

6. Приазовский железорудный район [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/p/priazovskij-zhelezorudnyj-rajon/>
7. Полезные ископаемые Донецкой области [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.studfiles.ru/preview/5679873/page:7/>
8. Кармазин В.В., Синельникова Н.Г. Совершенствование технологии обогащения железосодержащих руд КМА. 2009 г. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://fan5.ru/fan5-docx/doc-207920.php>.
9. Легирование [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B5%D0%B3%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D0%B5>
10. Тайны ферросплавов [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://operkor.wordpress.com/2011/12/19>.

УДК 669.432/436

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЛОМА СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Букин С. Л., проф. каф. ОПИ ГОУВПО «ДОННТУ», к.т.н., доцент,

Семёнов Д. О., студент группы МЦМск-17 ГОУВПО «ДОННТУ».

эл. адрес: s.bukin08@gmail.com

Аннотация. Рассмотрена технология переработки свинцово-кислотных аккумуляторов. Предварительная переработка включает операции грохочения, дробления, классификации и обогащения. Окончательная переработка осуществляется по четырём направлениям: переработка электролита, пластмассы, свинецсодержащего концентрата и аккумуляторного шлама.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, срок службы, лом, технология, предварительная переработка, окончательная переработка.

Abstract. The technology of lead-acid batteries processing is considered. Pre-processing includes screening, crushing, classification and enrichment operations. Final processing is carried out in four areas: the processing of electrolyte, plastics, lead-containing concentrate and battery sludge.

Keywords: lead-acid battery, service life, scrap, technology, pre-processing, final processing.

Актуальность проблемы.

Свинцово-кислотные аккумуляторы (свинцовые АБ) широко используются в качестве автономных химических источников тока (ХИТ) уже около 150 лет. За это время многократно улучшились их характеристики, повысился срок службы, существенно расширилась область их применения. В настоящий период свинцовые АБ прочно занимают первое место среди всех других видов ХИТ, и альтернативы в транспортных средствах и других областях их применения пока нет [1].

В настоящее время выпускается большое количество различных типов АБ – автомобильных, морских, электровозных, стационарных и др. [2]. Срок эксплуатации наиболее распространённых автотракторных АБ небольшой – до 3-х лет. Вместе с тем отработанные свинцовые АБ экологически опасны. из-за токсичности содержащегося в АБ свинца (до 60% от массы АБ) и химической агрессивности кислотного электролита – раствора серной кислоты [3]. Неблагоприятная экологическая ситуация, особенно в густонаселенных регионах и крупных городах, заставляет обратить особое внимание на проблему утилизации миллионов единиц ежегодно выходящих из строя свинцовых АБ. Её масштабы таковы, что сбор и переработка этого вида техногенных отходов требует принятия срочных жёстких мер, предотвращающих опасное воздействие на окружающую среду и здоровье людей.

Обоснованную тревогу у специалистов вызывает не только бесконтрольный (из-за отсутствия современной нормативной базы) оборот свинцовых АБ, но и использование устаревших или «кустарных» способов их переработки, со-

проводящихся образованием вредных выбросов – сернистого газа, возгонов свинца, токсичных шлаков. В отличие от этого в большинстве развитых стран состояние сбора и переработки отработанных свинцовых АБ, как и другого вторичного свинецсодержащего сырья, находится под контролем государственных и общественных экологических организаций.

Свинец по концентрации в воздухе относится к 1-му классу опасности и его предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе жилых районов должна составлять $0,0003 \text{ мг/м}^3$, в рабочей зоне $0,05 \text{ мг/м}^3$ (среднесменная) [3]. Свинец в сточных водах относится ко второму классу опасности, концентрация его в воде, используемой в хозяйственно-бытовых целях, не должна превышать $0,03 \text{ мг/л}$. Жёсткие ограничения по ПДК свинца установлены также в питьевой воде ($0,03 \text{ мг/л}$), в водных объектах рыбохозяйственного назначения ($0,01 \text{ мг/л}$), в почве (6 мг на кг почвы) [3].

Положительный результат ведущих зарубежных стран в области сбора и переработки аккумуляторного лома достигнуты благодаря тому, что эта проблема является предметом прямой ответственности правительств этих стран. В марте 1991 г. подписана директива ЕС №91/157 ЕЕС, которая обязала ведущие страны ЕС разработать национальные программы сбора и утилизации аккумуляторного лома, и они были разработаны в точном соответствии с директивой в марте 1993 г. [4].

Таким образом, сбор отработавших свинцово-кислотных аккумуляторов и их переработка — это, прежде всего, забота об охране среды обитания, а утилизация свинцовых аккумуляторов является не только экономической, но и экологической проблемой. Итак, разработка современной технологии переработки лома АБ в Донбассе является актуальной народнохозяйственной задачей.

Состояние вопроса.

Для получения 1 тонны свинца из природного сырья требуется примерно 1000 тонн породы, топлива, воды, воздуха и других компонентов! При этом, свинец является одним из постоянно образующихся от деятельности человека

отходов. По ГОСТ 1639-93 лом АБ классифицируется как свинец аккумуляторный (класс АЛ, группа I-II) [5]. Утилизация лома аккумуляторов является процессом весьма непростым, хотя и более выгодным, нежели первичное получение материала. К сожалению, переработка лома свинца является достаточно сложным процессом, что объясняется его химическим и структурным составом (таблица 1 [6]).

Таблица 1 – Содержание свинца, сурьмы и серы
в набойке лома автомобильных АБ

Тип аккумулятора	Полярность	Содержание, %			
		Pb	Sb	S	в том числе, сера сульфатная
Автомобильный	+	73,5	0,5	7,4	7,4
	-	75,2	0,3	7,0	6,6
Морской	+	79,2	0,5	3,4	-
	-	81,0	0,3	5,8	5,8

Рассмотрим конструкцию свинцово-кислотной АБ обычной конструкции (рисунок 1), которая представляет собой моноблок с ячейками банок и межэлементными перемычками [7, 8]. Корпус и крышка АБ изготавливают из термопластов (полипропилен, полиэтилен) или реактопластов (эбонит). В электролит, которым залиты банки, погружены электроды, состоящие из свинцовых решёток, полости в которых заполнены специальной пастой (активной массой). Для того чтобы паста была плотнее, в неё добавляют волокна полипропилена или сажу с сернокислым барием. Пасту обычно накладывают на решётки, прессуют и сушат, а потом обрабатывают с помощью электрохимических процессов.

В других вариантах батарея находится в одном моноблоке с общей крышкой и межэлементными перемычками.

Все - и положительные и отрицательные электроды, соединяются между собой в полублоки. Из полублоков состоят целые блоки. Количество положи-

тельных и отрицательных электродов может быть разным, однако эта разница в количестве между ними не может превышать одного электрода.

Ещё одной важной частью конструкции аккумулятора являются сепараторы – они размещены между электродами и предотвращают их замыкание. К тому же сепараторы фиксируют электроды неподвижно, и тем самым увеличивают срок службы батареи. Сепараторы изготавливают из таких материалов, как мипор (вулканизированная смесь натурального каучука с силикагелем и серой), мипласт (изготавливается путем термической обработки полихлорвинило-вой смолы), поровинал, пластипор, винипор.

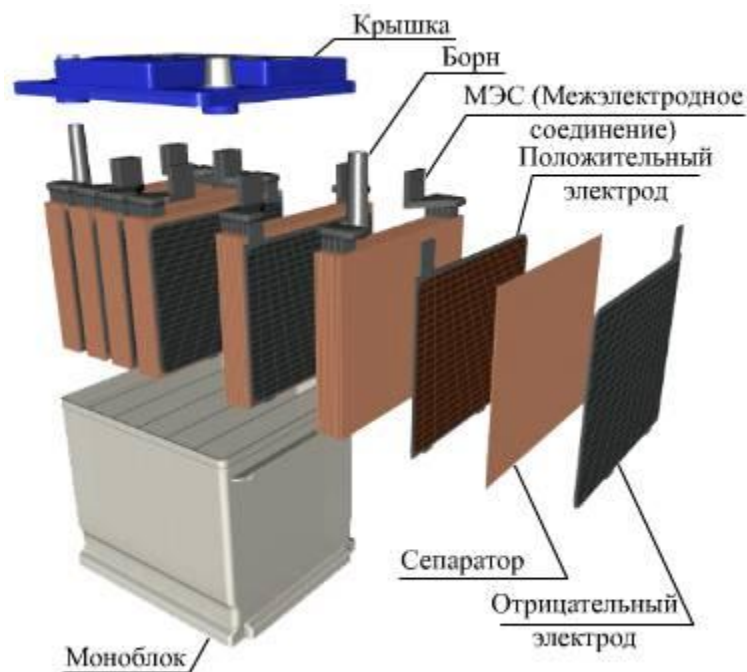


Рисунок 1 – Конструкция свинцово-кислотного аккумулятора [8]

Технология и этапы переработки лома аккумуляторов.

Предлагаемая технология предназначена для переработки отслуживших свой срок кислотно-свинцовых аккумуляторов. Комплектация и исполнение оборудования для подготовки предусматривает переработку сырья независимо от его механических характеристик в пределах всего существующего ряда габаритных размеров. Кроме переработки кислотно-свинцовых АБ по предлагаемой технологии возможна переработка отходов электротехнического производ-

ства: платы, кабельная продукция (за исключением кабелей в стальной оплётке), корпуса и т.п. В исходном сырье могут находиться разные компоненты: - пластмассы, соли, металлы, различающиеся по плотности от 0,8 до 22 г/см³ [6].

Переработка лома свинцовых аккумуляторов состоит из трех основных стадий, осуществляемые на предприятиях разного производственного уровня, которые включают в себя следующие основные технологические этапы (рисунок 2):

I. Заготовка лома.

II. Предварительная переработка:

- подготовка лома и предварительная разделка АБ;
- дробление и классификация;
- обогащение и обезвоживание.

III. Окончательная стадия переработки.

I. Заготовка лома.

Собранные на приёмных пунктах (муниципальных или объектах предпринимательской деятельности) неразделанные АБ с электролитом помещают в контейнеры специальной конструкции с крышками и транспортируют далее в ж/д вагонах или автомашинах с укрытием, что исключает загрязнение окружающей среды по пути их следования. Правила транспортировки должны соответствовать требованиям Базельской конвенции по транспортировке вредных отходов.

II. Предварительная переработка (рисунок 3).

Подготовка лома и предварительная разделка АБ.

Поступающие на перерабатывающие предприятия АБ проходят радиологический и пиротехнический контроль согласно ГОСТ 1639-93. После взвешивания и опробования АБ разгружаются на специальную площадку с покрытием из стальных листов. Площадка имеет одну или несколько сливных канавок для сбора электролита, закрытые сверху колосниковыми решётками. Уклон площадки и сливных канавок в сторону сменных закрытых ёмкостей из кислото-

стойкого материала обеспечивает быстрый сток электролита. По мере накопления шлама в ёмкостях-отстойниках их периодически очищают. Осветлённая часть электролита после отстоя, тонкой фильтрации и разлива в транспортные ёмкости отправляются потребителю или в отвал (после нейтрализации).

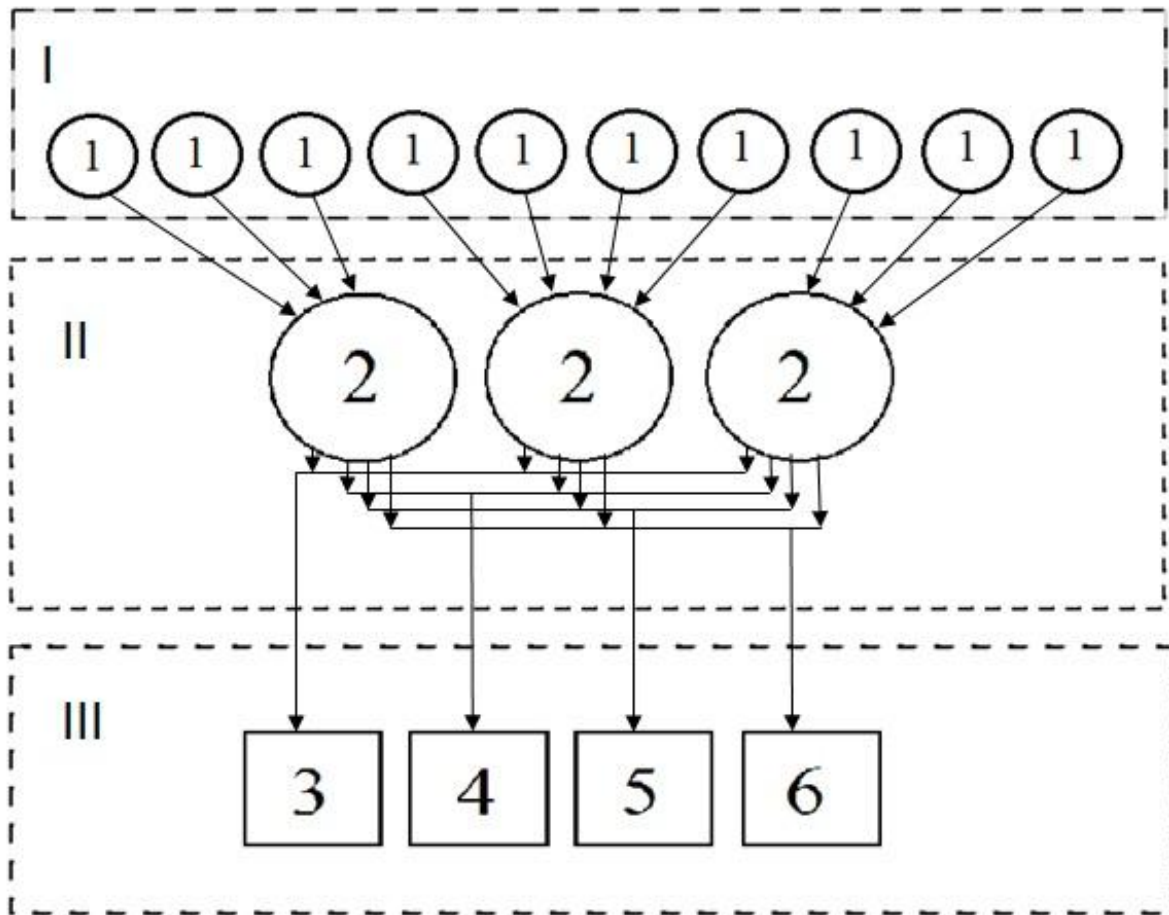


Рисунок 2 – Структурная схема переработки
лома свинцовых аккумуляторов:

- I – стадия заготовки лома; II – стадия предварительной переработки;
III – стадия окончательной переработки;
- 1 – пункт сбора лома АБ; 2 - грохочение, дробление, классификация;
3 – переработка электролита; 4 – переработка пластмасс; 5 – переработка
свинцосодержащего концентрата; 6 – переработка шлама
(сульфатно-оксидная фракция)

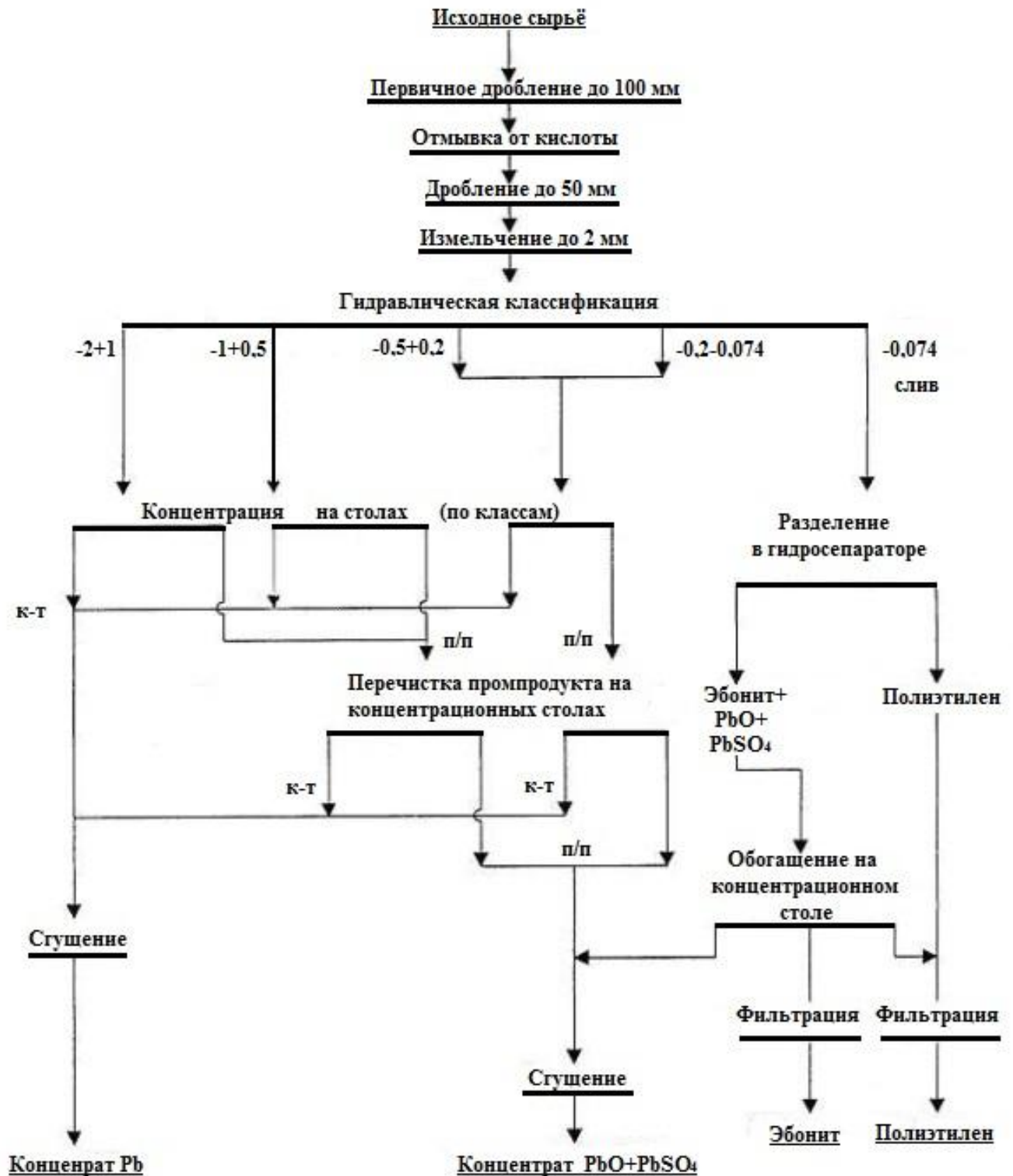


Рисунок 3 – Технологическая схема предварительной переработки АБ

На приёмной площадке лом АБ сортируют: отбирают посторонние предметы из чёрных и цветных металлов и неметаллические примеси (части корпусов АБ), сортируют также по типоразмеру. В зависимости от материала моноблоков – эбонит, полипропилен, полиэтилен, АБ загружаются в специальные кассеты – по 7...8 штук крышкой вверх. Кассеты с АБ складывают вертикально в 3...4 яруса в один блок и передаются на линию раздела. Сортировка важна и для пиротехнического контроля с целью исключения возможности взрывов.

Для разделки АБ целесообразно использовать линию, которая состоит из приёмного стола (рольганга) для кассет с ломом и станка для отрезания крышки, основу которого составляет дисковая пила. После вскрытия АБ продукты разделки поступают на сортировочный стол, на котором осуществляется окончательный слив электролита из корпусов АБ и освобождённые корпуса и крышки сортируют по типу материала. Полипропиленовые и эбонитовые корпуса отдельно направляют на переработку. Материал измельчают на вертикальной роторной дробилке до крупности – 50 мм и подают в реактор для отмыва от остатков свинецсодержащей начинки.

Дробление и классификация

После сортировки сырьё попадает на щековую дробилку, затем на барабанный грохот для деления на неметаллическую и крупную металлическую фракцию (надрешётный продукт) и окисно-сульфатные концентраты свинца (подрешётный продукт). Эти продукты промываются от сернокислотного электролита водой, затем раствор направляют на нейтрализацию. После промывки дроблёный продукт конвейером (элеватором) направляется в приёмный бункер валкового дезинтегрирующего аппарата. Первично дроблёный материал накапливается в питающем бункере дезинтегрирующего аппарата. Тихоходные валки первой ступени измельчения обеспечивают дробление материала до 50 мм и выполняют функцию питателя для валков второй ступени измельчения. В зону питания валков второй ступени дезинтегратора подаётся вода, обеспечивающая приготовление пульпы. Из пульпоприёмника дезинтегрирующего аппарата пульпа поступает в многокамерный гидравлический классификатор, в котором

происходит деление подготовленного сырья на классы крупности по условию равнопадаемости (гидроклассификация). При этом металлы, соли и окислы металлов (группы I и II) классифицируются на четыре класса: песковые - $2 + 1$ мм и - $1 + 0,5$ мм, шламовые - $0,5 + 0,2$ мм и - $0,2 + 0,074$ мм. В слив гидравлического классификатора отводятся все полимерные частица (группы III и IV), а также шламы солей и окислов металлов (крупность - $0,074$ мм).

Обогащение и обезвоживание

Классифицированные материалы I и II групп накапливаются в агитирующих питателях. Подвод дополнительной воды обеспечивает оптимальную концентрацию пульпы, поступающей для обогащения на песковых и шламовом концентрационных столах. Концентрат столов, содержащий преимущественно свободный свинец и сростки свинца с окислами, отводится на сгущение. Промпродукт, содержащий преимущественно окислы и соли свинца с засорением «лёгкими» чешуйками свинца пластинчатой формы и сростками в дальнейшем подвергается переочистке как на круглых, так и на дечных концентрационных столах. Концентраты столов второй стадии обогащения, состоящие их сростков и мелких частиц свинца, отводятся на сгущение, а пульпа промпродукта, состоящая их оксидов и сульфата свинца, подаётся для обезвоживания на центрифугу.

Таким образом, в результате предварительной переработки лома АБ получают следующие продукты:

- концентрат, представленный решётками и контактами, состоящий из свинцово-сурьмянистого сплава;
- аккумуляторный шлам, в состав которого входят сульфат, оксиды свинца (сульфатно-оксидная фракция) и некоторая часть органического материала;
- материал из пластмасс мелких классов;
- хвосты, основную массу которых составляют полимерные материалы и незначительную – свинец, сульфаты и оксиды свинца;
- низкоконтрированный раствор серной кислоты.

Конечные продукты затаривают в контейнеры для отправки на дальнейшую переработку или потребителю. Жидкий продукт (разбавленная серная кислота) перевозится в специальных цистернах, изготовленных из кислотостойкого материала.

III. Окончательная стадия переработки

Осуществляется на предприятиях, ориентированных на переработку по следующим направлениям:

- окончательная очистка серной кислоты или её утилизация;
- переработка пластмасс, из которых изготовлены моноблоки АБ. Извлекаемый из АБ полипропилен используется повторно с получением «вторичных» гранул методом экструзии. Эбонит применяют в дорожном строительстве или захоранивают вместе с поливинилхлоридной сепарацией;
- самостоятельная переработка шламов, состоящих из свинца, сульфатов свинца, оксидов свинца и полимерных материалов;
- окончательная переработка свинецсодержащего концентрата, полученного после предварительной переработки. Эта стадия является основной, поэтому более подробно рассмотрим технологию переработки.

Окончательная стадия переработки свинецсодержащего продукта может осуществляться по двум направлениям: пирометаллургическим или электрохимическим.

Вариант пирометаллургического метода переработки.

После предварительной переработки получаем пластины и полюса из свинцово-сурьмяных сплавов, содержащих в среднем, мас. %: 90,2 Pb; 5,2 Sb; 0,15 Cu; 0,05 As и 0,07 Sn. Их можно плавить в рудотермической электропечи с флюсами и коксиком с получением черного свинцово-сурьмяного сплава, который затем рафинируется с получением сплава ССуА, содержащего 0,2% меди, 0,01% олова и 0,01% мышьяка. Рафинирование от олова и мышьяка проводится окислительным способом в отражательной печи. Съемы окислительного рафинирования, содержащие, мас. %: Pb - 85; Sb - 7,4; As - 1,3; Sn - 1,5, накапливается. Их переработку можно проводить на предприятиях по получению

сплава УС-1, содержащего 0,05...0,07% меди, 0,11...0,15% олова и 0,14...0,20% мышьяка. В этих предприятиях сплав, полученный при плавке пластин и полюсов, рафинируют от меди, а затем для снижения содержания сурьмы добавляют свинец. Медные съёмы, содержащие в среднем, мас. %: 80,2 Pb; 5,4 Sb; 3,5 Cu; перерабатывали в кампаниях с получением сплава ССуА. По существующей технологии при получении сплава УС-1 на легирование его оловом и мышьяком употребляют металлическое олово и мышьяково-свинцовую лигатуру. Использование предлагаемого способа позволяет сократить их объёмы.

При увеличении максимального отношения количества меди к количеству свинца в загрузке при плавке с получением медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов свыше максимально допустимого значения этого отношения в сплавах происходит повышение содержания меди, что вызывает необходимость их рафинирования от меди. В случае получения избыточного количества медных съёмов более рациональна их переработка в отдельном агрегате, например плавкой в отражательной печи с сульфатом натрия по известному способу, или фьюмингованием совместно с другими свинецсодержащими продуктами - шлаками, съёмами с получением медных штейнов.

Аналогично при увеличении максимального отношения количества олова и мышьяка к количеству свинца в загрузке сверх заявляемого предела происходит превышение необходимого содержания олова и мышьяка в сплаве, что вызывает необходимость рафинирования от них и увеличивает количество оборотов.

Рафинирование черного свинца, полученного как из рудного, так и из вторичного сырья, на промышленных предприятиях проводится пирометаллургическими или электрохимическими методами.

Электрохимическая технология, основана на химическом либо электрохимическом растворении свинецсодержащих компонентов аккумуляторов и извлечении свинца из электролита методом электрорафинирования и электроэкстракции [9]. Существует несколько схем электрохимической переработки СКА: с предварительным разделением на металлическую и сульфидно-оксидную

фракции (в этом случае металлическая фракция подлежит металлургической переплавке, а сульфатно-оксидная — растворению после предварительной обработки подходящим реагентом с последующим извлечением свинца из полученного электролита электрорафинированием) и без разделения (извлечение свинца из свинцовых пластин (анодов) электрорафинированием или после измельчения пластин, обработки и растворения электроэкстракцией).

При электрохимической переработке применяются водные электролиты. Расплавленные электролиты, несмотря на возможность реализации с их участием некоторых перспективных рафинировочных операций пока не нашли промышленного применения [10]. По данным работы [11] доля заводов, рафинирующих черновой свинец независимо от способа его получения электрохимическим методом с водным электролитом, в 2003 году составляла 12,9 %

С экологической и технологической точек зрения электрохимические технологии обладают рядом преимуществ по сравнению с пирометаллургическими. Товарными продуктами, получаемыми в процессе металлургического передела [9], являются свинцово-сурмянистые сплавы марок ССуА (ГОСТ 1292-81) и УС-1 (ТУ 87 РК 00200928-98-98) и свинец марки С2 (ГОСТ 3778-77), в то время как при электрохимической переработке возможно получение только чистого свинца марок С1 и С2, так как ухудшающие качество металлы-примеси либо выпадают из электролита в виде шлама, либо переходят в его раствор и на катоды не осаждаются. Выход по продукту при пирометаллургической переработке составляет 50...70%, при электрохимической — 75...90%.

Все электрохимические технологии исключают процесс сжигания органики и выделение образующихся в этом процессе вредных веществ. Процесс электрохимической переработки сопровождается гораздо меньшими выбросами свинца в атмосферу: при металлургическом способе выброс свинца в виде пыли составляет 2 кг/т, при электрохимическом в виде аэрозоля — 0,01 кг/т. Кроме того, переработка аккумуляторных пластин электрорафинированием (анодным растворением пластин с одновременным осаждением свинца на катоде) сопровождается очень малым выделением газообразных продуктов электролиза на

аноде и катоде: кислород на аноде не выделяется, так как анод является растворимым, водород на катоде практически не выделяется из-за высокого выхода свинца по току. В связи с этим барботажный унос вредных веществ из электролита невелик. Например, удельные выбросы фтористых соединений (фтористого водорода и тетрафторида кремния) с поверхности кремнефтористоводородного электролита составляют $0,004...0,006 \text{ г}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$ в зависимости от концентрации кремнефтористоводородной кислоты в электролите, что в 1,5...3 раза меньше, чем при свинцевании с нерастворимыми анодами.

Таким образом, с экологической и технологической точек зрения, электрохимические технологии обладают рядом преимуществ по сравнению с пиromеталлургическими.

Список литературы

1. Способы переработки свинцовых аккумуляторов. [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://www.bestreferat.ru/referat-204042.html>
2. Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Кафтаненко А.Я. Свинец вторичный. – Донецк: Изд. дом «Кальмиус», 2005. – 245 с.
3. Переработка лома аккумуляторов. [Электронный ресурс]/Режим доступа: <http://www.armada-met.ru/stati/16-pererabotka-loma-akkumulyatorov>
4. Директива Европейского Парламента и Совета Европейского Союза 2006/42/ЕС от 17 мая 2006 г. [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.icqc.eu/userfiles/File/Directive%202006%2042%20EC%20certification.pdf/>
5. ГОСТ 1639-93 «Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200009672>
6. Смирнов В.А., Бредихин В.Н., Шевелев А.И. Обогащение руд и отходов цветных металлов: Монография. - Донецк: Изд. дом «Кальмиус», 2008. – 500 с.

7. Устройство свинцово-кислотных аккумуляторов. [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.e-bike.com.ua/viewarticle/id/81/>
8. Конструкция и работа стартерных аккумуляторных батарей [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://lik.uch.net/akum/info.htm>
9. Электрохимические способы рециклинга свинца [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://knigi.link/ekologiya/elektrohimicheskie-sposobyiretsiklinga-svintsa-62901.html>
10. Морачевский А.Г. Отработанные свинцовые аккумуляторы – важнейший источник вторичного свинца / Научно-техн. ведомости Санкт-Петерб. политех. уни-та. 4 (207), 2014. – С. 127
11. Погосян А.А., Бессер А.Д., Сорокина В.С. Переработка использованных аккумуляторов — основа рециклинга свинца. - М.: ФГУП «ЦНИИАтоминформ», 2005. - 256 с.

УДК 669.432/436

К ВЫБОРУ УПРУГОЙ ЛИНЕЙНОЙ МУФТЫ ДЛЯ СУПЕРГАРМОНИЧЕСКОГО ПРИВОДА КОЛЕБАНИЙ ИНЕРЦИОННОЙ ВИБРОМАШИНЫ

Букин С. Л., проф. каф. ОПИ ГОУВПО «ДОННТУ», к.т.н., доцент;
Коваленко А. Р., студент группы КПОМО - 14 ГОУВПО «ДОННТУ».
эл. адрес: s.bukin08@gmail.com

Аннотация. Для выбора оптимального варианта конструкции супергармонического вибропривода инерционной вибрационной машины рассмотрены конструкции упругих линейных муфт. Одной из функций таких муфт является защита машин от резонансных крутильных колебаний. В противоположность этому упругая муфта в составе трансмиссии супергармонического вибропривода должна обеспечить усиление супергармонических колебаний. Из-за