

Sposób odzysku ołowiu i cyny pochodzących z recyklingu akumulatorów lub zgarów ołowiu

Przedmiotem wynalazku jest metoda uzyskania stopu ołowiu z cyną o dużej czystości z kratki akumulatorowej pochodzącej z recyklingu zużytych akumulatorów kwasowo ołowiowych lub zgarów ołowiu bogatych w cynę, który można zastosować jako bazę do produkcji stopów ołowiu zawierających cynę jako dodatek stopowy.

Ołów odzyskany ze zużytych akumulatorów wykorzystywany jest głównie do produkcji stopów ołowiu przeznaczonych ponownie do wytworzenia akumulatorów kwasowo ołowiowych. W ostatnich latach widać znaczącą tendencję wśród firm produkujących akumulatory na przejście ze stopów ołowiowo-antymonowych z dodatkiem arsenu i selenu na stopy ołowiowo-wapniowe z dodatkiem cyny. Zmiana w składzie chemicznym stopów ołowiu do produkcji kratki akumulatorowej jest skutkiem pojawienia się na rynku akumulatorów bezobsługowych. Stopy ołowiu z antymonem, arsenem i selenem nie były w stanie spełnić wymagań dotyczących bezobsługowości akumulatorów i zostały stopniowo zastąpione stopami ołowiowo-wapniowymi. Kratki do akumulatorów, wyprodukowane ze stopów ołowiu z wapniem, charakteryzują się małą rezystywnością, dobrą przewodnością elektryczną i doskonałą wytrzymałością mechaniczną. Akumulator z taką kratką charakteryzuje się znacznie wolniejszym ubytkiem elektrolitu, co umożliwia jego bezobsługowość. Natomiast mankamentem akumulatorów wykonanych na bazie takich stopów były pęknięcia ich dodatniego kolektora prądu z powodu połączonego efektu korozji wywołanej przez elektrolit kwasu siarkowego i oscylacyjnego obciążenia mechanicznego wynikającego z cykli ładowanie – rozładowanie, którym towarzyszą zmiany objętości właściwej materiału aktywnego w komórkach siatki. W związku z tym nakładane są coraz bardziej rygorystyczne wymagania dotyczące właściwości antykorozyjnych i wytrzymałościowych stopów na dodatnie kolektory prądu. Najbardziej rozpowszechnionymi takimi materiałami są stopy z układu trójskładnikowego Pb-Ca-Sn, ponieważ dodatek cyny do stopów ołowiowo-wapniowych znacznie zmniejsza szybkość korozji kratek. Odpowiednia zawartość cyny skutkuje lepszą wytrzymałością na rozciąganie oraz lepszą odpornością na korozję a znaczne zmniejszenie utraty masy stopów ołów-wapń-cyna występuje, gdy cyna wzrasta powyżej 0,6 % a za optymalną wartość uznają się obecnie około 1,3 %.

W roku 2021 ponad połowa produkowanych stopów ołowiowo-wapniowych do produkcji kratek akumulatorowych zawiera dodatek stopowy w postaci cyny na poziomie powyżej 1 %. Fakt ten powoduje coraz to większe zapotrzebowanie na ten pierwiastek. Możliwość przerobu złomu akumulatorowego bez utraty cyny daje znaczną oszczędność oraz zmniejszenie zużycia surowców.

Obecnie ołów surowy pochodzący z przetopu zużytych akumulatorów kwasowo ołowiowych jest przeważnie pozbawiony zanieczyszczeń takich jak np. srebro, bizmut, tellur w ilościach przekraczających ich maksymalną dopuszczalną zawartość w nowo produkowanym stopie używanym ponownie do produkcji kratki akumulatorowej. Głównymi zanieczyszczeniami znajdującymi się w ołowiu pochodzącym z recyklingu akumulatorów są dodatki stopowe, które były użyte do produkcji krutek, a obecnie nie są już w nich pożądane, czyli antymon i arsen. Natomiast wykorzystywana obecnie w coraz to większej mierze cyna, która jest używana jako dodatek stopowy zarówno w stopach antymonowych jak i stopach wapniowych, występuje w znaczących ilościach w ołowiu surowym pochodzącym z recyklingu i podczas odpowiedniego prowadzonego procesu segregacji wsadu oraz procesu przetopu ołowiu w piecu jej zawartość wynosić może od 0,8 % do nawet ponad 2 % (należy zaznaczyć iż średnia zawartość cyny w ołowiu surowym pochodzącym z recyklingu akumulatorów systematycznie rośnie, począwszy od 2016 r.).

Powszechnie znany i stosowany proces recyklingu akumulatorów kwasowo ołowiowych polega na ich rozdrobnieniu przez automatyczną kruszarkę a następnie rozdzielaniu na poszczególne frakcje: metaliczny ołów, pastę ołowiową, elektrolit, plastik pochodzący z obudowy akumulatora oraz przekładki oddzielające poszczególne kratki w akumulatorze. Następnym elementem jest przerób w piecach metalicznego ołowiu i pasty ołowiowej na ołów surowy, który jest poddawany procesowi rafinacji.

Z opisu patentowego PL224374 „Sposób przerobu frakcji metalicznej złomu akumulatorów kwasowo-ołowiowych” znany jest sposób przerobu frakcji metalicznej złomu akumulatorów kwasowo-ołowiowych, który charakteryzuje się tym, że frakcję metaliczną przerabia się przy zastosowaniu dwuetapowego niskotemperaturowego przetopu, gdzie pierwszy etap polega na trzy, cztero lub pięciokrotnym wsadowaniu i stapieniu frakcji metalicznej bez dodatków w temperaturze w granicach od 500 – 750 °C w czasie od 15 do 45 minut na jeden załadunek zakończony zlewaniem ołowiu surowego, niskoantymonowego po każdym stapieniu frakcji metalicznej z pozostawieniem stałych zgarów w piecu aż do wypełnienia ok. 30% pojemności użytecznej pieca. Następnie w drugim etapie prowadzi się redukcję zgarów w temperaturze 950 – 1150°C z dodatkiem 1 – 2% reduktora węglowego, 1 – 2% węglanu sodu i 0,5 – 2% złomu żelaza w stosunku do całkowitej masy przerobionej frakcji metalicznej. Sposób ten daje bardzo korzystny stosunek ilości uzyskanego ołowiu surowego do czasu prowadzenia procesu, jednak ogranicza się do przerobu samej frakcji metalicznego ołowiu.

Obecnie do rafinacji ołowiu stosowane są przeważnie procesy ogniowe, których zawsze pierwszym etapem jest tzw. szlikrowanie, które polega na mieszaniu płynnego ołowiu w temperaturze około 450 °C w rezultacie, którego, na powierzchni powstają tzw. szlikry zawierające wtrącenia żuźlowe, siarczki miedzi i ołowiu oraz związki międzymetaliczne głównie miedzi i arsenu, które po schłodzeniu ołowiu do około 350 °C są zbierane z jego powierzchni. Według klasycznych schematów procesów rafinacji kolejnym etapem jest odmiedziowanie końcowe przy pomocy siarki, gdzie siarkę elementarną granulowaną lub galenę dodaje się do ołowiu w stosunku 1 kg siarki na 1 kg ołowiu w temperaturze 330 – 340 °C.

Proces ten można przeprowadzić również przy użyciu aluminium sposobem znanym z opisu patentowego PL219840 „Sposób odmiedziowania ołowiu przy pomocy aluminium i stopów Al-Zn”. Zgodnie z wynalazkiem aluminium lub stop Al-Zn miesza się z ołowiem surowym zawierającym miedź w temperaturze 380 – 700 °C. Na powierzchnię ołowiu wypływa metaliczna piana Cu-Al którą należy zebrać, natomiast cynk zawarty w stopie przechodzi do ołowiu i może być wykorzystany do procesu odsrebrzania ołowiu. Odpowiednio dobrany dodatek aluminium zapewnia usunięcie Cu z ołowiu poniżej 0,0050 % w wysokiej temperaturze i nie jest konieczna operacja schładzania ołowiu. Metoda ta jest specyficzna i może odnosić się do ołowiu niezawierającego cyny, arsenu i antymonu.

Sposób ten został następnie rozszerzony o usunięcie niklu i opisany w zgłoszeniu patentowym P.408736 „Sposób usuwania miedzi i niklu z ołowiu” opisującym analogiczny co wcześniej proces. Ten sposób usuwania miedzi został również opisany przez Cybulski A., Prajsnar R., 2013, Alternative method for copper removal from lead by application of aluminium, *Erzmetall, World of Metallurgy* 66 (6): 340-349). Przedstawione w patencie, jak i artykule informacje pokazały korzystne rezultaty używania metalicznego aluminium w procesie przede wszystkim usuwania miedzi i niklu, a poprzez zastosowanie stopu Al-Zn kompleksowe podejście do usunięcia również i srebra. Jednakże w ołowiu pochodzącym z akumulatorów ołowiowo-kwasowych jak i zgarów ołowiu po procesach metalurgicznych związanych z procesami rafinacji, usuwanie srebra nie odbywa się już w ogóle a usuwanie miedzi czy niklu, jeżeli jest potrzebne można przeprowadzić w tańszy sposób podczas rozbudowania procesu tzw. szlikrowania. Jest to efektem zamkniętego obiegu ołowiu w akumulatorach kwasowo-ołowiowych, gdzie te pierwiastki w samym materiale wsadowym występują praktycznie poniżej wartości, które należy uzyskać w finalnym stopie. Po zastosowaniu wyżej wymienionych metod należy w dalszej kolejności powrócić do klasycznych metod rafinacji ołowiu, czyli poprzez utlenianie tlenem lub

przez działanie alkaliów. Cyna, arsen i antymon wykazują większe powinowactwo z tlenem niż ołów, a ich tlenki nie rozpuszczają się w ołowiu co umożliwia łatwe ich usunięcie.

Zatem efektem stosowania metod rafinacji poprzez utlenianie jest usunięcie cyny jako jednego z pierwszych pierwiastków z kąpeli ołowiu, a to z kolei utrudnia jej racjonalny odzysk z powodu dużych strat do odpadów.

Z chińskiego opisu patentowego CN 108728648 znany jest sposób wytwarzania stopu o wysokiej zawartości ołowiu, cyny i wapnia w procesie utylizacji kratek akumulatorowych w sposób całościowy i taki, aby zachować w nim cynę. Zostają w nim pominięte procesy wysokotemperaturowe przeprowadzane w piecach zazwyczaj uchylno-obrotowych, a frakcja metaliczna pochodząca z akumulatorów kwasowo-ołowiowych trafia bezpośrednio do pieca topielnego, gdzie po roztopieniu dodaje się środek do usuwania miedzi, a następnie środek do usuwania arsenu i antymonu.

Ten sam proces, lecz dla frakcji metalicznego ołowiu pochodzącego z recyklingu akumulatorów kwasowo-ołowiowych o niskiej zawartości cyny znany jest z patentu CN 108588453 oraz wynalazku WO 2019223560. Główną wadą podejścia do procesu opisanego w powyższych patentach jest to, iż uzyskana cyna w ołowiu nigdy nie przekroczy ilości, która jest we frakcji ołowiu pochodzącej z akumulatorów kwasowo-ołowiowych, czyli ostatecznie trzeba i tak dodać cynę, co jest opisane w patencie, jak również poprzez pominięcie procesów wysokotemperaturowych uniemożliwione jest wprowadzenia zgarów ołowiu, a to one są głównym źródłem cyny. Proces wydaje się być bardziej energooszczędny, jednak topienie frakcji metalicznej ołowiu w niskich temperaturach powoduje powstanie dużej ilości zgarów które później i tak trzeba przetworzyć.

Celem wynalazku jest prowadzenie procesu przerobu złomu akumulatorowego lub zgarów ołowiu bogatych w cynę w taki sposób, aby ograniczyć do minimum przejście cyny do żużla podczas przerobu w piecach w celu uzyskania ołowiu surowego, a następnie ograniczenia do minimum przejścia cyny do zgarów w procesie rafinacji ołowiu. W ten sposób można wykorzystać cynę, która pozostanie w ołowiu np. do produkcji stopów ołowiu dla przemysłu akumulatorowego, które mają zawierać ten pierwiastek jako dodatek stopowy.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu do ogniowej rafinacji ołowiu dodatku aluminium. Jest to proces podobny do rafinacji cyny. Zatem zamiast poddawać ołów rafinacji polegającej w głównej mierze na utlenianiu zanieczyszczeń np. metodą Harrisa (co powoduje usunięcie cyny), dodaje się metaliczne aluminium, w efekcie czego powstają międzymetaliczne

związki aluminium z antymonem i arsenem, które praktycznie nie rozpuszczają się w ołowiu w temperaturze w jakiej prowadzony jest proces. Prowadząc proces zgodnie z wytycznymi można uzyskać zawartość antymonu w ołowiu poniżej 0,001 % udziału wagowego oraz arsenu poniżej 0,0001 % udziału wagowego.

Sposób odzysku ołowiu i cyny pochodzących z recyklingu akumulatorów lub zgarów ołowiu z zachowaniem cyny w ołowiu zgodny z wynalazkiem polega na znanym rozdeleniu akumulatorów na poszczególne frakcje, następnie zawsadowaniu do pieca frakcji metalicznego ołowiu pochodzącej z kratki akumulatorowej i/lub zgarów ołowiu, zwanych dalej materiałem ołowionośnym. Do zawsadowanego materiału ołowionośnego dodaje się reduktor węglowy w ilości od 5 % do 10 % w stosunku do całkowitej masy przerabianego materiału ołowionośnego. Na tym etapie można dodać również wodorotlenku sodu lub węglanu sodu w ilości do 5 % oraz złomu żelaza w ilości do 5 % w stosunku do całkowitej masy przerabianego materiału ołowionośnego, co zmniejszy ilość ołowiu która przejdzie do żuźla. Następnie w piecu dokonuje się przetopu i redukcji materiału ołowionośnego w czasie od 3 godzin do 6 godzin w temperaturze od 950 °C do 1200 °C z uwzględnieniem warunku, że im większy jest udział frakcji ołowianej z kratki akumulatorowej tym krótszy jest czas przetopu i redukcji, a im większy jest udział zgarów ołowiu tym czas ten jest dłuższy. Po upływie wspomnianego czasu odlewa się surowy metaliczny ołów z cyną i transportuje się go do pieca topielnego, gdzie jest podgrzewany do temperatury od 400 °C do 500 °C a następnie poddaje się go znanemu procesowi szlikowania. Zbiera się powstałe zgary bogate w związki międzymetaliczne siarki z miedzią oraz arsenem. Następnie nagrzewa się metal do temperatury od 600 °C do 700 °C i dodaje do niego metaliczne aluminium w ilości od 0,2 do 0,5 sumy ilości wagowych zanieczyszczeń antymonu i arsenu, przy czym ołów miesza się aż do całkowitego rozpuszczenia metalicznego aluminium, następnie ołów schładza się do temperatury od 370 °C do 400 °C i zbiera powstałe na powierzchni zgary bogate głównie w związki aluminium z antymonem i arsenem oraz z innymi pierwiastkami łączącymi się z aluminium, uzyskując czysty stop ołowiu z cyną gotowy do przygotowania stopów ołowiu zawierających cynę jako dodatek stopowy, wykorzystywanych do produkcji akumulatorów kwasowo-ołowiowych. Przetop materiałów ołowionośnych prowadzi się w piecu obrotowo-wahadłowym, krótkim piecu obrotowym lub piecu obrotowo-wychylnym. Jako reduktor węglowy stosuje się koksik, antracyt, miał węglowy lub karbonizat węglowy. Surowy ołów transportuje się do pieca topielnego w postaci stałej lub płynnej. Dodawane do surowego ołowiu aluminium ma postać czystego aluminium lub złomu aluminiowego o zawartości aluminium minimum 95%, ponieważ po dodaniu aluminium nie prowadzi się innych procesów rafinacyjnych, a zanieczyszczenia zwarte w złomie aluminium nie mogą przechodzić do

ołowiu, na przykład aluminium nie może być zanieczyszczone cynkiem lub innym metalem, który po roztopieniu przejdzie do ołowiu. Wspomniane aluminium dodaje się porcjami z minimalizowaniem możliwości jego utleniania. Zabiegi zmniejszenia utleniania aluminium polegają na przykład na bezpośrednim wrzucaniu aluminium do leja wytworzonego podczas mieszania ołowiu lub poprzez zanurzenie go w stalowym koszu do ołowiu. Przy dodawaniu aluminium temperaturę ołowiu utrzymuje się w zakresie od 600 °C do 700 °C. Oczywiście do procesu rafinacji można dodać więcej aluminium niż wynika to z podanego zakresu i proces również zadziała tylko o tyle, o ile proces będzie mniejszy. Po dodaniu aluminium i ochłodzeniu kąpiel ołowiu wytworzone na powierzchni kąpeli ołowiu zgary zbiera się różnymi znanymi metodami, np. przy pomocy perforowanej łopaty, gdzie zgary pozostają na łopacie, natomiast ciekły ołów przepływa przez otwory.

Po ostatecznym zebraniu zgarów należy sprawdzić czy uzyskano oczekiwaną czystość ołowiu dla konkretnego gatunku, dla którego przygotowany jest stop, np. antymon poniżej 0,001 %, arsen poniżej 0,0005 % itd. Jeżeli tak się nie stało, należy ponownie nagrzać ołów do temperatury od 600 °C do 700 °C i dodać do niego metalicznego aluminium w ilości od 0,1 do 0,5 sumy ilości wagowych zanieczyszczeń antymonu i arsenu, ołów należy mieszać aż do całkowitego rozpuszczenia metalicznego aluminium, następnie ołów schładza się do temperatury od 370 °C do 400 °C, i zbiera się powstałe na powierzchni zgary.

Zaletami sposobu rafinacji ołowiu według wynalazku jest przede wszystkim pozostawienie praktycznie całości cyny w ołowiu co przynosi znaczące oszczędności. Kolejną zaletą jest skrócenie czasu całego procesu rafinacji ołowiu do kilku godzin, pomijany jest proces utleniania ołowiu np. tlenem, który sam w sobie może trwać nawet kilkanaście godzin. Więc pomimo wydłużenia procesu przetopu i redukcji materiałów ołowionośnych w piecu uchylnym obrotowym, sumaryczny czas produkcji stopu ołowiu jest znacząco krótszy. Z kolei dzięki temu, iż w procesie rafinacji zgodnym z wynalazkiem nie tworzone są tlenki ołowiu oraz tlenki innych metali uzyskuje się znaczące obniżenie emisji pyłów zawierających metale ciężkie względem klasycznych procesów rafinacji ołowiu.

Sposób według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania:

Przykład I. Do pieca uchylnego-obrotowego o pojemności 5 m³ wyposażonego w palnik gazowo-tlenowy o mocy 2,5 MW zawsadowano: około 12 000 kg frakcji metalicznej ołowiu pochodzącej z rozdrobnienia kratek z akumulatorów kwasowo ołowiowych, około 3 000 kg zgarów ołowiu o zawartości Sn około 4 % oraz koksik w ilości 850 kg. Czas redukcji wyniósł 4

godziny w temperaturze około 1100 °C. Po tym czasie dokonano spustu ołowiu do formy. Proces ten powtórzono siedmiokrotnie. Uzyskane bloki ołowiu surowego przeniesiono do pieca topielnego i roztopiono uzyskując 94 ton ciekłego ołowiu o składzie: Sb = 5,526 %, As = 0,192 %, Sn = 1,709 %, Ni = 0,0015 % oraz S = 0,006 %. Następnie podgrzano stop ołowiu do temperatury 659 °C i dodano aluminium metaliczne w ilości 1600 kg. Po ochłodzeniu stopu ołowiu do temperatury około 370 °C, wysuszono zgary dodając 300 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład ołowiu: Sb = 0,074 %, As < 0,0001 %, Sn = 1,680 %, Ni < 0,0001 % oraz S = 0,0002 %.

Przykład II. Do pieca uchylno-obrotowego o pojemności 5 m³ wyposażonego w palnik gazowo-tlenowy o mocy 2,5 MW zawsadowano: około 12 000 kg frakcji metalicznej ołowiu pochodzącej z rozdrobnienia krutek z akumulatorów kwasowo ołowiowych, około 3 000 kg zgarów ołowiu o zawartości Sn około 4 % oraz koksik w ilości 850 kg. Czas redukcji wynosił 4 godziny w temperaturze około 1100 °C. Po tym czasie dokonano spustu ołowiu do formy. Proces ten powtórzono siedmiokrotnie. Uzyskane bloki ołowiu surowego przeniesiono do pieca topielnego i roztopiono uzyskując 97 ton ciekłego ołowiu o składzie: Sb = 4,227 %, As = 0,152 %, Sn = 1,29 %, Ni = 0,0093 % oraz S = 0,009 %%. Następnie podgrzano stop ołowiu do temperatury 670 °C i dodano aluminium metaliczne w ilości 1280 kg. Po ochłodzeniu stopu ołowiu do temperatury około 370 °C, wysuszono zgary dodając 300 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład ołowiu: Sb = 0,002 %, As < 0,0001 %, Sn = 1,27 %, Ni = 0,0001 % oraz S = 0,0001 %.

Przykład III. Do pieca uchylno-obrotowego o pojemności 5 m³ wyposażonego w palnik gazowo-tlenowy o mocy 2,5 MW zawsadowano: około 15 000 kg frakcji metalicznej ołowiu pochodzącej z rozdrobnienia krutek z akumulatorów kwasowo ołowiowych oraz koksik w ilości 850 kg. Czas redukcji wynosił 3 godziny w temperaturze około 1100 °C. Po tym czasie dokonano spustu ołowiu do formy. Proces ten powtórzono trzykrotnie. Uzyskane bloki ołowiu surowego przeniesiono do pieca topielnego, dodając ołów surowy pochodzący z przerobu pasty ołowionośnej bardzo ubogi w cynę w ilości 58 ton. Całość roztopiono uzyskując 103 ton ciekłego ołowiu o składzie: Sb = 0,624 %, As = 0,023 %, Sn = 0,19 %, Ni = 0,0022 % oraz S = 0,021 %. Następnie podgrzano stop ołowiu do temperatury 620 °C i dodano 230 kg złomu aluminium (o zawartości Al około 90 %). Po ochłodzeniu stopu ołowiu do temperatury około 370 °C, wysuszono zgary dodając 300 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład ołowiu: Sb = 0,003 %, As < 0,0001 %, Sn = 0,18 %, Ni = 0,0001 % oraz S = 0,0001 %.

Przykład IV. Do pieca uchylno-obrotowego o pojemności 5 m³ wyposażonego w palnik gazowo-tlenowy o mocy 2,5 MW zaszadowano: około 1000 kg frakcji metalicznej ołowiu pochodzącej z rozdrobnienia kratek z akumulatorów kwasowo ołowiowych, około 14 000 kg zgarów ołowiu o zawartości Sn około 8 % oraz koksik w ilości 900 kg. Czas redukcji wynosił 6 godzin w temperaturze około 1100 °C. Po tym czasie dokonano spustu ołowiu do formy. Proces ten powtórzono siedmiokrotnie. Uzyskane bloki ołowiu surowego przeniesiono do pieca topielnego i roztopiono uzyskując 100 ton ciekłego ołowiu o składzie: Sb = 3,836 %, As = 0,407 %, Sn = 8,03 %, Se = 0,0125 %, Ni = 0,0486 % oraz S = 0,093 % i temperaturze metalu wynoszącej 620 °C dodano 1400 kg złomu aluminium (o zawartości Al około 97 %). Po ochłodzeniu stopu ołowiu do temperatury około 370 °C, wysuszono zgary dodając 300 kg koksiku, a następnie zebrano je przy pomocy perforowanej łopaty. W efekcie procesu uzyskano następujący skład ołowiu: Sb < 0,0001 %, As < 0,0001 %, Sn = 7,80 %, Se < 0,0001 %, Ni < 0,0001 % oraz S < 0,0001 %.