ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1991
Seria: HUTNICTWO z. 35 Nr kol. 997

Stanisław WOLFF
Instytut Metali Nieżelaznych
Politechniki Śląskiej

# BADANIA TERMICZNEGO ROZDZIAŁU KADMU OD NIKLU W PROCESIE PRZEROBU ZŁOMU AKUMULATOROWEGO

Streszczenie. W artykule omówiono dotychczasowe metody hydro- i pirometalurgicznego przerobu złomu akumulatorów Cd-Ni. Przedstawiono również koncepcję i wyniki badań nad jednostadialnym procesem przerobu tych akumulatorów, w wyniku którego otrzymuje się koncentrat kadmu nadający się do bezpośredniej produkcji z niego węglanu kadmu i żelazonikiel rafinowany do produkcji stali stopowych.

## 1. Wstęp

Akumulatory niklowo-kadmowe są stosowane jako źródło prądu w wielu gałęziach gospodarki. Należą one do grupy akumulatorów zasadowych. Główne ich zalety - to duża pojemność i długa żywotność przy stosunkowo małej masie i niewielkich wymiarach. Akumulatory te są przede wszystkim stosowane jako źródła zasilania urządzeń telekomunikacyjnych i silników spalinowych, aparatury pomiarowej i badawczej, a także do oświetlania awaryjnego w budynkach wyższej użyteczności publicznej, jak szpitale i teatry. Głównymi odbiorcami akumulatorów kadmowo-niklowych są przemysły: górniczy, kolejowy, okrętowy, lotniczy i łączności.

## 2. Budowa akumulatorów niklowo-kadmowych

W Polsce produkuje się wiele typów akumulatorów kadmowo-niklowych różniących się między sobą szczegółami konstrukcyjnymi. Główne różnice dotyczą: gabarytów, masy, konstrukcji elektrod oraz składu masy elektrochemicznie czynnej wypełniającej elektrody.

Masę wypełniającą elektrod ujemnych stanowi gąbka kadmowo-żelazowa z dodatkiem od 0,3 do 1% Ni oraz oleju solarowego jako lepiszcza. Masy normalnooporowe zawierają około 55% Cd, a niskooporowe około 80% Cd. Masę wypełniającą elektrod dodatnich stanowi mieszanina wodorotlenku niklu i grafitu. Zawartość niklu w masie elektrod dodatnich wynosi średnio 46%.

Stosowane są konstrukcje elektrod o różnych kształtach. Najczęściej są to tzw. kształty kieszonkowe i rurkowe. Szkielet elektrody wykonany jest z blachy stalowej perforowanej, poniklowanej elektrolitycznie. W szkielet ten wprasowuje się masę czynną ujemną lub dodatnią. Elektrody wzmacniane są ramką stalową i łączone w grupy metalowym mostkiem. Szczelna obudowa akumulatora wykonana jest z poniklowanej blachy stalowej lub z tworzywa sztucznego. Elektrolitem jest roztwór wodorotlenku potasu z dodatkiem wodorotlenku litu.

## 3. Skład złomu akumulatorów Cd-Ni

Średni skład złomu jest trudny do określenia metodami analitycznymi, ze względu na różnice w budowie i składzie poszczególnych typów akumulatorów.

Wobec powyższego wykonano bilanse materiałowe dla czterech typów akumulatorów produkowanych w największych ilościach oraz określono zawartość metali w poszczególnych ich elementach składowych. Wyniki zamieszczono w tablicach 1 i 2. Dane z tablic 1 i 2 wskazują, że w złomie akumulatorów zawartość kadmu waha się w granicach 7,31 ÷ 8,98%, niklu - w granicach 9,19 ÷ 10,13% i żelaza - od 63,38 ÷ 68,32%.

Maksymalne i minimalne gabaryty oraz masy akumulatorów są następujące:

maksymalne - 450 x 200 x 150 mm, masa 25 kg,
minimalne - 150 x 150 x 75 mm, masa 1 kg.

Akumulatory duże stanowią około 60% masy złomu.

## 4. Dotychczasowe metody przerobu złomu akumulatorów

Hydrometalurgiczną metodę [1,2] przerobu akumulatorów kadmowo-niklowych przedstawiono schematycznie na rysunku 1. Według tej metody przerobu złom pocięty mechanicznie na kawałki poddaje się prażeniu utleniającemu w piecu obrotowym w temperaturze około 800 K celem utlenienia kadmu i przeprowadzenia go w formę rozpuszczalną w roztworze ługującym. Wyprażony surowiec ługowany jest następnie w 4 m roztworze azotanu amonu - $NH_4NO_3$, w temperaturze około 300 K, w wyniku czego tworzy się łatwo rozpuszczalny kompleksowy związek kadmu $Cd(NH_3)_4(NO_3)_2$, który przechodzi do roztworu. Z tego roztworu, przez saturację $CO_2$, wytrąca się węglan kadmu - $CdCO_3$, który po przemyciu wodą stanowi finalny produkt procesu. Proces wytrącania $CdCO_3$ prowadzi się w autoklawach pod ciśnieniem. W roztworze po odfiltrowaniu $CdCO_3$ pozostaje niewielka ilość niklu, który ekstrahuje się kwasem naftoesowym z dodatkiem kwasu azotowego. Z warstwy ekstrahenta po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się azotan niklu $Ni(NO_3)_2$. Zregenerowany w ten sposób roztwór ługujący wraca do procesu ługowania prażonki.

Tablica 1

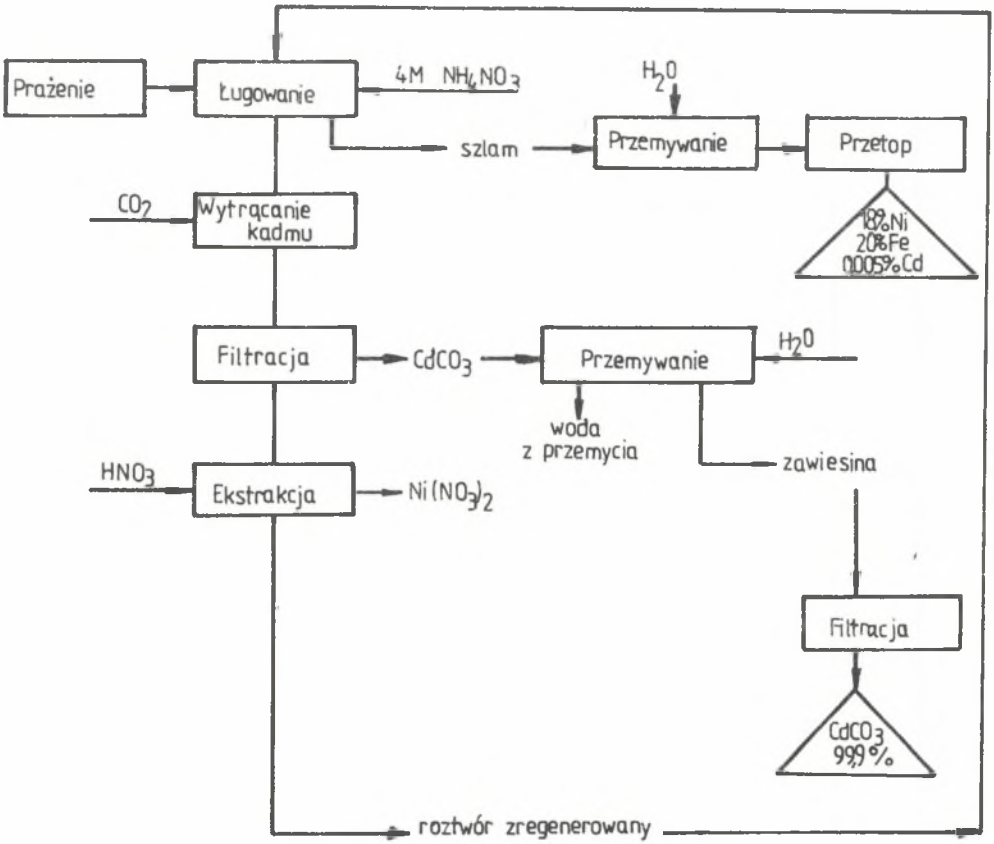
Bilans masowy i zawartość metali w poszczególnych częściach składowych akumulatorów

| Lp. | Nazwa części składowej | Typ 5D45 | | | | Typ NKN45 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Masa [g] | Skład chemiczny [%] | | | Masa [g] | Skład chemiczny [%] | | |
| | | | Fe | Ni | Cd | | Fe | Ni | Cd |
| 1 | Masa wypełniająca - płyty ujemne | 281 | 26,14 | 4,0 | 49,4 | 358 | 41,4 | 0,52 | 39,4 |
| 2 | Stal perforowana - płyty ujemne | 220 | 94,64 | 0,06 | 5,3 | 245 | 91,6 | 0,40 | 8,0 |
| | R a z e m | 501 | 56,36 | 2,26 | 30,0 | 603 | 61,8 | 0,47 | 26,65 |
| 3 | Masa wypełniająca - płyty dodatnie | 471 | 48,0 | 35,6 | 0,36 | 422 | 24,5 | 36,80 | 1,7 |
| 4 | Stal perforowana - płyty dodatnie | 292 | 93,9 | 6,1 | 0,045 | 358 | 90,5 | 8,20 | 1,3 |
| | R a z e m | 763 | 65,56 | 24,31 | 0,23 | 780 | 54,8 | 23,67 | 1,51 |
| 5 | Obudowa metalowa | 539 | 100 | - | - | 519 | 100 | - | - |
| 6 | Przekładki (tworzywo sztuczne) | 54 | - | - | - | 54 | - | - | - |
| | R a z e m | 1857 | 71,18 | 10,6 | 8,20 | 1956 | 67,43 | 9,59 | 8,82 |
| 7 | Straty suszenia | 141 | - | - | - | 84 | - | - | - |
| | R a z e m | 1998 | 66,15 | 9,85 | 7,62 | 2040 | 64,66 | 9,19 | 8,46 |

Tablica 2

Bilans masowy i zawartość metali w poszczególnych częściach składowych akumulatorów

| Lp. | Nazwa części składowej | Typ 2NKN 24 | | | | Typ 6G 100 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Masa [g] | Skład chemiczny [%] | | | Masa [g] | Skład chemiczny [%] | | |
| | | | Fe | Ni | Cd | | Fe | Ni | Cd |
| 1 | Masa wypełniająca - płyty ujemne | 278 | 21,0 | 0,59 | 49,4 | 736 | 34,2 | 0,80 | 47,4 |
| 2 | Stal perforowana - płyty ujemne | 214 | 93,88 | 0,12 | 6,0 | 475 | 97,6 | 0,20 | 2,2 |
| | R a z e m | 492 | 52,69 | 0,38 | 30,83 | 1311 | 59,7 | 0,56 | 29,7 |
| 3 | Masa wypełniająca - płyty dodatnie | 500 | 49,0 | 39,0 | 0,21 | 853 | 13,0 | 40,40 | 0,6 |
| 4 | Stal perforowana - płyty dodatnie | 325 | 91,9 | 6,60 | 1,5 | 731 | 94,42 | 4,98 | 0,6 |
| | R a z e m | 825 | 65,90 | 26,23 | 0,72 | 158,3 | 50,5 | 24,0 | 0,59 |
| 5 | Obudowa metalowa | 670 | 100 | - | - | 1080 | 100 | - | - |
| 6 | Przekładki (tworzywo sztuczne) | 97 | - | - | - | 116 | - | - | - |
| | R a z e m | 2084 | 70,68 | 10,48 | 7,56 | 3990 | 65,26 | 9,70 | 9,24 |
| 7 | Straty suszenia | 72 | - | - | - | 118 | - | - | - |
| | R a z e m | 2156 | 68,32 | 10,13 | 7,31 | 4108 | 63,38 | 9,43 | 8,95 |




Rys. 1. Schemat hydrometalurgicznej metody przerobu akumulatorów kadmowo-niklowych

Fig. 1. Scheme of the hydrometallurgical treatment of Cd-Ni battery

Główna masa niklu i żelazo pozostają w osadzie po ługowaniu. Osad ten po przemyciu przetapiany jest na stop żelazo-niklu.

Ogólnie można stwierdzić, że metoda hydrometalurgiczna, wymagająca przygotowania złomu przez pocięcie go na kawałki, a następnie wielu odrębnych operacji: prażenia, ługowania, przemywania, ekstrakcji itp., w tym operacji wykonywanych pod ciśnieniem, jest skomplikowana zarówno technologicznie, jak i aparaturowo.

Najprostszą metodą pirometalurgiczną [3] przerobu złomu jest selektywny przetop elektrod ujemnych i dodatnich. Płyty dodatnie, zawierające nikiel i żelazo, przetapiane są w piecu elektrycznym, w wyniku czego wytwarzany jest stop żelazo-niklu stosowany jako składnik wsadu do produkcji stali stopowych. Płyty ujemne, zawierające kadm, przerabia się razem

z innymi surowcami ołowiowo-kadmowymi w piecach obrotowo-wahadłowych z dodatkiem koksu i sody. W procesie tym otrzymuje się ołów surowy i koncentrat kadmu. Koncentrat kadmu stanowi surowiec do produkcji kadmu metalicznego.

Główne wady tej metody przerobu złomu to uciążliwe mechaniczne rozcinanie metalowej obudowy każdego akumulatora, a następnie ręczna segregacja na poszczególne jego elementy. Ogromnie pracochłonna ręczna segregacja płyt dodatnich od ujemnych i obudowy nie gwarantuje pełnej selektywności rozdziału kadmu od niklu. Ponadto metoda odrębnego przerobu płyt dodatnich i ujemnych powoduje, że nikiel zawarty w płytach ujemnych tracony jest w żużlu, a kadm zawarty w płytach dodatnich rozpraszany jest w pyłach żelazonośnych lub emitowany do atmosfery, powodując dodatkowo zagrożenie środowiska.

## 5. Badania termicznego rozdziału składników złomu w piecu obrotowym

Prowadzone w IMN Pol.Śl. badania nad pirometalurgiczną metodą przerobu złomu akumulatorów Cd-Ni oparto na koncepcji termicznego rozdziału kadmu od niklu i żelaza, w temperaturach wyższych od temperatury wrzenia kadmu i jego związków, w warunkach redukcyjnych. Badania objęły dobór warunków prowadzenia procesu i agregatów przemysłowych.

Temperatury topnienia i parowania głównych składników złomu: Cd, Ni, Fe i KOH przedstawiają się następująco:

| Substancja | Temp. topnienia [K] | Temp. wrzenia [K] |
|---|---|---|
| Cd | 594 | 1038 |
| Ni | 1725 | 3005 |
| Fe | 1803 | 3008 |
| KOH | 633 | 1600 |

W złomie akumulatorowym kadm i nikiel występują również w postaci tlenków. Ulegają one łatwo redukcji za pomocą CO, C i $H_2$. Redukcja CdO wodorem rozpoczyna się w temperaturze 523 - 533 K, a tlenkiem węgla - w temp. 575 K. Redukcja NiO tlenkiem węgla rozpoczyna się już w temperaturze 523 - 573 K, a przebiega intensywnie w zakresie temp. 973 - 1073 K.

Tlenek niklu redukuje się również w obecności Fe i FeO zgodnie z reakcją [4]:

$$NiO + Fe \rightleftharpoons Ni + FeO$$

$$3FeO + NiO \rightleftharpoons Fe_3O_4 + Ni$$

Redukcja tlenku niklu tlenkiem żelaza rozpoczyna się w fazie stałej, w temperaturze 693 K. Powstający nikiel metaliczny rozpuszcza się w żelazie.

Porównanie zależności prężności par tlenku kadmu i tlenku niklu od temperatury wskazują na bardzo duże różnice w ich wartości. W temperaturze 1473 K prężność pary tlenku kadmu wynosi ok. 3 kPa [5], natomiast tlenku niklu osiąga wartość zaledwie ok. $1.10^{-4}$ Pa [6].

Badania nad omawianą koncepcją termicznego rozdziału składników złomu akumulatorów kadmowo-niklowych przeprowadzono wstępnie w piecu obrotowym opalanym pyłem węglowym, o przeciwprądowym ruchu gazów i wsadu [7], [8]. Gazy opuszczające piec przechodziły przez układ odpylający składający się z: komory osadczej grawitacyjnego odpylania, chłodnicy rurowej i filtra tkaninowego. Złom akumulatorów podawany był do pieca w całości, w obudowach metalowych lub z tworzywa sztucznego, bez jakiegokolwiek przygotowania go przez rozcinanie lub segregację. Stosowany do badań piec miał następującą charakterystykę: długość - 10,5 m; średnica wewnętrzna po wymurowaniu - 0,75 m; wymurówka - szamot; nachylenie - $3^{o}$; obroty - 0,4 obr./min.

Na podstawie analizy własności fizykochemicznych kadmu, niklu i żelaza oraz ich tlenków, a także wstępnych badań laboratoryjnych stwierdzono, że temperatura w strefie płomienia palnika powinna wynosić 1453 - 1533 K przy wielkości nadawy złomu - 350 kg/h. W tych warunkach kadm i jego tlenek ulegają odparowaniu, a wynoszony z gazami powstający pył kadmonośny wychwytywany jest w urządzeniach odpylających. Tlenek kadmu ma wszelkie warunki by przed odparowaniem ulec redukcji do kadmu metalicznego, który po odparowaniu ponownie utlenia się do CdO w atmosferze gazów piecowych. Parowaniu tlenku kadmu towarzyszy również jego dysocjacja na kadm i tlen [9]. Równocześnie z odparowaniem kadmu ze złomu w pozostałym w piecu materiale wsadowym przebiegają procesy redukcji tlenku niklu. Rolę reduktora spełnia tu żelazo oraz CO i $H_2$, wytwarzające się w procesach rozkładu tworzyw organicznych zawartych w przekładkach izolujących elektrody oraz częściowo w obudowach. Obudowy z tworzyw organicznych podczas procesu prażenia spalają się, a metalowe - pękają oraz ulegają deformacjom pod wpływem temperatury i ruchu obrotowego pieca, co stwarza warunki na swobodny wypływ par kadmu z wnętrzy akumulatorów. Stała pozostałość opuszczająca piec - to koncentrat Fe-Ni o zróżnicowanym składzie ziarnowym, zależnym od typów akumulatorów znajdujących się w przerabianym złomie.

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano: koncentrat kadmu i koncentrat niklu. Średni skład chemiczny koncentratu kadmowego pobranego w różnych miejscach układu odpylającego przedstawiono w tablicy 3. Z analiz chemicznych koncentratu kadmu wynika, że został on w znacznym stopniu zanieczyszczony popiołem pochodzącym z pyłu węglowego oraz cynkiem i ołowiem pozostałym na wymurówce i w układzie odpylającym z poprzednio prowadzonych w tym samym piecu badań z surowcami Pb-Zn.

Tablica 3

Skład chemiczny koncentratu kadmowego pobranego w różnych miejscach układu odpylającego

| Wyszczególnienie | Skład chemiczny [%] | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cd | Ni | C | Fe | Zn | Pb | CaO | MgO | $SiO_2$ |
| Tlenek kadmu z filtra workowego | 41,48 | 0,066 | 2,12 | 2,00 | 1,57 | 3,78 | 1,78 | 1,34 | 11,63 |
| Tlenek kadmu z chłodnicy atmosferycznej | 28,78 | 0,456 | 4,28 | 5,61 | 1,19 | 1,92 | 1,76 | 2,17 | 18,90 |
| Tlenek kadmu z komory pyłowej | 17,33 | 1,06 | 1,54 | 9,00 | 3,57 | 3,82 | 2,58 | 2,57 | 17,84 |

Celem orientacyjnego określenia skuteczności wydzielenia Cd z elektrod dodatnich i ujemnych po procesie prażenia w piecu obrotowym losowo pobrano wyprażone elektrody i poddano je analizie chemicznej. Wyniki zamieszczono w tablicy 4.

Tablica 4

Analiza chemiczna elektrod kadmowej i niklowej wyprażonych w piecu obrotowym

| Nazwa | Skład chemiczny [%] | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Cd | Ni | C | $Fe_{og.}$ |
| Elektroda kadmowa | 0,007 | 0,82 | - | 93,75 |
| Elektroda niklowa | 0,002 | 48,80 | - | 46,75 |

Cały pozostały w piecu koncentrat żelazo-niklu rozdzielono na dwie frakcje, które nazwano umownie frakcją grubą - powyżej 5 mm i drobną - poniżej 5 mm oraz wykonano ich analizy na zawartość Cd, Ni, Fe i C. Wyniki analiz zawiera tablica 5.

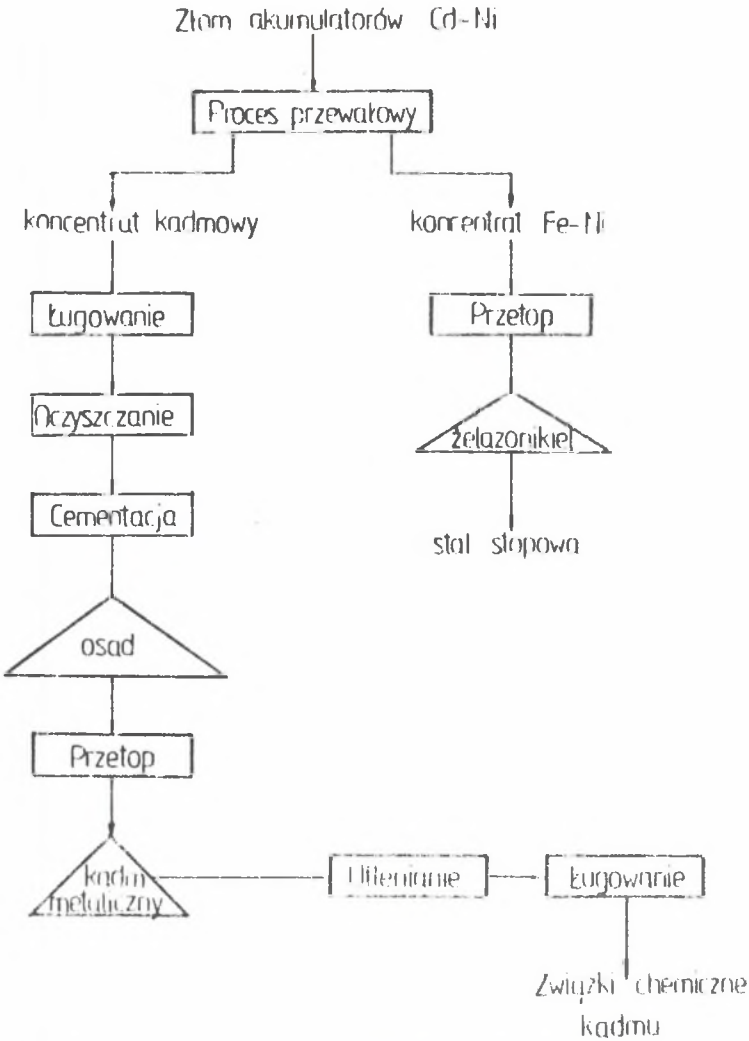
Tablica 5

Wyniki analiz chemicznych frakcji >5 mm i <5 mm koncentratu Fe-Ni, pozostałego w piecu po prażeniu akumulatorów Cd-Ni

| Nazwa | Skład chemiczny [%] | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Cd | Ni | Fe | C |
| Frakcja gruba (> 5 mm) | 0,003 | 4,73 | 45,51 | 0,48 |
| Frakcja drobna (< 5 mm) | 0,006 | 13,57 | 53,17 | 1,48 |

Wyniki tych analiz ze względu na trudności w pobraniu średniej próbki materiału mają znaczenie wyłącznie orientacyjne i mogą, podobnie jak analizy wyprażonych elektrod, stanowić jedynie potwierdzenie wysokiego stopnia eliminacji kadmu ze wsadu. Bardziej wiarygodną, średnią zawartość Ni w koncentracie określono pośrednio, opierając się na bilansie jego przetopu w piecu elektrycznym w dalszej fazie procesu. Wynosi ona 14,0% Ni.

Schemat technologiczny przerobu złomu akumulatorów Cd-Ni na kadm metaliczny i żelazonikiel rafinowany przedstawia rysunek 2.




Rys. 2. Schemat technologiczny przerobu złomu akumulatorów Cd-Ni w piecu obrotowym

Fig. 2. Technological scheme of Cd-Ni battery scrap treatment in a rotary furnace

### 5.1. Przeróbka koncentratu żelazo-niklu

Przeróbka koncentratu żelazo-niklu prowadzono w piecu łukowym przechylnym o mocy znamionowej 3 MVA z trzema elektrodami węglowymi o średnicy 500 mm. Piec wyłożony był cegłą magnezytowo-chromitową. Koncentrat żelazo-niklu przetapiano razem z żelgrudą niklową, która normalnie była przetapiana w tym piecu. Proces składał się z czterech kolejnych operacji:

- załadunek wsadu,
- topienie wsadu,
- świeżenie,
- odsiarczanie.

Topienie wsadu z dodtakiem około 10% CaO trwało 2,5 godz. Wytworzony żużel o zasadowości $\frac{CaO + MgO}{SiO_2} = 1,4$ po roztopieniu zlano z powierzchni kąpieli. Następnie kąpiel przedmuchiwano sprężonym powietrzem celem wypalenia węgla i częściowo fosforu. Po zlaniu żużla dla dalszego świeżenia stopu dodano rudę żelaza (około 65% Fe) i CaO celem utlenienia reszty fosforu do $P_2O_5$ i związania go w fosforan wapnia. Po tej operacji nastąpiło kolejne zlewanie żużla. Końcową operacją rafinacji było odsiarczenie kąpieli za pomocą tlenku wapnia i fluorytu. Otrzymany żelazonikiel rafinowany o temp. 1833 K, odlewano do wlewnic. Uzyskany żelazonikiel rafinowany zawierał 10,77% Ni i odpowiadał normie BN-66/63501 pod względem zawartości zanieczyszczeń.

### 5.2. Przeróbka koncentratu kadmu

Koncentrat kadmu uzyskany w procesie termicznego rozdziału składników złomu akumulatorów kadmowo-niklowych charakteryzował się znacznym stopniem zanieczyszczenia spowodowanym, jak to wcześniej wspomniano, opalaniem pieca obrotowego pyłem węglowym zawierającym dużą ilość popiołu oraz pozostałymi w piecu i układzie odpylającym surowcami cynkowo-ołowiowymi. Analiza fazowa wykazała, że kadm w koncentracie w 94,4% występuje w postaci CdO.

Koncentrat kadmu ługowano dwustopniowo w roztworze kwasu siarkowego $H_2SO_4$. W I stopniu stosowano 7% roztwór $H_2SO_4$, stosunek wagowy fs : fc = = 1 : 3, temperaturę - 353 K, czas - 2 godziny. Pulpę rozcieńczano wodą w stosunku 1 : 5, podgrzewano do 343 K i filtrowano. W II stopniu szlam ługowano w roztworze słabo kwaśnym zawierającym kwas siarkowy o stężeniu 5 g/dm$^3$, przy fs : fc = 1 : 3, w temperaturze 353 K, w czasie 2 godz. Roztwór i szlam analizowano na zawartość Cd i Ni. Roztwór siarczanu kadmu poddano oczyszczaniu w procesie neutralizacji i wytrącania żelaza. Uzysk procesu ługowania określono na 93,43%. Po wycementowaniu kadmu za pomocą cynku i przetopieniu uzyskanej gąbki kadmowej pod stopioną warstwą NaOH w temperaturze 723 K uzyskano kadm metaliczny w gatunku Cd-O.

## 6. Badania nad metodą bezpośredniego wytopu żelazoniklu [10]

Opisana w poprzednim rozdziale technologia termicznego rozdziału kadmu od żelaza i niklu w procesie przewałowym pozwala na uzyskanie koncentratu kadmu do produkcji kadmu metalicznego oraz koncentratu żelazoniklu, w formie spieku, który w oddzielnym procesie przerabiany jest na żelazonikiel rafinowany. Poprawność tej technologii znalazła potwierdzenie w ośmioletniej praktyce przemysłowej.

Do kolejnych badań założono, że w odpowiednio dobranych warunkach technologicznych można będzie otrzymać bezpośrednio, w jednostadialnym procesie, żelazonikiel rafinowany lub, po korekcie składników wsadu, stal stopową. Równocześnie założono, że nowy sposób dostarczania energii cieplnej do procesu umożliwi eleiminację z uzyskiwanego koncentratu kadmu większości zanieczyszczeń pochodzących ze stosowanego paliwa i wsadu, które unoszone są mechanicznie do pyłów z gazami burzliwie przepływającymi w przeciwprądzie przez piec przewałowy. Otrzymany w ten sposób koncentrat kadmu o wysokiej jakości powinien być wykorzystany bezpośrednio do produkcji poszukiwanego produktu, jakim jest węglan kadmu - $CdCO_3$, z pominięciem dotychczasowej fazy produkcji kadmu metalicznego.

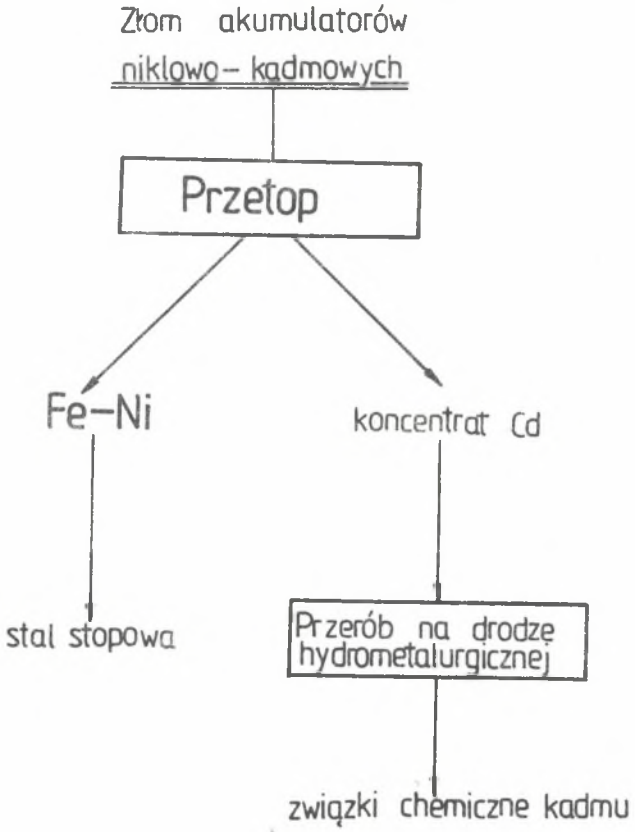
Biorąc powyższe pod uwagę, opracowano koncepcję przerobu złomu akumulatorów w piecu elektrycznym ogrzewanym przeponowo. W pierwszej fazie procesu, w temperaturze 1200 - 1400 K następuje odparowanie kadmu i jego związków. Pary kadmu ulegają wtórnemu utlenieniu i w postaci pyłu wychwytywane są w filtrze tkaninowym. Niewielka ilość gazów powstających w trakcie procesu nagrzewania wsadu w znacznym stopniu eleminuje porywanie cząstek wsadu oraz pozwala na minimalizację wielkości urządzeń wentylacyjno-odpylających. Po wydzieleniu kadmu ze wsadu, w tym samym piecu, w drugiej fazie procesu podnosi się temperaturę do 1750 - 1800 K. W tej temperaturze następuje stopienie się żelaza i niklu oraz redukcja tlenku niklu do niklu za pomocą żelaza metalicznego. W tej fazie procesu uzyskuje się stop żelazoniklu oraz nieznaczną ilość żużla, którego głównym składnikiem są tlenki żelaza - $Fe_2O_3$ i FeO. Schemat technologiczny procesu zamieszczono na rysunku 3.

### 6.1. Badania laboratoryjne procesu odpędzania kadmu

Wstępne badania laboratoryjne miały na celu określenie wpływu temperatury na czas trwania procesu usuwania kadmu ze wsadu złomu akumulatorów oraz jakość koncentratu kadmu.

Proces usuwania kadmu prowadzono do momentu, w którym w powstających gazach nie stwierdzono obecności kadmu. Uzyskany koncentrat kadmu ważono i analizowano. Po odpędzeniu kadmu proces przerywano, a pozostały w piecu złom, po ochłodzeniu, ważono. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 6.

Jak wynika z przedstawionych danych, wzrost temperatury w zakresie 1173 K do 1473 K wpływa wyraźnie na czas odpędzania kadmu oraz na jakość koncentratu kadmu, w którym wzrasta zawartość żelaza i niklu.




Rys. 3. Schemat technologiczny bezpośredniego wytopu żelazoniklu ze złomu akumulatorów Cd-Ni

Fig. 3. Technological scheme of direct smelting Fi-Ni from Cd-Ni scrap

### 6.2. Badania w skali 1/2 technicznej procesu wydzielania kadmu i wytapiania żelazoniklu

Badania prowadzono w piecu elektrycznym tyglowym o mocy 150 kW i pojemności 50 $dm^3$. Piec wyposażony był w okap połączony, poprzez urządzenie odpylające, z wentylatorem. Wsad ładowano ręcznie, na wcześniej wytworzoną warstwę kąpieli zaczynowej z niklu metalicznego. Przetop 35 kg złomu trwał średnio 2 godz., łącznie z przygotowaniem wstępnej kąpieli i przerwami na czyszczenie układu odpylającego. Efektywny czas przetopu wynosił średnio 1,5 godziny.

Tablica 6

Wpływ temperatury na czas usuwania kadmu ze złomu akumulatorów kadmowo-niklowych oraz skład chemiczny uzyskiwanego koncentratu kadmowego

| Temperatura | Czas odpędzania Cd [min] | Masa złomu przed procesem [g] | Masa złomu po procesie [g] | Ubytek masy [%] | Masa koncentratu kadmowego [g] | % udział koncentratu w stosunku do masy złomu | Skład chemiczny koncentratu kadmowego [%] | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | Ni | Fe | Cd |
| 1173 | 43 | 485 | 308 | 36,7 | 44,2 | 9,11 | 0,001 | 0,01 | 69,68 |
| 1273 | 35 | 510 | 315 | 38,4 | 52,0 | 10,19 | 0,004 | 0,05 | 68,56 |
| 1373 | 28 | 545 | 326 | 40,5 | 54,7 | 10,04 | 0,004 | 0,12 | 67,16 |
| 1473 | 20 | 512 | 309 | 39,7 | 50,7 | 9,90 | 0,05 | 0,15 | 67,94 |

Bilans masowy i skład chemiczny wsadu i produktów dla jednego z przeprowadzonych wytopów przedstawiono w tablicy 7. Bilans ten opracowano przy założeniu, że sumaryczna ilość metali zawarta w produktach stanowi 100% ilości wprowadzonej do wsadu. W bilansie ze wsadu i z żelazoniklu odliczono nikiel użyty do kąpieli zaczynowej.

Dodatkowo wykonano analizy żelazoniklu i koncentratu kadmu na zawartość innych zanieczyszczeń będących przedmiotem zainteresowania ewentualnych odbiorców. Uzyskano następujące wyniki tych analiz:

Żelazonikiel Cd - 0,00%; Co - 0,55%; Mn - 0,13%; Cu - 0,15%; Cr - 0,25%; Mo - 0,03%; Si - 0,02%; P - 0,12%; S - 0,12%.

Koncentrat kadmu Cu - 0,007%; K - 9,69%; Li - 0,005%; C - 18,7%.

Jak wynika z bilansu, proces przetopu złomu w piecu elektrycznym charakteryzuje się dużym uzyskiem kadmu i niklu w stosunku do otrzymanych produktów. Jakość żelazoniklu potwierdza możliwość wykorzystania go do produkcji stali stopowej. Duża zawartość kadmu w koncentracie kadmu oraz jakość i ilość zanieczyszczeń zasugerowała możliwość wykorzystania tego koncentratu bezpośrednio do produkcji węglanu kadmu.

Tablica 7

Bilans masowy i skład chemiczny wsadu i produktów procesu przerobu złomu akumulatorów kadmowo-niklowych w tyglowym piecu elektrycznym

| Nazwa składnika | Masa [kg] | Skład chemiczny [%] | | | Uzysk [%] |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Fe | Ni | Cd | |
| WSAD: | | | | | |
| Złom akumulatorów Cd-Ni | 55 | 46,8 | 8,52 | 6,56 | |
| PRODUKTY: | | | | | |
| Żelazonikiel | 30 | 83,07 | 15,33 | 0,1 | Fe = 96,81 |
| Tlenek kadmu | 5,53 | 0,36 | 0,54 | 64,38 | Ni = 98,08 |
| Żużel | 6,26 | 12,78 | 0,94 | - | Cd = 98,97 |
| RAZEM PRODUKTY: | 41,8 | | | | |

## 7. Wnioski

1. Złom akumulatorów kadmowo-niklowych jest cennym surowcem do produkcji kadmu lub jego związków oraz żelazoniklu. Zagospodarowanie tego złomu jest konieczne nie tylko ze względów ekonomicznych, ale także z uwagi na ochronę środowiska.

2. Hydrometalurgiczna metoda przerobu złomu akumulatorów Cd-Ni jest skomplikowana zarówno technologicznie, jak i aparaturowo, gdyż wymaga wielu operacji, jak: przygotowania złomu przez pocięcie go na kawałki, prażenia, ługowania, przemywania, ekstrakcji, w tym operacji wykonywanych pod zwiększonym ciśnieniem.

3. Technologia termicznego rozdziału kadmu od żelaza i niklu w procesie przewałowym pozwala na uzyskanie:

- koncentratu kadmowego, zawierającego, w różnych miejscach układu odpylającego, 17 - 42% Cd,
- koncentratu żelazo-niklu, zawierającego ok. 14% Ni.

Koncentrat kadmu stanowi surowiec do produkcji Cd met. metodą hydrometalurgiczną. Koncentrat żelazo-niklu przerabiany jest w elektrycznym piecu łukowym na żelazonikiel.

4. Badania przerobu złomu akumulatorów Cd-Ni, w piecu elektrycznym ogrzewanym przeponowo, wykazały, że:

- możliwe jest otrzymanie bezpośrednio, w jednostadialnym procesie, żelazoniklu rafinowanego lub po korekcie składu wsadu - stali stopowej,
- elektryczne ogrzewanie pieca i prowadzenie prażenia w sposób stacjonarny zapobiega zanieczyszczaniu koncentratu kadmu produktami spalania paliwa oraz pyłami pochodzącymi ze wsadu (co występuje w piecu przewałowym). Otrzymany koncentrat kadmu zawiera ok. 65% Cd,
- duża zawartość kadmu w koncentracie kadmu oraz jakość i ilość zanieczyszczeń sugerują możliwość wykorzystania go bezpośrednio do produkcji związków kadmu, z pominięciem etapu otrzymywania Cd met.

## LITERATURA

[1] D.A.Wilson, B.J.Wiegard: Recovery of Cadmium and Nickel from scrap batteries. Report of investigations 7566, Bureau of Mines, 1978.

[2] D.A.Wilson: Recovery of Cadmium from Nickel-Cadmium scrap batteries. Materials Recycling, Bureau of Mines Information Circular, 1980, s.126.

[3] S.Wolff i inni: Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej NB-70/RM3/78-1.

[4] V.J.Smirnow i inni: Metallurgia miedi, nikiela i kobalta, Moskwa 1966, t. II.

[5] Kubaschewski, Evans: Metallurgical Thermochemistry, New York - London 1958.

[6] R.D.Pehlke: Unit process of extractive Metallurgy, American Elserviev Publishing Co Onst. 1973.

[7] S.Wolff i inni: Patent Nr 119593.

[8] S.Wolff, T.Polak: Rudy i Metale Nieżelazne, 1985, nr 6.

[9] A.Król, T.Mazurek: Metalurgia cynku i kadmu, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1965.

[10] S.Wolff i inni: Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej, NB-238/RM3/H924/85.

[11] S.Wolff i inni: Sprawozdanie z pracy naukowo-badawczej, NB-384/RM3/86.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. Remigiusz Sosnowski

Wpłynęło do Redakcji 16.11.1988 r.

ИСПЫТАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
КАДМИЯ ОТ НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ
ПЕРЕРАБОТКИ АККУМУЛЯТОРНОГО ЛОМА

Р е з ю м е

В статье представлены существующие до настоящего времени гидро- и пирометаллургические способы переработки лома аккумуляторов. Представлены также результаты исследований одностадийным способом переработки этих аккумуляторов, позволяющим получить кадмиевый концентрат, пригодный непосредственно в производстве карбоната кадмия и рафинированный железоникель для производства сплавов железа.

INVESTIGATION OF THE THERMAL SEPARATION
OF CADMIUM FROM NICKEL IN THE PROCESS
OF Cd-Ni BATTERY SCRAP TREATMENT

S u m m a r y

The hydro- and pyrometallurgical methods of treatment of Cd-Ni battery scrap have been shown in the paper. The author has also presented the conception and results of investigation concernig one-stadium process of Cd-Ni battery treatment in which the Cd concentrate is received. This concentrate can be used in the $CdCO_3$ production and the refined Fe-Ni - in the production of alloy steels.