P. 275–282.
5. Сорокин А.А., Окунев А.И., Черняев В.Г. и др. Извлечение вольфрама и молибдена из отходов сложнолегированных сплавов // Комплексное использование минерального сырья, 1980. — № 1. — С. 35–39.

© Карпов В.П., Соколов В.М., Омельченко В.И., 1999.