



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 125 106** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 22 B 7/00, 13/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98104676/02, 18.03.1998

(46) Дата публикации: 20.01.1999

(56) Ссылки: Купряков Ю.П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов. - Харьков: изд-во Основа при ХГУ, 1992, с.140-172. Reciching of Metallferons Materials Conf., Birmingham, 23 - 25, Apr. 1990, London, Inst. of Mining fnd Met., 1990, т. VIII, с.259-273. SU 899693 A, 23.01.82. SU 996488 A, 15.02.83. GB 239464 A, 30.07.97. DE 1233608 A, 02.02.67. FR 2432052 A, 22.02.80.

(98) Адрес для переписки:
127018 Москва, 2-я Ямская ул. 6/8, НП СКБЦМ Дитятковскому Л.И.

(71) Заявитель:

Народное предприятие СКБЦМ (товарищество с ограниченной ответственностью)

(72) Изобретатель: Степанов Б.Е., Дитятковский Л.И., Рыбачук Н.Т., Кошелев В.А., Родин А.В.

(73) Патентообладатель:

Народное предприятие СКБЦМ (товарищество с ограниченной ответственностью)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

(57) Реферат:

Способ может быть использован при переработке отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов. Из аккумуляторов удаляют электролит, а затем их подвергают металлургической переработке, включающей плавку с получением чернового свинцово-сурьмяного сплава. Черновой сплав рафинируют, получая свинцово-сурьмяные сплавы требуемых составов, содержащих медь или олово и мышьяк в качестве легирующих компонентов. Промпродукты рафинирования чернового сплава от меди, мышьяка и олова возвращают на металлургическую переработку, используя их в качестве легирующих добавок. Соотношение содержания свинца и легирующих компонентов в шихте, подаваемой на плавку,

определяется составом получаемых сплавов. В случае плавки с непрерывным получением чернового свинцово-сурьмяного сплава и штейна процесс ведут при температуре штейна не выше 1050°C при отношении проплава печи по свинцово-сурьмяному сплаву, отнесенного к площади пода печи, $t/(m^2 \cdot ч)$, к высоте ванны свинцово-сурьмяного сплава в печи, м, - 0,7 - 1,7, а максимальное отношение количества меди к количеству свинца в загрузке при плавке с получением медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов не превышает максимально допустимого значения этого отношения в сплавах более чем в 3 раза, упрощается технология переработки отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов. 1 з.п.ф-лы.

RU 2 1 2 5 1 0 6 C 1

RU 2 1 2 5 1 0 6 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 125 106** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 22 B 7/00, 13/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98104676/02, 18.03.1998

(46) Date of publication: 20.01.1999

(98) Mail address:
127018 Moskva, 2-ja Jamskaja ul. 6/8, NP
SKBTsM Ditjatovskomu L.I.

(71) Applicant:
Narodnoe predpriatie SKBTsM
(tovarishchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju)

(72) Inventor: Stepanov B.E.,
Ditjatovskij L.I., Rybachuk N.T., Koshelev
V.A., Rodin A.V.

(73) Proprietor:
Narodnoe predpriatie SKBTsM
(tovarishchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju)

(54) **METHOD OF PROCESSING DEAD LEAD-ACID STORAGE BATTERIES**

(57) Abstract:

FIELD: processing of dead lead-acid storage batteries. SUBSTANCE: method includes removal of electrolyte from storage batteries and their subjection to metallurgical processing which covers melting to obtain crude lead-antimony alloy which is refined to produce lead-antimony alloys of the required compositions containing copper of tin and arsenic as alloying components. Middlings of refining of crude alloy from copper, arsenic and tin are returned to metallurgical processing using them as alloying additives. Ratio of lead and alloying components in charge supplied for smelting is determined by the

composition of produced alloys. In case of smelting with continuous production of crude lead-antimony alloy and matter. The process is carried out at matte temperature no in excess of 1050 C with ratio of the furnace melting rate by lead-antimony alloy related to area of furnace hearth, t/sq. m. h) to the height of bath of lead-antimony melt in furnace, m, equals 0.7-1.7, and maximum relationship of copper quantity to lead quantity in heat charge with production of copper-containing lead-antimony alloys does not exceed the maximum permissible value of this relationship by more than three times. EFFECT: simplified technology of processing the dead lead-acid storage batteries. 2 cl

RU 2 1 2 5 1 0 6 C 1

RU 2 1 2 5 1 0 6 C 1

Изобретение относится к цветной металлургии и предназначено для переработки отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов с получением товарной свинцовой продукции, которая может быть повторно использована, например, в производстве новых аккумуляторов.

Известен способ переработки свинцово-кислотных аккумуляторов, включающий вскрытие аккумуляторов, отделение и переработку сернокислотного электролита, механизированную сепарацию в тяжелых средах с отделением органических составляющих аккумуляторов, выделение свинцовой оксидно-сульфатной фракции (пасты) и металлической фракции, представляющей собой полюса и пластины из свинцово-сурьмяного сплава, с последующей восстановительной плавкой оксидно-сульфатной пасты и рафинированием полученного чернового металла с получением марочного свинца и плавкой металлической фракции с получением чернового свинцово-сурьмяного сплава и рафинированием его с получением свинцово-сурьмяных сплавов требуемых марок (Recycling of Metaliferous Materials Conf., Birmingham, 23-25 Apr.1990, London, Inst. of Min. and Met., 1990, T.VIII, с. 259-273). Промпродукты рафинирования перерабатывают отдельно от свинецсодержащих продуктов сепарации с получением свинцово-сурьмяного сплава, выводом мышьяка в виде отвального продукта, получением медных штейнов, пригодных к переработке в медном производстве.

Недостатком этого способа является необходимость переработки всех оборотов в отдельных циклах, с выводом всех примесей, что требует больших трудозатрат.

В то же время в некоторых сплавах, например в сплаве ССуА и ССуЗ по ГОСТ 1292-81, содержание меди, являющейся легирующей примесью, составляет 0,2%, а в сплаве УС-1 по ТУ 48-6-98-86 содержание олова и мышьяка, являющихся легирующими примесями, составляет 0,11 - 0,15% и 0,14 - 0,20% соответственно, при содержании меди в нем 0,05 - 0,07%. Производство сплава УС-1 требует введения в качестве легирующей добавки дорогостоящих олова и мышьяково-свинцовой лигатуры, т.к. содержание этих элементов в ломе и черновом свинце значительно ниже требуемого. Производство сплавов с высоким содержанием меди требует удаления олова и мышьяка до 0,01 - 0,03%, а полученные промпродукты (съемы окислительного или щелочного рафинирования) необходимо перерабатывать.

Известен способ переработки свинцово-кислотных аккумуляторов, включающий вскрытие аккумуляторов, отделение и переработку электролита, последующую переработку аккумуляторного лома, включающую плавку шихты, содержащей аккумуляторный лом, кокс и флюсы, в шахтной печи при подачи кислородсодержащего дутья с непрерывным получением чернового свинцово-сурьмяного сплава, содержащего медь, олово, мышьяк и другие примеси, и медьсодержащего штейна, рафинирование чернового сплава от олова и

мышьяка с получением медьсодержащего свинцово-сурьмяных сплавов и рафинирование чернового сплава от меди с получением сплавов, в которые олово и мышьяк вводят в качестве легирующих компонентов (Купряков Ю.П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов. - Харьков, Издательство "Основа" при Харьковском государственном университете, 1992 г. - с. 140 - 172). Плавку осуществляют в шахтной печи, в шихту помимо аккумуляторного лома, из которого удаляют сернокислотный электролит, входят флюсы (известняк и железосодержащий флюс), а также кокс, используемый как топливо и углеродистый восстановитель. В результате плавки получают отвальный шлак, свинецсодержащие пыль и штейн, направляемые на самостоятельную переработку, и черновой свинцово-сурьмяный сплав, который направляют на дальнейшее рафинирование. При рафинировании из сплава ликвацией, а при необходимости и сульфидированием удаляют медь, а затем окислительным или щелочным рафинированием олово и мышьяк. Промпродукты рафинирования подвергают самостоятельной переработке, например медные шликеры, плавят в короткобарабанных печах с получением штейнов, пригодных для медного производства, а щелочные съемы направляют на гидрометаллургическую переработку. Кроме того, медные шликеры возвращают на плавку. В этом случае часть меди выводится со штейном шахтных печей. Этот способ принят за прототип.

Недостатком способа-прототипа, как и описанного выше аналога, является необходимость полной переработки промпродуктов рафинирования (медь-, мышьяк- и оловосодержащих) в отдельном цикле, что усложняет технологию и требует дополнительных трудозатрат и расхода реагентов. При плавке передача тепла из зоны высоких температур к ванне свинцово-сурьмяного сплава осуществляется за счет вертикального потока горячего металла, постепенно оседающего ниже уровня штейна и выводимого из печи. В печи происходит частичное рафинирование свинцово-сурьмяного сплава от меди за счет снижения растворимости меди в свинце при падении температуры. Однако проплав печи по свинцово-сурьмяному сплаву не коррелируют с температурой процесса и высотой ванны свинцово-сурьмяного сплава в печи. Поэтому при переохлаждении донного слоя при низкой производительности и холодном ходе печи происходит выпадение медных шликеров в сифоне печи и повышение вязкости свинца, что затрудняет его выпуск и разливу. При повышении температуры процесса и росте производительности печи происходит рост температуры выпускаемого свинцово-сурьмяного сплава, повышается растворимость меди в нем, что вызывает рост количества оборотов и трудозатрат при рафинировании.

Целью изобретения является упрощение технологии переработки отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов.

В известном способе, включающем

вскрытие аккумуляторов, отделение и переработку электролита, последующую переработку аккумуляторного лома, включающую плавку с получением черного свинцово-сурьмяного сплава, содержащего медь, олово, мышьяк и другие примеси, рафинирование черного свинцово-сурьмяного сплава от олова и мышьяка с получением медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов и рафинирование черного свинцово-сурьмяного сплава от меди с получением сплавов, в которое олово и мышьяк вводят в качестве легирующих компонентов, переработку медь-, олово- и мышьяксодержащих промпродуктов рафинирования, согласно предполагаемому изобретению, промпродукты рафинирования отдельно возвращают на плавку с получением черновых свинцово-сурьмяных сплавов - медьсодержащие промпродукты рафинирования перерабатывают в цикле получения медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов, максимальное отношение количества меди к количеству свинца в загрузке при плавке с получением медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов не превышает максимально допустимого значения этого отношения в сплавах, а олово- и мышьяксодержащие промпродукты рафинирования перерабатывают в цикле получения сплавов, содержащих олово и мышьяк в качестве легирующих компонентов, максимальное отношение количеств олова и мышьяка к количеству свинца в загрузке не превышает более чем в 1,1 раза максимально допустимое значения этого отношения в сплавах. По варианту способа при плавке с непрерывным получением свинцово-сурьмяного сплава и штейна максимальное отношение количества меди к количеству свинца в загрузке при плавке с получением медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов не превышает максимально допустимого значения этого отношения в сплавах более чем в 3 раза, температура штейна не превышает 1050 °С, отношение проплава печи по свинцово-сурьмяному сплаву, отнесенного к площади пода печи, $t/(m^2 \cdot ч)$, к высоте ванны свинцово-сурьмяного сплава в печи, м, составляет 0,7 - 1,7.

Способ осуществляют следующим образом. После плавки и выпуска черного свинцово-сурьмяного сплава в кампаниях по получению медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов при необходимости проводят его рафинирование от избыточной меди по известной технологии (ликвидацией или обработкой серой) со снятием шликеров (медных съемов). При нормальном ходе процесса по предлагаемой технологии эта операция не является необходимой, но она может быть вызвана повышенным содержанием меди в отработанных аккумуляторах. Затем при получении сплавов с низким содержанием олова и мышьяка проводят окислительное рафинирование, например, кислородом воздуха в отражательных печах или щелочное рафинирование по известной технологии. Полученные щелочные съемы накапливают и перерабатывают в кампании по получению сплавов, содержащих олово и

мышьяк в качестве легирующих компонентов. Избыточные медные съемы перерабатывают самостоятельно по известной технологии с получением медных штейнов.

В кампаниях по получению сплавов, содержащих олово и мышьяк в качестве легирующих компонентов, проводят плавку с включением в шихту съемов окислительного или щелочного рафинирования. В этом случае при плавке получают черновой свинцово-сурьмяный сплав с необходимым содержанием в нем олова и мышьяка, проводят его рафинирование от меди ликвацией и сульфидированием. Готовый сплав разливают. Медные съемы, полученные при ликвации, накапливают и перерабатывают в кампаниях по получению медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов.

В случае плавки с непрерывным выпуском свинцово-сурьмяного сплава и получением штейна на плавку при получении медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов возвращают все медные съемы, т.к. избыточная медь выводится из процесса со штейном. При этом контролируют температуру процесса, которая в области фурм не должна превышать 1200 °С, а контролируемая температура штейна на выпуске не должна превышать 1050 °С. Температуру процесса регулируют содержанием кокса, количеством дутья и содержанием в нем кислорода (при необходимости проводят обогащение дутья кислородом). Температуру донного свинца поддерживают при постоянной температуре процесса и производительности за счет содержания свинца в шихте, меняя при необходимости ее состав. При этом высота слоя свинца в печи определяется, например, высотой порога сифона.

Максимальное отношение количества меди к количеству свинца в загрузке при плавке с получением медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов по первому варианту технологии равно максимально допустимому значению этого отношения в сплавах. Это определяется возможностью получения сплавов без рафинирования их от меди. Поскольку при плавке без получения штейнов переход меди в шлак и пыли незначителен и она практически полностью остается в сурьмянистом свинце, это отношение равно 1. В противном случае происходит циркуляция меди, что вызывает неоправданные затраты.

Максимальное отношение количеств олова и мышьяка к количеству свинца в загрузке в сравнении с этим отношением в сплавах определяется несколько большим переходом этих компонентов в шлак и пыли плавки по сравнению с свинцом ввиду их большего сродства к кислороду.

При плавке с непрерывным получением свинцово-сурьмяного сплава и штейна максимальное отношение количества меди к количеству свинца в загрузке в случае с получением медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов в сравнении с максимально допустимым значением этого отношения в сплавах определяется возможностью вывода меди в штейн без повышения ее содержания в сплаве и без значительного увеличения количества штейна, с которым теряется свинец.

Максимально допустимая температура штейна определяется возможностью проводить внутриванное рафинирование свинца от меди, т.к. при превышении этой температуры возрастает температура свинца и содержание в нем меди.

Отношение проплава печи по свинцово-сурьмяному сплаву, отнесенного к площади пода печи, $t/(m^2 \cdot ч)$, к высоте ванны свинца в печи, м, должно быть таким, чтобы не происходил перегрев донного сурьмянистого свинца и не увеличивалось содержание меди в нем (верхний предел), но не происходило переохлаждение сурьмянистого свинца, вызывающее трудности при его выпуске (нижний предел).

Примеры осуществления.

1. Оработанные свинцово-кислотные аккумуляторы вскрывали, отделяли сернокислотный электролит, который направляли на утилизацию, а затем проводили разделку и сепарацию лома с выделением органических составляющих, сульфатно-окисной пасты, направляемой на самостоятельную переработку, и пластин и полюсов из свинцово-сурьмяных сплавов. Пластины и полюсы содержали в среднем, мас. %: 90,2 Pb; 5,2Sb; 0,15 Cu; 0,05 As и 0,07 Sn. Их плавил в руднотермической электропечи с флюсами и коксиком с получением черного свинцово-сурьмяного сплава, который затем рафинировали с получением сплава ССуА, содержащего 0,2% меди, 0,01% олова и 0,01% мышьяка. Рафинирование от олова и мышьяка проводили окислительным способом в отражательной печи. Съемы окислительного рафинирования, содержащие, мас. %: Pb - 85; Sb - 7,4; As - 1,3; Sn - 1,5, накапливали. Их переработку проводили в кампаниях по получению сплава УС-1, содержащего 0,05 - 0,07% меди, 0,11 - 0,15% олова и 0,14 - 0,20% мышьяка. В этих кампаниях сплав, полученный при плавке пластин и полюсов, рафинировали от меди, а затем для снижения содержания сурьмы добавляли свинец. Медные съемы, 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 употребление.

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 происходило повышение содержания меди в сплавах, что вызывало необходимость их рафинирования от меди. В случае получения избыточного количества медных съемов 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, съемами с получением медных штейнов.

Аналогично при увеличении максимального отношения количества олова

и мышьяка к количеству свинца в загрузке сверх заявляемого предела происходило превышение необходимого содержания олова и мышьяка в сплаве, что вызывает необходимость рафинирования от них и увеличивает количество оборотов.

2. Оработанные свинцово-кислотные аккумуляторы вскрывали, отделяли сернокислотный электролит, который направляли на утилизацию. Неразделанные аккумуляторы шихтовали с флюсами (железным ломом и известняком) и углеродистым восстановителем (коксом) и плавил в шахтной печи с продувкой воздушным дутьем. Перерабатываемый лом содержит в среднем, мас. %: Pb - 63; Sb - 2,3; Cu - 0,15; As - 0,09; Sn - 0,07. Плавку вели с непрерывным получением черного сурьмянистого свинца и штейна, в который связывали серу, содержащуюся в органических составляющих аккумуляторного лома и остатках кислотного электролита. Штейн, содержащий до 10% свинца и до 3% меди, периодически выпускали из печи совместно со шлаком, отделяли его от шлака и направляли на переработку с первичным сульфидным свинцовым сырьем для извлечения свинца и получения медных продуктов, пригодных к самостоятельной переработке. Черновой свинцово-сурьмяный сплав непрерывно поступал во внутренний горн печи, из которого через сифон подавался на розлив в чушки. Затем разлитый сплав рафинировали в соответствии с требуемой продукцией по технологии, аналогичной описанной выше.

Температуру процесса плавки контролировали по температуре штейна на выпуске.

При повышении температуры свыше 1050 °С происходило повышение содержания меди в сплавах, получаемых в кампаниях по получению медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов, несмотря на то, что значение отношения содержания меди к содержанию свинца в загрузке не превышало допустимого. Превышение значения отношения содержания меди к содержанию свинца в загрузке над значением этого отношения в сплаве более чем в 3 раза не позволяло получать медьсодержащие свинцово-сурьмяные сплавы требуемого состава без рафинирования от меди. Поэтому "залповая" переработка медных съемов нежелательна.

Высоту слоя свинцово-сурьмяного сплава поддерживали равной 0,5 м, а величину проплава печи по свинцово-сурьмяному сплаву варьировали.

При значении отношения проплава печи по свинцово-сурьмяному сплаву, отнесенного к площади пода печи, $t/(m^2 \cdot ч)$, к высоте ванны свинца в печи больше верхнего значения заявляемого предела (1,7) происходил рост температуры свинца на выпуске из сифона до 600 - 650 °С и росло содержание меди в нем до 0,3 - 0,5% при сохранении всех других параметров процесса в заявляемых пределах. В то же время снижение этого отношения по сравнению с заявляемыми пределами (0,7) приводило к зарастанию сифона выделяющимися медьсодержащими частицами и нарушению хода процесса.

Предлагаемая технология позволяет

упростить переработку съёмов рафинирования и сократить потребление лигатур на легирование.

Формула изобретения:

1. Способ переработки отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов, включающий вскрытие аккумуляторов, отделение и переработку электролита, последующую переработку аккумуляторного лома, включающую плавку с получением черного свинцово-сурьмяного сплава, содержащего медь, олово, мышьяк и другие примеси, рафинирование черного свинцово-сурьмяного сплава от олова и мышьяка с получением медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов и рафинирование черного свинцово-сурьмяного сплава от меди с получением сплавов, в которые олово и мышьяк вводят в качестве легирующих компонентов, переработку медь-, олово- и мышьяксодержащих промпродуктов рафинирования, отличающийся тем, что промпродукты рафинирования отдельно возвращают на плавку с получением черновых свинцово-сурьмяных сплавов, медьсодержащие промпродукты рафинирования перерабатывают в цикле получения медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов при

максимальном отношении количества меди к количеству свинца в загрузке при плавке с получением медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов, не превышающем максимально допустимое значение этого отношения в сплавах, а олово- и мышьяксодержащие промпродукты рафинирования перерабатывают в цикле получения сплавов, содержащих олово и мышьяк в качестве легирующих компонентов при максимальном отношении количеств олова и мышьяка к количеству свинца в загрузке, не превышающем более чем в 1,1 раза максимально допустимое значение этого отношения в сплавах.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что при осуществлении плавки с непрерывным получением свинцово-сурьмяного сплава и переводом меди в штейн процесс плавки проводят при максимальном отношении количества меди к количеству свинца в загрузке при плавке с получением медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов, не превышающем максимально допустимого значения этого отношения в сплавах более чем в 3 раза, и при проплаве печи по свинцово-сурьмяному сплаву, $t/(m^2 \cdot ч)$, составляющем 0,7 - 1,7 высоты ванны свинцово-сурьмяного сплава в печи в м.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60