

The Structure of Technological Wastes from Full Cycle Metallurgical Enterprises Recycling

Nazyuta L.Yu.¹, Smotrov A.V.², Gubanova A.V.², Kornev G.V.³

¹ *Priazovskiy State Technical University, Mariupol*

² *Public JSC «Ilych Iron and Steel Works of Mariupol», Mariupol*

³ *The Department of Ecology of Mariupol City Council*

The analysis of structure and capacity of basic technological wastes of Ilych Iron and Steel Works of Mariupol for the period of 2000–2010 on the open sources basis is presented. The chemical compound of the basic types of technological waste products is analysed. The recycling degree of 73 % from the formation total amount is determined. The specific volume of waste formation by production types and by recalculation on 1 tone of melted steel is calculated. The results are compared with other enterprises data of the same type in Ukraine and abroad.

Key words: technological wastes, slag, slime, blast furnace dust, mill cinder, hearth cinder, recycling, slime storage units.

Received June 22, 2011

УДК 621.355:546.57:546.47

Реагентная переработка отработанных серебряно-цинковых щелочных аккумуляторов

Проценко А.В.¹, Дмитриков В.П.², Гуляев В.М.¹

¹ *Днепродзержинский государственный технический университет*

² *Полтавская государственная аграрная академия*

Приведены результаты исследований по реагентной переработке отработанных серебряно-цинковых щелочных аккумуляторов. Предложены ресурсоэнергосберегающая, экологически безопасная и безотходная технология и технологическая схема реагентной переработки таких аккумуляторов. Продукты переработки представляют интерес для электротехнической, химической промышленности и сельского хозяйства.

Ключевые слова: серебряно-цинковый аккумулятор, реагентная переработка.

Наведено результати досліджень щодо реагентної переробки відпрацьованих срібно-цинкових лужних акумуляторів. Запропоновано ресурсоенергозберігаючу, екологічно безпечну та безвідхідну технологію та технологічну схему реагентної переробки таких акумуляторів. Продукти переробки становлять інтерес для електротехнічної, хімічної промисловості та сільського господарства.

Ключові слова: срібно-цинковий акумулятор, реагентна переробка.

Ежегодно в Украине, по самым скромным подсчетам, исчерпывают свой ресурс миллионы аккумуляторов. По причине отсутствия предпринятых и законодательных актов отработанные аккумуляторы в Украине не перерабатываются, а выбрасываются на свалки.

Отработанные аккумуляторы представляют собой стабильный источник загрязнения, потому что складываются на поверхности земли и в грунтах, а токсические вещества, содержащиеся в них, вымываются атмосферными осадками из

массивов, с полигонов и свалок аккумуляторов. Прямой сброс кислотного или щелочного электролита в окружающую среду также приводит к негативным экологическим последствиям.

Многие цветные металлы (свинец, цинк, серебро, никель, кадмий и др.), входящие в состав аккумуляторов, для Украины являются остродефицитным сырьем, на закупку которого ежегодно расходуются миллионы долларов. В аккумуляторном производстве в развитых странах доля вторичных аккумуляторных металлов

Этапы и механизм процесса переработки металлосодержащей части серебряно-цинковых аккумуляторов

№№ п/п	Этапы процесса	Результаты
1	Растворение в 56 %-й HNO ₃ серебра, цинка, оксидов серебра и цинка, гидроксидов цинка	$3 Ag + 4 HNO_3 = 3 AgNO_3 + NO\uparrow + 2 H_2O$ $4 Zn + 9 HNO_3 = 4 Zn(NO_3)_2 + NH_3\uparrow + 3 H_2O$ $Ag_2O + 2 HNO_3 = 2 AgNO_3 + H_2O$ $ZnO + 2 HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2O$ $4 AgO + 4 HNO_3 = 4 AgNO_3 + 2 H_2O + O_2$
2	Получение азотной кислоты	$4 NO + 3 O_2 + 2 H_2O = 4 HNO_3$
3	Получение нитрата аммония	$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$
4	Осаждение гидроксидов серебра и цинка гидроксидом натрия	$Zn(NO_3)_2 + 2 NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + 2 NaNO_3$ $2 AgNO_3 + 2 NaOH = 2 AgOH\downarrow + 2 NaNO_3$ $Ag_2O\downarrow + H_2O$
5	Фильтрация	в осадке Ag ₂ O, Zn(OH) ₂ в растворе NaNO ₃
6	Выпаривание раствора и сушка NaNO ₃	NaNO ₃ кристаллический
7	Разделение серебра и цинка	$Ag_2O\downarrow + NaOH$ (избыток) \neq $Zn(OH)_2\downarrow + 2 NaOH$ (избыток) $= Na_2[Zn(OH)_4]$
8	Фильтрация	в осадке Ag ₂ O в растворе Na ₂ [Zn(OH) ₄]
9	Сушка осадка Ag ₂ O	кристаллический Ag ₂ O
10	Выпаривание и сушка комплекса цинка	кристаллический Na ₂ [Zn(OH) ₄]

превышает 60–70 %, поэтому отработанные аккумуляторы можно отнести к техногенному сырью, причем себестоимость извлечения из них металлов может быть ниже, чем добыча из полезных ископаемых [1–3].

Серебряно-цинковые аккумуляторы (СЦА) широко применяются для энергосбережения в бытовых, промышленных приборах, самолетах и космических аппаратах из-за их высокой удельной энергии и мощности, превышающей таковые для никель-кадмиевых и свинцовых аккумуляторов.

Отработанные СЦА предварительно испытывают на восстановление их емкости тренировочными зарядно-разрядными циклами, введением активных добавок, способом активирования электролизом и др. [4]. Однако, как показывает практика, во-первых, не все аккумуляторы хорошо поддаются этим приемам, во-вторых, процент восстановления аккумуляторов колеблется в широком диапазоне (15–60 %), в-третьих, срок службы восстановленных аккумуляторов небольшой — несколько десятков циклов.

После разборки СЦА и разделения его на металлические и неметаллические части основную ценность представляют цинк- и серебросодержащие части и электролит. Общая масса металлосодержащих частей СЦА в зависимости от марки составляет 3–4 кг. Экологическая характеристика ПДК серебра и цинка в воде, мг/л: Ag = 1,0; Zn = 0,1, в почве, мг/кг: Ag = 23; Zn = 4. Класс опасности для серебра и цинка — 2 и 1 соответственно.

Металлосодержащими частями отработанного СЦА являются отрицательный электрод

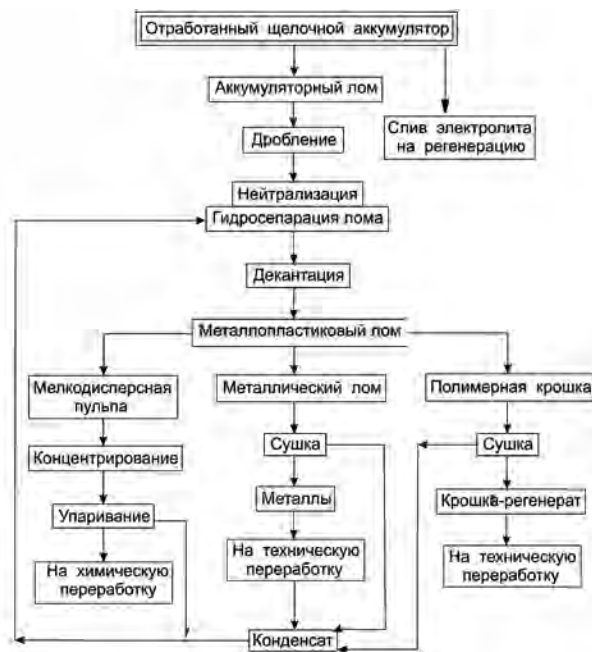
(спрессованная цинковая пыль, оксид цинка), положительный электрод (спрессованный порошок серебра и оксидов серебра (II) и (I)), токоотводы из серебряной проволоки или сетки. Разделение положительного и отрицательного электродов механическим путем затруднено из-за их цементации в результате длительной работы СЦА.

В связи с этим переработку отработанных СЦА следует проводить либо пирометаллургическим (с восстановлением или без него), либо реагентным (гидрохимическим) способом [5].

Пирометаллургический способ является энергоемким, экологически небезопасным; конечными продуктами его являются металлические серебряно-цинковые сплавы, требующие дальнейшей переработки для возвращения их в сферу производства.

Применение реагентного способа позволяет решить экономические и экологические проблемы по утилизации металлосодержащих материалов, возвратить в производственный цикл металлокомпоненты отработанного аккумулятора. Реагентная технология не требует высоких

температур, что снижает энергозатраты и экологическую опасность процесса. Реагентная технология не требует высоких температур, что снижает энергозатраты и экологическую опасность процесса.



Блок-схема переработки отработанного серебряно-цинкового аккумулятора.

температур, поскольку процесс происходит в растворах, что упрощает технологию, повышает экологическую безопасность производства, делает процесс переработки аккумуляторов безопасным для персонала и окружающей среды.

Независимо от типа аккумулятора реагентный способ предполагает перевод металлосодержащих частей отработанного аккумулятора в растворенное состояние. Для этой цели наиболее перспективным является использование азотной кислоты, соли которой обладают высокой растворимостью, что делает технологический процесс при высоких концентрациях солей реальным [6, 7].

Нами предложен и отработан реагентный способ утилизации СЦА, основанный на различных условиях растворения и осаждения серебра и цинка, способности их к комплексообразованию.

После демонтажа СЦА пластмассовый (полипропиленовый) корпус перерабатывают, полученную пластмассу возвращают в сферу производства аккумуляторов, электролит (гидроксид калия) сливают, фильтруют, очищают электролизом и также возвращают в сферу производства, активную массу СЦА (серебро, цинк, оксиды серебра и цинка) растворяют в 56%-й HNO_3 . Использование азотной кислоты более высокой концентрации нецелесообразно, так как при этом понижается растворимость образующихся нитратов металлов [8]. В результате получают раствор нитратов серебра и цинка, при этом выделяются оксид азота (II), аммиак и кислород.

Оксид азота (II) собирают в специальную емкость, заполненную водой, через которую барботируют воздух, окисляющий оксид азота (II) в оксид азота (IV). Последний, растворяясь в воде, дает азотную кислоту, которую возвращают в сферу переработки аккумулятора, либо подают в емкость, куда поступает газообразный аммиак, что приводит к получению нитрата аммония.

Для разделения нитратов серебра, цинка и натрия используют различные технологии: электролиз, обратный осмос, ионный обмен и др., но все они требуют специального технологического оформления, использования разбавленных растворов и неприемлемы для Украины в современных условиях.

По нашему мнению, для разделения серебра и цинка раствор их нитратов обрабатывают гидроксидом натрия в стехиометрическом соотношении. В результате выпадают в осадок оксид серебра и гидроксид цинка, в растворе остается нитрат натрия. Оксид серебра и гидроксид цинка отделяют фильтрованием и получают раствор нитрата натрия, из которого после

упаривания и сушки получают удобрение — кристаллический нитрат натрия.

Осадок из оксида серебра и гидроксида цинка обрабатывают избытком раствора гидроксида натрия; гидроксид цинка при этом переходит в раствор в виде комплекса двузамещенной натриевой соли метацинковой кислоты $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, а оксид серебра (I) не образует комплекс и остается в осадке, который отделяют от раствора фильтрованием. Осадок оксида серебра сушат и возвращают в сферу производства аккумуляторов. Из раствора с комплексом цинка после упаривания и сушки получают электролит для цинкования.

На основе проведенных исследований рассмотрены химизм и этапы процесса переработки аккумулятора (таблица), разработана принципиальная технологическая схема утилизации СЦА и его полипропиленового корпуса (рисунок), которые используют в производстве аккумуляторов.

Следовательно, предложенный способ утилизации отработанных СЦА характеризуют практически полное отсутствие отходов, экологическая безопасность и экономия ресурсов. Этот способ позволяет получать товарные продукты: нитраты натрия и аммония — в качестве удобрения для сельского хозяйства; оксид серебра — для производства аккумуляторов; комплексное соединение цинка — электролит для гальванического производства; азотную кислоту — для переработки аккумуляторов.

Выводы

Предложены энергоресурсосберегающая, экологически безопасная и безотходная технология и схема реагентной переработки отработанных щелочных серебряно-цинковых аккумуляторов. Образующиеся оксид серебра (I), гидроксид калия после очистки и двузамещенную натриевую соль метацинковой кислоты возвращают в аккумуляторное и гальваническое производство, нитраты аммония и натрия используют в сельском хозяйстве, азотную кислоту — для переработки аккумуляторов.

Список литературы

1. Мандзюк І.А. Питання поводження з промисловими та побутовими відходами // Екотехнології та ресурсосбереження. — 2003. — № 3. — С. 11–13.
2. Проценко А.В., Дмитриков В.П., Голик Ю.С. Совместная реагентная утилизация олово-, никель-, медь- и железосодержащих отходов гальванического производства // Екологічна безпека. — 2008. — № 1. — С. 80–83.
3. Закон України «Про відходи» // Довідник з питань економіки та фінансування природоохоронної діяльності. — Київ : Репринт, 2000. — С. 44–46.

4. Пат. 66561 Укр., МПК⁷ Н 01 М10/54. Способ восстановления емкости щелочных аккумуляторов / В.В.Сафронов. — Оpubл. 17.05.04, Бюл. № 5.
5. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов : Справ. изд. — М. : Металлургия, 1985. — 408 с.
6. Козуб С.Л., Козуб П.А., Гринь Г.И., Лавренко А.А. Гидрохимическая технология переработки вторичных источников питания как метод решения экологических проблем их использования // Сб. науч. работ Днепродзержин. гос. техн. ун-та (Технол. науки). — 2008. — № 2. — С. 106–110.
7. Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского. — Л. : Химия, 1971. — Т. 2. — 1071 с.
8. Проценко П.И., Разумовская О.Н., Брыкова Н.А. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. — Л. : Химия, 1971. — 272 с.

Поступила в редакцию 07.07.10

Reactive Utilization of Exhausted Alkaline Silver-Zinc Cells

Procenko A.V.¹, Dmitrikov V.P.², Gulyaev V.M.¹

¹ *Dneprodzerzhinskiy State Technical University*

² *Poltava State Agrarian Academy*

The results of investigations of reactive utilization of exhausted alkaline silver-zinc cells are resulted. The resource saving, ecologically safe and waste less technology and technological circuit of the accumulators reactive utilization is proposed. The recycling products are of interest for the electrical engineering, chemical industry and agriculture.

Key words: silver-zinc cell, reactive utilization.

Received July 7, 2010

КРЫМ СТРОИИНДУСТРИЯ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ

2011 Осень

МЕЖРЕГИОНАЛЬНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА

- Современные строительные материалы и технологии
- Краски, лаки
- Строительные машины и механизмы
- Окна, двери
- Сантехника
- Экология. Системы очистки воды
- Ландшафтная и садово-парковая архитектура
- Системы отопления, вентиляции и кондиционирования
- Энергосбережение и использование нетрадиционных экологически чистых источников энергии
- Электротехническое и осветительное оборудование
- Системы автоматизации, программное обеспечение предприятий строительной, энергетической, электротехнической отраслей промышленности

27–29 октября

г. Симферополь
ул. Киевская, 115
СК «Дружба»
ДКП



ФОРУМ
КРЫМСКИЕ
ВЫСТАВКИ

По вопросам участия в выставке обращайтесь в оргкомитет:
95011, Украина, г. Симферополь, ул. Самокиша, 18, оф. 406,
тел./факс: (0652) 56-06-67, 56-06-47, 54-60-66, 54-67-46
E-mail: expoforum@expoforum.crimea.ua, expo@expoforum.crimea.ua
www.expoforum.crimea.com