

УДК 621.355.8

ПЕРЕРАБОТКА ЛАМЕЛЬНЫХ ОКСИДНИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В.В.Волынский, А.В.Лопашев, И.А.Казаринов*, И.В.Колесников

ОАО «Завод АИТ», Саратов, Россия

* Саратовский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 23.08.04 г.

В работе предложен способ, повышающий эффективность использования никеля при производстве щелочных аккумуляторов с ламельными оксидноникелевыми электродами с одновременным уменьшением загрязнения окружающей среды.

Технический эффект достигается отделением металлической составляющей от анодной массы путем деформации ламельных оксидноникелевых электродов при давлении 19–45 Н/мм² в течение 0.5–1 секунды, с последующим извлечением и растворением анодной массы в растворе серной кислоты концентрацией 200–300 г/л до содержания ионов Ni²⁺ в растворе 65–110 г/л при температуре 60–80°C до pH = 3.5–5.

The paper suggests a new way of more effective use of nickel in the production of alkaline cells with pocket-plate oxide-nickel electrodes which also helps reduce pollution of the environment.

To get the desired effect you should separate the metal part of the electrode from the anode material by deforming pocket-plate oxide-nickel electrodes at the pressure of 19–45 Н/мм² during 0.5–1 second, then extract and leach anode material with sulphuric acid solution (its strength is 200–300 g/l) at 60–80°C till ion concentration reaches Ni²⁺ 65–110 g/l and pH = 3.5–5.

Лавинообразное развитие портативной техники наиболее остро обозначило вопросы экологии, связанные с накоплением вторичных источников тока и их последующей переработкой. В странах ЕС (Европейского Сообщества) уже в 1994 году были полностью сформулированы и законодательно закреплены директивы по утилизации аккумуляторных батарей [1]. Это позволило взять под контроль реализацию, сбор и утилизацию источников тока, в состав которых входят токсичные элементы (Hg, Cd, Ni, Pb). К сожалению, в России подобная законодательная база отсутствует, отсутствует и технологический регламент, обеспечивающий эффективное извлечение из отработанных аккумуляторов ценного вторичного сырья. Однако наблюдаемый в последнее время рост объемов производства источников тока по ряду направлений (в основном для Министерства путей сообщения) в сочетании с практически полной ликвидацией в начале 90-х годов сырьевой базы заставляет производителей аккумуляторных батарей пересматривать свое отношение к сложившейся ситуации.

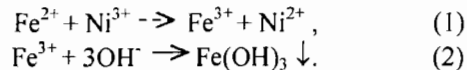
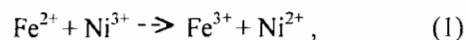
Ввиду особой специфики технического оснащения отечественной промышленности и транспортной инфраструктуры одними из наиболее распространенных источников тока остаются щелочные аккумуляторы с ламельными оксидноникелевыми электродами (ОНЭ). В связи с этим актуальной является проблема переработки ламельных ОНЭ для повторного использования дорогостоящих и экологически опасных материалов.

Цель данных исследований состоит в разработке эффективного метода утилизации ламельных ОНЭ путем получения из вторичных продуктов

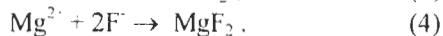
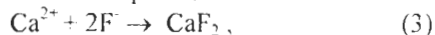
гидроксида никеля Ni(OH)₂, обладающего высокой электрохимической активностью.

Широко известно, что ламельный ОНЭ состоит из стальной перфорированной оболочки и заключенной в нее анодной массы [2]. В качестве основного компонента анодной массы используют Ni(OH)₂. Получение Ni(OH)₂ проводят путем осаждения из раствора солей никеля раствором щелочи, фильтрации, сушки, отмывки, повторной сушки и размола [3]. Применяемые в этом процессе материалы (хлориды, сульфаты или нитраты никеля [4]) обладают высокой стоимостью, и, естественно, поиск способов применения вторичного никельсодержащего сырья является актуальной как экономической, так и экологической проблемой. Основные исследования направлены на утилизацию вырабатывших свой ресурс щелочных источников тока с ОНЭ.

Наиболее распространенным является гидрометаллургический способ утилизации [1, 5], согласно которому ламельные ОНЭ щелочных аккумуляторов дробят и измельчают до металлического порошка с размером частиц не более 2.5 мм [5]. Полученную смесь используют в качестве сырья для изготовления сульфата никеля путем ее растворения в кислой среде до содержания ионов Ni²⁺ в растворе 60–100 г/л, после чего очищают раствор от примесей железа, магния, кальция. Очистку раствора сульфата никеля от ионов Fe²⁺ проводят, используя Ni³⁺ в качестве окислителя при добавлении щелочи при pH = 3–5, в соответствии со следующими реакциями:



От примесей щелочноземельных элементов кальция и магния раствор очищают с помощью фторид-ионов. В качестве источника фторид-ионов используют плавиковую кислоту или ее натриевую соль NaF в соответствии с реакциями:



После осаждения из сульфатного раствора гидроксида никеля (II) и его смешивания с компонентами анодной массы, коэффициент использования никеля составил 65% при удельной емкости анодной массы (на втором цикле) 0.123 А·ч/г.

Недостаток способа состоит в том, что сульфат никеля для последующего приготовления $\text{Ni}(\text{OH})_2$ получают путем одновременного растворения в серной кислоте всех составляющих отработанного ламельного ОНЭ. Предварительное отделение металлической компоненты методом магнитной сепарации в этом случае не достаточно эффективно [5] и вызывает необходимость проведения очистки раствора сульфата никеля от примесей железа, магния, кальция. Применяемые для очистки агрессивные, содержащие фторид-ион реагенты способствуют быстрому выводу из строя оборудования и коммуникаций, а также отрицательно влияют на экологию окружающей среды (содержание фторид-ионов в воде хозяйственного назначения не должно превышать 0.7–1.5 мг/л [6]). В целом для известного способа характерны высокие трудовые и материальные затраты и низкое качество $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

В настоящей работе для обеспечения высокой электрохимической активности $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и сокращения технологических потерь никельсодержащего сырья необходимо достичь эффективного отделения металлической составляющей от анодной массы физико-механическим способом без перехода при-

месей в раствор сульфата никеля. Это позволяет в дальнейшем исключить химическую очистку раствора, полученного из отработанных электродов, и реализовать переработку дефектных электродов, забракованных на стадии изготовления, с целью повторного использования извлекаемой анодной массы.

Для решения поставленной задачи предложена технологическая схема процесса (рисунок), согласно которой из отработанных щелочных аккумуляторов КМ250Р был слит электролит и проведен их демонтаж с последующей группировкой деталей по принадлежности. Затем отработанные ламельные ОНЭ подвергали деформации при давлении 19–45 Н/мм² в течение 0.5–1 секунды. При нарушении режимов в сторону уменьшения времени и давления деформации необходимого раскрытия ламельной перфорированной оболочки для извлечения анодной массы не происходило. Превышение вышеуказанных параметров приводило к измельчению металлической составляющей до размеров частиц, которые невозможно отделить при помощи сита и магнитного сепаратора. Далее, используя сито с размером ячеек 1.4 мм и магнитный сепаратор, отделяли анодную массу от металлической составляющей. Таким образом была получена анодная масса с содержанием железа $(\text{Fe}/\text{Ni}) \leq 0.4\%$ и максимальным размером частиц 1.4 мм, которую в последующем растворяли в растворе серной кислоты концентрацией 280 г/л до содержания ионов Ni^{2+} в растворе 72 г/л при температуре 70°C до pH = 4.5. Применение для этого высококонцентрированных растворов серной кислоты обусловлено отсутствием в извлекаемой анодной массе растворимых в кислоте примесей, что позволяет получать более концентрированные растворы сульфата никеля. Химический состав отфильтрованного раствора сульфата никеля приведен в табл. 1.

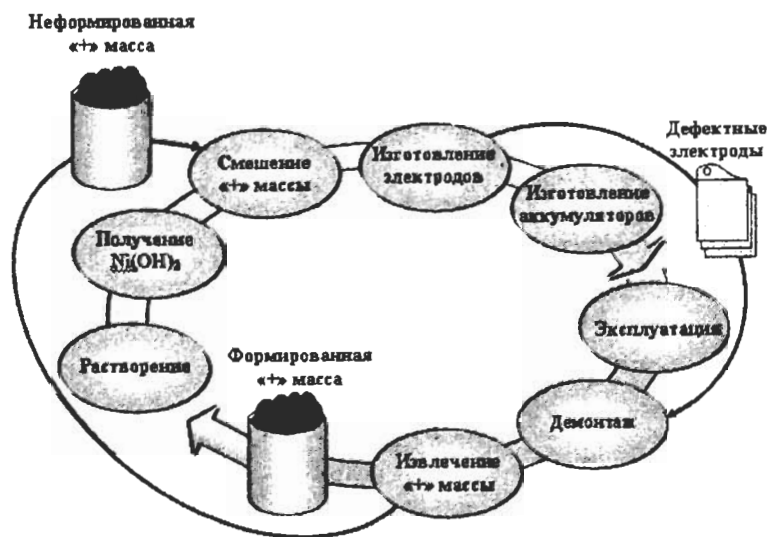


Схема процесса переработки ламельных ОНЭ

Таблица 1

Данные химического анализа раствора серноокислого никеля

Элемент	Ni	Fe	Mg	Ca	Cu	Co	Zn	Pb
Концентрация, г/л	72	0.0035	0.11	0.05	0.004	0.92	0.012	0.011

Таблица 2

Данные химического анализа гидроксида никеля, %

Требования ТД	Фактические данные
Ni, не менее 58.5	60.5
Влага, в пределах 0.5–5.4	0.8
Cu/Ni, не более 0.015	0.003
Mg/Ni, не более 0.15	0.14
Fe/Ni, не более 0.12	0.02
Механические примеси – отсутствие	Отсутствуют

Таблица 3

Сводные данные электрических испытаний аккумуляторов KL250P

Вид испытаний	Требования ТУ	Фактические данные					
		опытные			производственные		
		1	2	3	4	5	6
Проверка номинальной емкости	250 А·ч не позднее 3-го цикла, А·ч	281	280	283	277	278	279
Разряд током 50 А в течение 5 ч при t электролита 20±2°C	Напряжение на аккумуляторе по истечении 5 ч разряда не ниже 1.0 В	1.124	1.114	1.122	1.127	1.127	1.129
Разряд током 120 А в течение 1 ч при t окружающей среды +40°C	Напряжение на аккумуляторе по истечении 1 ч разряда не ниже 1.1 В	1.150	1.147	1.150	1.150	1.150	1.150
Разряд током 50 А до напряжения 1 В при t окружающей среды -20°C	Емкость аккумуляторов не менее 50% от номинальной, %	75	75	74.6	73.4	74	73.4
Разряд током 50 А до напряжения 1 В при t окружающей среды -40°C	Емкость аккумуляторов не менее 30% от номинальной, %	44	47.4	45	42.4	46.6	40.6

ской составляющей известными физико-механическими способами (просев и магнитная сепарация) без перехода примесей в раствор. Это снижает затраты на дополнительную очистку раствора сульфата никеля от примесей железа, магния, кальция и позволяет отказаться от применения агрессивных содержащих фторид-ион реагентов. Возможность переработки дефектных ламельных ОНЭ, забракованных на стадии изготовления по причине нарушения целостности стальной перфорированной оболочки, сокращает технологические потери дорогостоящей анодной массы. В настоящее время на ОАО «Завод АИТ» широко используется предложенный способ переработки дефектных ОНЭ ламельной конструкции. На основании полученных в работе результатов проводится подготовка производства с целью утилизации отработанных НКА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Erkel J. van, Deelen C.L. van, Kamphuis B.A., Visser A.J. // Report on Conference. Geneva, Switzerland, 1994, September. P.133.
2. Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. М.: Высшая школа, 1990. С.207.
3. Дасоян М.А., Новодережкин В.В., Томашевский Ф.Ф. Производство электрических аккумуляторов. М.: Высшая школа, 1970. С.294.
4. Скалозубов М.Ф. Активные массы электрических аккумуляторов. Новочеркасск: Изд-во Новочеркас. политехн. ин-та, 1962. С.116.
5. Пат. 2178931 Россия, МПК⁷ H01M 4/26, 4/52 №2000127932/09. Заявл. 08.11.2000. Оpubл. 27.01.2002.
6. Федеральные санитарные правила. Нормы и гигиенические нормативы ПДК химических веществ в воде, в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Изд. официальное. Минздрав России, 1998. С.96.