

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ ИЗ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ, УТИЛИЗИРОВАННОЙ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АККУМУЛЯТОРОВ

М.П. Арлиевский, Г.И. Власова, П.П. Власов Р.В. Куртенков

РФ, Санкт-Петербург, ООО «ЛЕННИИГИПРОХИМ»  
RF, [St. Petersburg](#), Company Limited «LENNIIGIPROCHEM»

*Проведены исследования процессов утилизации продуктов, образующихся при переработке отработанных сернокислотных аккумуляторов. Показана возможность вывода из процесса серосодержащих соединений и получения товарного продукта – полугидрата сульфата кальция.*

Проблемы охраны окружающей среды стоят сегодня перед всеми экономически развитыми странами мира. Одним из видов токсичных отходов (II класс опасности) являются отработанные свинцово-кислотные аккумуляторные батареи. Ресурсы выведенных из эксплуатации отработанных АКБ на начало 2008 года составляют в целом по РФ (данные института «Кавказцветметпроект») 1.350 - 1.450 тыс. тонн.

Выпуск свинца из вторичного сырья составляет в настоящее время ~ 60%. Учитывая, что в РФ практически отсутствует рудное сырье для производства первичного свинца, перспективным является увеличение выпуска его из отработанных свинцово-кислотных аккумуляторных батарей (ОСКАБ). Доля собираемых и перерабатываемых ОСКАБ в стране пока не превышает 50-55%. При централизованном сборе аккумуляторов, в основном, отработанный электролит нейтрализуется, а продукт нейтрализации направляется на полигон промышленных отходов.

Технология переработки батарей предусматривает их механизированную разделку, включающую выделение свинец – содержащих фракций. При их пирометаллургической переработке основное количество серы, находящейся в пасте в виде сульфата свинца ( $PbSO_4$ ), переходит в печные газы в виде опасного диоксида серы ( $SO_2$ ), который загрязняет окружающую среду. Одной из ключевых проблем переработки аккумуляторов является сокращение выбросов в атмосферу диоксида серы и утилизация серы /1/. Поэтому предусматривается твердофазная очистка газов от  $SO_2$ . Процесс сорбции заключается в поглощении сорбентом диоксида серы. Сорбент представляет собой гидрат окиси кальция (известь-пушонка), получаемый в процессе гидратации оксида кальция.

При организации производства по переработки аккумуляторов приходится решать как задачи экологической безопасности, так технологические проблемы, и в частности, вопрос утилизации продукта, образующегося при очистке отходящих газов. Нами предлагается перерабатывать этот продукт в строительный гипс.

В отработанном сорбенте сера находится в сульфита ( $CaSO_3$  – 51,9%) и сульфата ( $CaSO_4$  – 2,5%) кальция, кроме того, в нем содержится непрореагировавший гидроксид кальция  $Ca(OH)_2$ - 26,3% /2/. Обычно отработанный сорбент направляется в отвал. Так как он химически нестойк, то его целесообразно перерабатывать в целевой, безопасный продукт /3/. С этой целью предлагается использовать отработанный электролит аккумуляторов, содержащий около 15 % серной кислоты, для перевода гидроксида кальция и сульфита кальция, образующихся при очистке газов от  $SO_2$ , в нейтральный сульфат кальция.

Для проведения исследований получения полугидрата сульфата кальция из серной кислоты, утилизированной при переработке аккумуляторов, использовалось следующее исходное сырье:

– отработанная, отстоявшаяся и отфильтрованная аккумуляторная серная кислота с содержанием:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -19,8%; Fe раств – 0,0001%; Pb раств  $\leq 0,00001\%$ ;  $\Sigma$ тяж.(в пересчете на Pb)  $\leq 0,0003\%$ ;

– известь гидратная по ГОСТ 9179-77 следующего состава:  $\Sigma(\text{CaO}+\text{MgO})$  активные в пересчете на  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 80,2\%$ ;  $\Sigma(\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3)$  в пересчете на  $\text{CaCO}_3 = 17,2\%$ ;  $\Sigma\text{Ca}^{2+}$  в пересчете на  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 90,85\%$ ;  $\Sigma\text{Mg}^{2+}$  в пересчете на  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 2,2\%$ ; гигроскопическая влага – 1%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,48%.

– модельный отработанный сорбент, синтезированный в лаборатории.

Опыты по нейтрализации отработанной аккумуляторной серной кислоты известью выполнялись в термостатированном реакторе с мешалкой. Для предотвращения шламования кристаллизующегося гипса известью установлена скорость вращения мешалки 300 об/мин. Нейтрализация проводилась при температурах 50° и 60° С (области стабильного образования дигидрата сульфата кальция). Время подачи извести в реактор – 30 минут.

Отобранные по времени пробы пульпы расфильтровывались. Полученный осадок промывался водой и анализировался на содержание  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{гигр}}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Pb.

Маточный раствор анализировался на содержание серной кислоты и сульфатов в пересчете на  $\text{CaSO}_4$ .

Содержание свинца во всех пробах определялось спектрально-эмиссионным методом.

При нейтрализации серной кислоты контроль процесса по химическому составу твердой и жидкой фаз и, в частности, по  $\text{SO}_3$ , является более информативным, дает меньшую погрешность, чем замер величины pH.

Как следует из таблицы 1, при нейтрализации отработанной серной кислоты в указанных условиях кристаллизуется дигидрат сульфата кальция достаточно стабильного состава. С увеличением времени нейтрализации растет содержание в гипсе оксида железа. При повышении температуры нейтрализации с 50° С до 60° С количество оксида железа, которое адсорбируется гипсом, повышается примерно в 2 раза. Содержание свинца в твердой фазе не зависит от условий реакции и составляет 0,001-0,003%.

Вне зависимости от температуры и времени процессов нейтрализации и кристаллизации, полученный гипс по содержанию примесей соответствует требованиям, предъявляемым к строительным материалам /4-6/.

Таблица 1 – Состав дигидрата сульфата кальция

Время, час	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \%$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}, \%$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{гигр}}, \%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \%$	Pb, %
1	2	4	5	6	7
Температура опыта 50° С					
0,5	81,9	19,9	45,1	0,089	$\leq 0,003$
1,0	92,3	19,7	41,2	0,093	$\leq 0,003$
2,0	96,7	20,0	39,3	0,12	0,001-0,003
3,0	97,2	19,8	44,1	0,13	0,001-0,003
3.5	97,9	20,1	43,4	0,12	0,001-0,003
Температура опыта 60° С					
0,5	85,7	19,5	45,5	0,084	$\leq 0,003$
1,0	93,6	19,1	42,7	0,096	$\leq 0,003$
1,5	97,5	19,8	39,8	0,099	0,001-0,003
2,0	98,0	19,9	43,0	0,18	0,001-0,003
3,0	98,1	20,0	44,1	0,23	0,001-0,003

**Таблица 2** – Состав маточных растворов полученных при температуре 50° С

Время, час	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	CaSO <sub>4</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Pb, %
1	2	3	4	5
0,5	0,95	0,71	0,043	0,0006
1,0	0,75	0,51	0,037	<0,0005
2,0	0,44	0,051	0,013	≤ 0,0005
3,0	0,15	0,026	0,009	≤ 0,0003
3.5	отс	отс.	0,008	≤ 0,0003

**Таблица 3** – Состав маточных растворов полученных при температуре 60° С

Время, час	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	CaSO <sub>4</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Pb, %
1	2	3	4	5
0,5	0,64	0,19	0,035	0,0006
1,0	0,41	0,15	0,011	0,0006
1,25	0,33	0,12	0,005	0,0003-0,0006
1,75	0,02	отс.	≤ 5*10 <sup>-5</sup>	< 0,0003
2,25	отс.	отс.	1,5*10 <sup>-4</sup>	< 0,0003

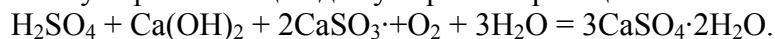
Химический состав маточных растворов (таблицы 2 и 3) показал, что скорость реакции нейтрализации серной кислоты и процесса кристаллизации гипса с повышением температуры от 50° С до 60° С увеличиваются. Об этом свидетельствует динамика изменения кислотности раствора за счет содержания в нем серной кислоты. Фильтрат, полученный через 2 часа при 60° С, не содержит серной кислоты, имеет нейтральную реакцию (рН 6-7).

Таким образом, в процессе нейтрализации отработанной аккумуляторной серной кислоты известью кристаллизуется гипс с влажностью 40 – 45%. Содержание свинца в нем - < 0,0003. Наличие 0,084-0,089% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не повлияло на цвет кристаллов. Второй продукт нейтрализации – маточный раствор - имеет нейтральную реакцию и может быть использован в производственном цикле отделения разделки аккумуляторов.

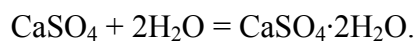
Продукт очистки отходящих газов от диоксида серы (отработанный сорбент) обычно не перерабатывается и является отходом производства.

Исследовался один из возможных способов утилизации отработанного сорбента - перевод его в гипс для строительных материалов.

Химизм процесса заключается в окислении сульфита кальция в сульфат и перевод гидроксида кальция в сульфат. Электролит и очищенные от твердых взвесей промывы, содержащие серную кислоту, подаются на нейтрализацию известково-сульфитным молоком, полученным из продукта очистки отходящих газов, и известью для получения гипса. Реакция нейтрализации известково-сульфитного молока проходит одновременно с реакцией окисления сульфита кальция до сульфата по реакции:



Безводный сульфат кальция, содержащийся в отработанном сорбенте, переходит в гипс:



Для поддержания необходимой кислотности среды (величина рН ~ 4) использовался сернокислотный электролит.

Исследования проводились на модельных составах отработанного сорбента (таблица4).

**Таблица 4**– Состав модельных смесей отработанного сорбента

Компоненты	Состав проб, %		
	1	2	3
Ca(OH) <sub>2</sub>	20	20	12
CaSO <sub>3</sub>	50	60	72
CaSO <sub>4</sub>	20	10	6
CaCO <sub>3</sub>	10	10	10

Для проведения процесса конверсии в лабораторный реактор подавались вода и модельная смесь. В суспензию при интенсивном перемешивании дозировался электролит и пропускался воздух (G=12литров/час). Соотношении Т:Ж в пульпе поддерживалось в пределах 1: 5 ÷ 6. Время конверсии – 2 часа.

Как видно из таблицы 5, в результате конверсии во всех опытах образуется гипс с влажностью 45-48%. В маточном растворе содержание сульфата кальция составляет 0,51-0,68%. Причем, жидкая фаза практически не содержит серной кислоты (0,01-0,03%).

**Таблица 5** – Состав твердой и жидкой фаз

№ смеси	Фаза	Состав, %			
		CaO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>гигр</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>крист</sub>
1	2	3	4	5	6
1	твердая	15,2	21,8	45,7	19,9
	жидкая	0,21	0,31	-	-
2	твердая	16,1	23,6	44,6	20,0
	жидкая	0,23	0,35	-	-
3	твердая	16,8	23,9	48,1	20,1
	жидкая	0,28	0,43	-	-

Реакция дегидратации гипса до полугидрата сульфата кальция проходит при 140° С по уравнению:



В полугидрате сульфата кальция содержание железа в пересчете на F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составило – 0,25-0,32%, свинца - 0,0001-0,0002%.

Таким образом, решены вопросы создания безотходной технологии и экологически безопасного производства с замкнутым циклом по воде.

Отработанный электролит (раствор серной кислоты) очищается, часть его выводится из процесса в качестве товарного продукта – раствора серной кислоты, а часть на получение полугидрата сульфата кальция. Фильтрат, образующийся при нейтрализации электролита продуктом очистки газов от SO<sub>2</sub>, возвращается в технологический цикл переработки аккумуляторов.

Продукт очистки газов от SO<sub>2</sub>, содержащий сульфат, сульфит и гидроокись кальция, используется для нейтрализации кислых промвод, электролита и перерабатывается на полугидрат сульфата кальция для строительных целей. В процессе отсутствуют сточные воды.

#### Литература:

1. А.Г. Моргачевский и др. Цветные металлы. 2002. № 8.
2. Материалы ЗАО «СПЕЙС-МОТОР». ТКП №02/189 от 19.04.07.
3. Specification for gypsum byproduct for use prime material in plaster products, Information materials of Lafarge Plasterboard Company, 2001.
4. ГОСТ 125-79. Вяжущие гипсовые. Технические условия.

5. ГОСТ 4013-48. Камень гипсовый для производства вяжущих.
6. ГОСТ 3210-77. Гипс

## **АККУМУЛЯТОРЛАРДЫ ӨНДЕУ КЕЗІНДЕ ПАЙДАҒА АСЫРЫЛМАҒАН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫНАН КАЛЬЦИЙ СУЛЬФАТЫНЫҢ ЖАРТЫЛАЙ ГИДРАТЫН АЛУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ**

М.П. Арлиевский, Г.И. Власова, П.П. Власов Р.В. Куртенков

Өңделген күкірт қышқылды аккумуляторларды өңдеу кезінде түзілетін өнімдерді пайдаға асыру процестерін зерттеу жүргізілді. Күкірткүрамды қосылыстарды процестен шығару және тауарлық өнім – кальций сульфатының жартылай гидратын алу мүмкіншілігі көрсетілді.

## **INVESTIGATION ON THE PROCESS TO OBTAIN GYPSUM WITH SULPHURIC ACID RECOVERED FROM SPENT RECHARGEABLE BATTERIES**

M.P. Arlievsky, G.I. Vlasova, P.P. Vlasov, R.V. Kurtenkov

This study investigates the processes of utilization of values recovered from spent rechargeable batteries with sulphuric acid. The possibility exists to recover sulphur-containing substances and to reprocess them into the saleable calcium sulphate hemihydrate.

УДК: 631.855

## **РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРФОСФАТА ИЗ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ-ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВ**

**М.П. Арлиевский, Г.И. Власова, П.П. Власов Р.В. Куртенков**

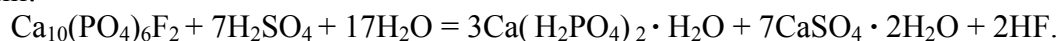
**РФ, Санкт-Петербург, ООО «ЛЕННИИГИПРОХИМ»  
RF, [St. Petersburg](#), Company Limited «LENNIIGIPROCHEM»**

*В работе проведено исследование процесса разложения фосфатного сырья серной кислотой, являющейся отходом химического производства. Определены основные параметры стадий технологического процесса – нормы расхода и оптимальная концентрация серной кислоты при использовании двух видов фосфатного сырья (Каратау и Вятско-Камского месторождений), температурный и временной режимы процесса. Получен стандартный простой аммонизированный суперфосфат.*

В ряде химических технологий отходом является серная кислота, использование которой из-за наличия в ней примесей является проблематичным. В данной работе проведены исследования возможности использования серной кислоты, содержащей в своем составе соединения азота, в производстве минеральных удобрений, в частности, простого суперфосфата.

Основными питательными элементами для растений являются азот, фосфор, калий, сера, кальций и магний. Простой суперфосфат содержит 4 из них. Благодаря содержанию в своем составе гипса он является хорошим структурообразователем почв и химическим мелиорантом. Так, при посевном способе внесения гранулированного суперфосфата под озимые хлеба прибавка урожая составляет в зависимости от типа почвы 2,2 – 2,9 ц с 1 га (доза суперфосфата 9,7 – 11,1 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/га) /1/.

В основе производства простого суперфосфата лежит процесс разложения фосфатного сырья серной кислотой /2/, который можно представить следующим суммарным уравнением реакции:



Для проведения исследований использовано фосфатное сырье Вятско-Камского месторождения (поселок Рудничный) и фосфорит Каратау. В таблице 1 приведен химический состав фосфатного сырья, использованного в эксперименте.