

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040536**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.06.17

(21) Номер заявки
202091734

(22) Дата подачи заявки
2019.02.05

(51) Int. Cl. **H01M 6/52** (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 3/46 (2006.01)
C22B 19/00 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)
C05D 9/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПИТАТЕЛЬНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАВШИХ ЩЕЛОЧНЫХ БАТАРЕЙ

(31) **20185100; 62/638,987**

(32) **2018.02.05; 2018.03.06**

(33) **FI; US**

(43) **2021.01.22**

(86) **PCT/FI2019/050085**

(87) **WO 2019/150005 2019.08.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТРЕЙСГРОУ ОЙ (FI)

(72) Изобретатель:
**Йоенсуу Микко, Рахунен Йони,
Раутио Лассе (FI)**

(74) Представитель:
**Хмара М.В., Новоселова С.В.,
Липатова И.И., Дощечкина В.В.,
Осипов К.В., Ильмер Е.Г., Пантелеев
А.С. (RU)**

(56) Sayilgan, E., Hydrometallurgy, vol. 97, March 2009, pp. 158-166 abstract; chapter 4.3 Hydrometallurgical processes; fig. 2
EP-A1-1148571
Boyanov, B.S., Hydrometallurgy, vol. 73, September 2003, pp. 163-168 abstract
CA-A-1133229
US-A1-2011123419
JP-A-S61261443
ES-A1-2134725
WO-A2-03029148
CN-A-1674331

(57) Изобретение относится к способу обработки раствора от выщелачивания черной массы отработавших щелочных батарей, где раствор (14) от выщелачивания включает металлы, растворенные с образованием кислотного раствора, и в способе один или более элементов (49) удаляют (D) из раствора от выщелачивания проведением операции цементации (48, 104, 207, 309) с применением в качестве агента (47) цементации по меньшей мере одного неблагородного металла (58) в металлической форме. Кроме по меньшей мере одного неблагородного металла в металлической форме в операции цементации применяют один или более дополнительных агентов (27) цементации, которые находятся в одной или более формах, выбранных из группы, которая включает сульфат и нитрат, для переработки раствора от выщелачивания в продукт (17, 17', 17''), состоящий, по меньшей мере, из сульфатного раствора, содержащего марганец и цинк, который подходит для применения в качестве источника питательных микроэлементов для удобрений или как таковой для стимуляции роста и здоровья растений. Кроме того, изобретение также относится к способу обработки черной массы отработавших щелочных батарей.

040536 B1

040536

B1

Изобретение относится к способу обработки раствора от выщелачивания черной массы, полученной из отработавших щелочных батарей, где раствор от выщелачивания включает металлы, растворенные с образованием кислотного раствора, и где в способе один или более элементов удаляют из раствора от выщелачивания проведением цементации (диффузионного насыщения) с применением по меньшей мере одного неблагородного металла в металлической форме в качестве агента цементации. В частности, настоящее изобретение относится к способу извлечения и повторного применения металлов, находящихся в отработавших щелочных батареях.

Щелочные батареи составляют приблизительно 80% всех собираемых отработавших батарей. Вследствие этого существует необходимость создания выгодного способа извлечения металлов, имеющих в отработавших щелочных батареях. Щелочные батареи главным образом представляют собой батареи, в основном состоящие из цинка/оксида цинка и диоксида марганца (Zn/ZnO и MnO_2), и, таким образом, включают полиметаллическую смесь. В щелочной батарее анод (отрицательный электрод) состоит из порошка цинка, что обеспечивает большую площадь поверхности для большего электрического тока, а катод (положительный электрод) состоит из диоксида марганца. В элементе щелочной батареи (номинальное напряжение свежизготовленного щелочного элемента составляет 1,5 В) щелочным электролитом является гидроксид калия, а в цинк-углеродных батареях содержатся кислотные электролиты. Кроме перечисленных выше веществ, в щелочных батареях также содержатся тяжелые металлы, такие как никель и медь.

Примеры предшествующего уровня техники, относящиеся к обработке отработавших щелочных батарей, включают, например, опубликованную европейскую патентную заявку EP 0620607 A1. В ней рассмотрен способ, согласно которому отработавшие батареи размалывают, и размолотые частицы затем подвергают магнитной обработке для отделения железосодержащего материала от Hg, Mn, Zn, Cd или Ni. Затем нерастворимые остатки удаляют флотацией. Для удаления Hg оставшийся твердый остаток обрабатывают раствором серной кислоты, имеющим pH от 2,5 до 4. После удаления Hg оставшийся раствор дополнительно подкисляют, добавляя дополнительное количество серной кислоты. Затем раствор подвергают электролизу, при котором Zn осаждается на катоде, а Mn осаждается на аноде (и, таким образом, происходит разделение целевых металлов).

В другом документе, в опубликованной международной патентной заявке WO 03/021708 рассмотрен способ, согласно которому отработавшие элементы размалывают и подвергают магнитному разделению или после термической обработки растирают со щелочью для удаления растворимых солей (например, хлоридов). Затем оставшееся твердое вещество выщелачивают серной кислотой при воздействии ультразвука в присутствии восстановителя (такого как, например, пероксид водорода). Затем Hg удаляют из раствора добавлением 2,5-димеркаптодиадазола или порошкообразного Zn. Затем тяжелые металлы удаляют цементацией с Zn (порошкообразный Zn при высоких температурах). Наконец, от основных или нейтральных солей отделяют Zn и Mn (Mn в виде $MnCO_3$ и Zn в виде комплекса Zn с аммиаком).

Альтернативным вариантом может быть способ, представленный в публикации Ferella с соавт. *Journal of Power Sources* 183 (2008) 805-811, в котором цинк выщелачивают из размолотых щелочных батарей с помощью H_2SO_4 , а оставшиеся углерод и марганец обжигают при 900°C, получая оксиды марганца и извлекая остаточный углерод в виде диоксида углерода. Раствор цинка содержит цинк и серную кислоту. Для извлечения цинка в публикации предложено электрохимическое извлечение (или электровыделение).

Кроме того, в опубликованной международной патентной заявке WO 2013/124399 A1 и опубликованной европейской патентной заявке EP 1148571 B1 рассмотрены некоторые другие способы обработки щелочной черной массы отработавших щелочных батарей. В последней из названных заявок раствор от выщелачивания щелочной черной массы очищают от тяжелых металлов, за исключением никеля, способом цементации с применением цинка в качестве агента цементации. Никель удаляют посредством образования комплекса, что усложняет способ удаления тяжелых металлов. Схожая методика также рассмотрена в статье Sayilgan с соавт., *A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries* (Обзор методик извлечения металлов из отработавших щелочных и цинк-углеродных батарей), *Hydrometallurgy*, 2009, т. 97, стр. 158-166.

Во множестве известных способов извлечения металлов, содержащихся в отработавших щелочных батареях, применяют либо электролиз, либо другие способы отделения цинка и марганца друг от друга, что делает их менее интересными с коммерческой точки зрения. Таким образом, существует необходимость создания эффективного, экономичного и безопасного способа извлечения металлов, содержащихся в щелочных батареях. Таким образом, существует насущная необходимость создания экологически приемлемой и более технико-экономически выгодной методики повторного применения. В частности, в настоящее время эффективность удаления тяжелых металлов низка, и способ их удаления экономически неэффективен.

Задача настоящего изобретения состоит в предоставлении способа обработки раствора от выщелачивания черной массы отработавших щелочных батарей посредством цементации (диффузионного насыщения), где выполнение способа отличается малой продолжительностью, простотой, эффективностью, а также экономичностью. Кроме того, задача настоящего изобретения также состоит в предоставлении

способа обработки черной массы отработавших щелочных батарей, в котором может быть применен способ обработки раствора от выщелачивания черной массы отработавших щелочных батарей, имеющий преимущества, указанные выше. Характерные признаки способов согласно изобретению приведены в пунктах формулы изобретения 1 и 21.

Согласно изобретению одно или более соединений, включающих тяжелые металлы, удаляют из раствора от выщелачивания черной массы отработавших щелочных батарей с помощью операции цементации (диффузионного насыщения), применяя два или более агентов цементации, включающих в качестве агента цементации по меньшей мере один неблагородный металл в металлической форме, такой как, например, цинк и/или марганец, например, в порошкообразной форме. В операции цементации могут быть эффективно удалены до достижения приемлемой концентрации один или более типичных вредных тяжелых металлов, таких как, например, никель, содержащиеся в растворе от выщелачивания, с целью применения других веществ, находящихся в растворе от выщелачивания, в качестве продукта, получаемого из сульфатного раствора, содержащего, по меньшей мере, марганец и цинк, которые подходят в качестве питательных микроэлементов удобрений или как таковые для стимуляции роста и здоровья растений.

Согласно изобретению раствор от выщелачивания черной массы отработавших щелочных батарей может быть очищен относительно быстро и экономично до такой концентрации, что содержание в нем вредных тяжелых металлов составляет менее предельной концентрации, требуемой для продукта, который может быть применен в качестве удобрения. Очищенный раствор $MnZnSO_4$, который может быть продаваемым продуктом способа, предназначен для применения в качестве источника питательных микроэлементов для удобрений или использования его как такового для стимуляции роста и здоровья растений. Таким образом, одним из конкретных преимуществ способа является отсутствие необходимости отделения цинка и марганца друг от друга, поскольку оба металла могут находиться в одном растворе, например, в качестве питательных микроэлементов удобрения.

Благодаря удалению соединений тяжелых металлов способ имеет меньшую продолжительность, большую простоту, а также более высокую эффективность по сравнению с решением предшествующего уровня техники, в котором в качестве агента цементации применяют только цинк, а, например, никель удаляют комплексообразованием. Раствор от выщелачивания черной массы отработавших щелочных батарей представляет собой раствор, содержащий множество металлов, что усложняет задачу. Раствор от выщелачивания включает основные металлы, такие как цинк и марганец, которые желательно оставлять в растворе после проведения цементации, и, кроме них, также тяжелые металлы, которые следует удалять из раствора при проведении цементации. Наблюдали, что удаление тяжелых металлов из раствора от выщелачивания с использованием в качестве агента цементации только цинк (или другой неблагородный металл в металлической форме) является очень медленной операцией, а иногда, по существу, невозможной, например, в частности, в случае никеля. Применение одного или более дополнительных агентов цементации наряду с цинком (или соответствующим неблагородным металлом в металлической форме) приводит к ускорению цементации, цементация становится эффективной для большего количества веществ (таких как, например, никель), а также снижается продолжительность способа. Кроме того, в способе применяют простые устройства, и способ может быть выполнен очень быстро. Согласно изобретению повторно применяемые отработавшие щелочные батареи могут быть эффективно использованы в виде удобрений, что, таким образом, снижает нагрузку на окружающую среду. Согласно изобретению отработавшие батареи могут быть эффективно использованы повторно. Другие дополнительные полезные эффекты изобретения станут очевидны после прочтения описания и характеристик, представленных в формуле изобретения.

Настоящее изобретение, которое не ограничено примерами осуществления, представленными ниже, раскрыто более подробно со ссылками на прилагаемые графические материалы, в которых

на фиг. 1 представлен основной принцип способа и системы согласно изобретению в виде упрощенной блок-схемы;

на фиг. 2 более подробно представлен пример этапов способа предварительной обработки щелочной черной массы;

на фиг. 3 более подробно представлен пример этапов способа обработки щелочной черной массы;

на фиг. 4 представлен основной принцип способа и системы согласно изобретению в виде упрощенной блок-схемы способа;

на фиг. 5 представлен другой пример основного принципа способа и системы согласно изобретению в виде упрощенной блок-схемы способа, включающей пример осуществления этапа очистки;

на фиг. 6a представлена таблица результатов испытаний, в которой произведено сравнение результатов, полученных в первом примере осуществления способа согласно изобретению и в способе согласно предшествующему уровню техники; и

на фиг. 6b представлена таблица результатов испытаний, в которой произведено сравнение результатов, полученных во втором примере осуществления способа согласно изобретению и в способе согласно предшествующему уровню техники.

Отработавшие щелочные батареи собирают для извлечения содержащихся в них металлов. В об-

шем, перед выполнением любых действий отработавшие батареи необходимо рассортировать, поскольку они включают как первичные батареи (батареи, которые выбрасывают после утраты ими заряда, например, щелочные и цинк-углеродные батареи), так и вторичные батареи (батареи, которые могут быть заряжены повторно, например, Li-ионные батареи и Ni-MH (никель-металлогидридные) батареи). Целью такой сортировки является отделение щелочных батарей от батарей любого другого типа, таких как, например, повторно заряжаемые литиевые батареи, а также от мусора, чтобы в качестве исходного материала для получения щелочной черной массы (сокращенно "ЧМ") были отобраны только щелочные батареи. Один из способов сортировки, который может быть применен для этой цели, представлен в документе WO 2011/113860 (A1). После сортировки процентная чистота щелочных батарей может составлять более 90%.

После сортировки щелочные батареи размалывают механическим способом, получая щелочную черную массу (ЧМ). Щелочную черную массу, которая представляет собой исходный материал, т.е. сырье для способа, получают в способе утилизации щелочных батарей. При размалывании получают щелочную черную массу, например, посредством снятия оболочки и магнитного разделения железосодержащих металлов (таких как железо), после чего производят выщелачивание щелочной черной массы.

Порошкообразная щелочная черная масса ЧМ обычно представляет собой смесь материалов катода (оксид марганца и графит) и анода (оксиды цинка и электролитический раствор), также включающую небольшие количества тяжелых металлов, таких как, например, никель и медь. В общем, щелочная черная масса ЧМ обычно содержит следующие основные металлы: Al 1,2%, Fe 0,6%, Mn 30,0% и Zn 21,8% (об.%). Однако следует хорошо понимать, что в способах согласно изобретению может быть обработана любая щелочная черная масса, в которой большая часть содержащегося металла представляет собой, например, в основном цинк и марганец. Таким образом, настоящее изобретение в целом относится к извлечению указанных основных металлов (содержание >10%), находящихся в смеси или растворе. Средний размер частиц щелочной черной массы, обрабатываемой в способе, может составлять, например, <1,7 мм. Известно, что металлы должны концентрироваться во фракциях более мелких частиц, поскольку фракции более крупных частиц обычно содержат большее количество бумаги и полимеров. По этой причине фракции крупных частиц отсеиваются первыми, и их обрабатывают отдельно, например, в циклонах. Однако способ согласно изобретению подходит для обработки частиц любого размера, и материал просеивать необязательно.

В способе согласно изобретению предпочтительно производить обработку частиц малых размеров, поскольку это повышает скорость реакций во время предварительной обработки щелочной черной массы и/или при выщелачивании металлов, содержащихся в предварительно обработанной щелочной черной массе 5б, и/или повышает эффективность удаления тяжелых металлов. Несмотря на то, что щелочная черная масса ЧМ может быть использована в том виде, в котором она находится, способ также может включать любую методику, которая позволяет получать частицы меньшего размера, такую как, например, размалывание щелочной черной массы ЧМ перед проведением этапов предварительной обработки и/или этапа выщелачивания металлов.

Для отделения металлов, содержащихся в отработавших щелочных батареях, щелочную черную массу ЧМ вводят в различные этапы способа. На фиг. 1 представлен пример принципа способа, а также системы согласно изобретению в виде упрощенной блок-схемы. Согласно этому способу металлы, содержащиеся, например, в щелочной черной массе ЧМ или в общем случае в обрабатываемом веществе, извлекают в следующих основных этапах: в одном или более необязательных этапах (А) и/или (В) предварительной обработки, этапе выщелачивания (С) щелочной черной массы ЧМ, этапе удаления (D) одного или более выбранных элементов (т.е. очистки раствора от выщелачивания щелочной черной массы ЧМ) и дополнительной обработки очищенного раствора от выщелачивания с образованием одного или более продуктов 17, содержащих питательные микроэлементы, из веществ, полученных на этапах предварительной обработки и выщелачивания щелочной черной массы ЧМ и очистки (Е) раствора от выщелачивания щелочной черной массы ЧМ.

В общем, необязательные этапы А, В предварительной обработки, выполняемые до выщелачивания С, в рассмотренных примерах осуществления включают тепловую обработку А, 101.1 щелочной черной массы ЧМ, после которой выполняют предварительную обработку В щелочной черной массы ЧМ', получаемой после тепловой обработки. Предварительная обработка А, выполняемая тепловой обработкой 101.1, может быть применена для снижения щелочности щелочной черной массы ЧМ, т.е. для снижения ее pH. Кроме того, например, при предварительной обработке, представляющей собой тепловую обработку 101.1, из щелочной черной массы ЧМ также удаляют вещества. Однако следует подчеркнуть, что черная масса ЧМ может быть использована как таковая без тепловой обработки или, в целом, предварительной обработки, соответствующей тепловой обработке. Другим способом предварительной обработки, соответствующим тепловой обработке 101.1, является операция промывки щелочной черной массы ЧМ. Промывка может быть проведена вместо тепловой обработки 101.1 или наряду с тепловой обработкой, но, по аналогии с тепловой обработкой, способ может быть осуществлен и без фазы промывки.

Если тепловая обработка 101.1 представляет собой этап А предварительной обработки, то этап В предварительной обработки после тепловой обработки А может включать, например, дробление, маг-

нитное разделение (отделение железа) и возможное размалывание подвергнутой тепловой обработке щелочной черной массы ЧМ'. Если предварительная обработка А представляет собой промывку, то, по меньшей мере, некоторые операции этапа В также могут быть выполнены до проведения этапа А предварительной обработки, например, для удаления неметаллического крупного материала, содержащегося в батареях. Этот материал может представлять собой, например, полимерные пленки, куски бумаги, электрические провода и т.д., остающиеся после операции демонтажа, нетканые целлюлозные или синтетические полимеры. Однако материал также может не подвергаться предварительной обработке указанного вида перед использованием или перед проведением этапов предварительной обработки, и, таким образом, материал все еще может содержать полимерные пленки, куски бумаги, электрические провода и т.д., остающиеся после демонтажа. После дробления и других возможных этапов предварительной обработки горячая щелочная черная масса необязательно может быть разложена в мешки и перенесена в камеру охлаждения. Охлажденные мешки хранятся и готовы для дальнейшей обработки.

Предварительная обработка А, В щелочной черной массы, т.е. тепловая обработка 101.1 и/или предварительная обработка (обработки) 102, проводимая до и/или после тепловой обработки 101.1, могут быть выполнены в виде независимых способов, не связанных со способом С выщелачивания, удалением D выбранных элементов из раствора 14 от выщелачивания или с дополнительной обработкой Е очищенного раствора 15 от выщелачивания. Другими словами, между предварительной обработкой А, В и выщелачиванием С необязательно предварительно обработанной щелочной черной массы 56 может быть перерыв, т.е. способы не обязательно должны быть непрерывными. Это также означает, что предварительная обработка А, В, т.е. тепловая обработка 101.1 и этапы 102 предварительной обработки, могут быть выполнены на участке, отличном от участка выполнения выщелачивания С, удаления D выбранных элементов и дополнительной обработки Е, проводимых после выщелачивания С, и может быть включена, например, транспортировка предварительно обработанной щелочной черной массы 56 из участка предварительной обработки в участок выщелачивания.

При проведении выщелачивания С после возможной предварительной обработки А и предварительной обработки В щелочной черной массы ЧМ 56 марганец и цинк удаляют из нее посредством растворения. Синонимом выщелачивания является, например, растворение. При проведении выщелачивания С после предварительной обработки А, В металлы, такие как, например, марганец, цинк, калий и тяжелые металлы, растворяются одним или более кислотными растворами 12, 13, 25, 26 и удаляются из предварительно обработанной щелочной черной массы 56, образуя раствор 14 от выщелачивания. Раствор 14 от выщелачивания включает вещества, содержащие указанные металлические элементы, включающие марганец и цинк, находящиеся в кислотном растворе 25.

После проведения этапа С выщелачивания раствор 14 от выщелачивания вводят на этап D очистки. В этом этапе раствор 14 от выщелачивания очищают от одного или более выбранных элементов, таких как, например, тяжелые металлы, такие как, например, никель и/или медь, получая очищенный раствор 15 от выщелачивания. На более общем уровне этап D очистки также может быть определен как удаление одного или более выбранных металлов из раствора 14 от выщелачивания. Удаление одного или более выбранных металлов из раствора 14 от выщелачивания затем выполняют в операции 104 цементации.

После этапа D очистки очищенный раствор 15 от выщелачивания подвергают дополнительной обработке Е. Дополнительная обработка Е также может включать один или более этапов 105. Эти этапы 105 могут включать, например, регулирование pH жидкого остатка очищенного раствора 15 от выщелачивания, обычно этап нейтрализации, а также осветление раствора 15.

Наконец, из очищенного раствора 15 от выщелачивания получают один или более продукт 17. Они представляют собой, например, продукт 17, содержащий сульфаты марганца и цинка (или сырье для них), который подходит в качестве источника питательных микроэлементов для удобрений или как таковой для применения в целях стимуляции роста и здоровья растений.

На фиг. 2 более подробно представлен пример этапов возможной предварительной обработки А, В щелочной черной массы ЧМ отработавших щелочных батарей. В этом случае целью предварительной обработки А, В является получение щелочной черной массы ЧМ для проведения выщелачивания С с целью извлечения выщелачиванием С одного или более металлов из предварительно обработанной черной массы 56. Кроме того, при проведении предварительной обработки А снижается щелочность щелочной черной массы ЧМ, т.е. ее pH снижается с сильнощелочных значений (pH 13,5) до нейтрального уровня. При проведении предварительной обработки В железосодержащие вещества или в более общем случае фракцию магнитных металлов удаляют из подвергнутой тепловой обработке щелочной черной массы ЧМ'. Это, наряду с другими эффектами, оказывает положительное влияние на этап D очистки.

Этап 201 подготовки щелочной черной массы ЧМ может включать, например, если, в частности, в качестве предварительной обработки А применяют тепловую обработку 101.1, сортировку собранных отработавших батарей, демонтаж и дробление щелочных батарей, охлаждение раздробленных щелочных батарей, удаление железосодержащего материала из раздробленных щелочных батарей и подачу щелочной черной массы на предварительную обработку А. Благодаря этапу 201 подготовки можно отсеять наиболее крупнодисперсные фазы от щелочной черной массы ЧМ до проведения тепловой обработки 101.1 или любого другого возможного этапа предварительной обработки. Это уменьшает количество

дымовых газов и потребление энергии при тепловой обработке 101.1 и обычно снижает количество нерастворимого крупнодисперсного материала на этапе С выщелачивания. Однако ЧМ может быть направлена на тепловую обработку даже без просеивания. Кроме того, этап 201 подготовки может включать один или более этапов хранения между другими этапами.

Предварительная обработка А щелочной черной массы ЧМ отработавших щелочных батарей включает, например, в рассматриваемом примере осуществления тепловую обработку щелочной черной массы ЧМ на этапе 202 после проведения этапа 201 подготовки. Тепловая обработка 202 может быть проведена, например, в печи. Температуру щелочной черной массы ЧМ во время тепловой обработки 101.1, 202 поддерживают в диапазоне от 100 до 800°C и более предпочтительно в диапазоне от 350 до 700°C, например до приблизительно 600°C. Показатель pH щелочной черной массы ЧМ в начале тепловой обработки 202 может составлять приблизительно 13.

Согласно одному из примеров осуществления щелочную черную массу ЧМ направляют в питающий бункер (числовое обозначение 50 на фиг. 4), через который щелочную черную массу ЧМ подают на тепловую обработку 101.1. В общем, при проведении этапа 101.1 нагревания влагу, водный аммиак, углерод, диоксид углерода, бумагу, картон и полимерные компоненты, находящиеся в щелочной черной массе ЧМ, удаляют из щелочной черной массы и, например, сжигают на этапе 202.2. Благодаря этому эти вещества могут быть применены для получения энергии на этапе 101.2. Другим вариантом является мокрая очистка газов, образующихся при тепловой обработке 202 и/или сжигании газов. Она может быть выполнена в скруббере для газа, в котором очищают газы, образующиеся при тепловой обработке 202. Благодаря этому можно избежать проведения предварительной обработки (например, просеивания или сортировки) щелочной черной массы ЧМ с целью удаления неметаллического материала, содержащегося в батареях после дробления, что также упрощает способ. Кроме того, тепловая обработка 101.1 щелочной черной массы ЧМ снижает щелочность черной массы и повышает ее однородность. Другими словами, в результате тепловой обработки 101.1 снижается pH щелочной черной массы ЧМ. Благодаря тепловой обработке 101.1 снижается количество бесполезных побочных потоков, таких как фрагменты полимеров и бумаги.

Применение тепловой обработки 101.1 в качестве предварительной обработки щелочной черной массы ЧМ приводит к благоприятному результату, например, при растворении щелочной черной массы 56, т.е. на этапе выщелачивания С. Условия выщелачивания необработанной и прошедшей тепловую обработку щелочной черной массы ЧМ различны (например, различны количества воды и кислоты), и также различны количества материала, остающегося после проведения этапа растворения. Применение тепловой обработки 101.1 в качестве предварительной обработки А также ускоряет протекание реакций выщелачивания цинка и марганца при выщелачивании С. В результате тепловой обработки 101.1 цинк окисляется до оксида цинка. Оксид цинка легко растворяется в серной кислоте, не образуя больших количеств газообразного водорода.

Марганец находится в щелочной черной массе ЧМ в различных степенях окисления, но обычно они составляют +2 и +4. Марганец в степени окисления +4 не выщелачивается серной кислотой в отсутствие на этапе С выщелачивания восстановителя. Выбор условий тепловой обработки 101.1 позволяет влиять на состав конечного продукта (продуктов) 17 и/или позволяет улучшать раствор 14 от выщелачивания. В частности, выбор условий тепловой обработки 101.1 позволяет влиять на относительные пропорции цинка и марганца в продуктах. Например, можно получить продукт, который содержит больше цинка, чем марганца. После этого раствор марганца может быть получен выщелачиванием из оставшегося осадка. Таким образом, этап 101.1 нагревания значительно упрощает различные аспекты способа.

После возможной предварительной обработки А, такой как, например, тепловая обработка 202, черную массу ЧМ' оставляют охлаждаться на этапе 203, после чего ее либо отправляют на хранение, либо непосредственно направляют на предварительную обработку на этапе 204, включающую просеивание, и затем хранят на этапе 205 и/или направляют на выщелачивание 206 (С) предварительно обработанной черной массы 56 перед выполнением этапа 207 (D) очистки и дополнительной обработки 208 (E). На этапе 203 охлаждения может быть извлечена тепловая энергия черной массы ЧМ'. Твердые крупнодисперсные отходы от этапа 204 просеивания могут быть собраны, и остаток от просеивания может быть отправлен рециклом обратно на этап 202 тепловой обработки. Этап 204 просеивания также может включать дробление и магнитное разделение (удаление железа) подвергнутой тепловой обработке щелочной черной массы ЧМ'. Если тепловую обработку 202 не выполняют, то просеивание самых крупнодисперсных фаз выполняют на этом этапе. На этом этапе способа удаляют самые крупнодисперсные фазы, в основном состоящие из углерода, бумаги, полимеров и нежелательных крупнодисперсных металлических частиц. Часть черной массы ЧМ, подвергнутую просеиванию, подвергают различным этапам механического и ферромагнитного разделения, в которых из массы удаляют нежелательные частицы. В результате выполнения способа усиливаются некоторые особенности, которые позднее будут существенными, например, в способе очистки. После проведения названных процедур обработанный материал 56 транспортируют на этап С растворения.

На фиг. 3 более подробно представлены этапы способа обработки щелочной черной массы ЧМ от-

работавших щелочных батарей. Этап 301 представляет собой подготовку щелочной черной массы ЧМ для способа. Он может соответствовать рассмотренным и описанным этапам 201, показанным на фиг. 2.

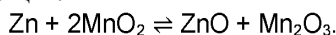
Щелочную черную массу ЧМ вновь подвергают предварительной обработке А. Этап 302 тепловой обработки, применяемой в качестве предварительной обработки А щелочной черной массы ЧМ, также может соответствовать этапу 202, уже рассмотренному и показанному на фиг. 2. Тепловая обработка 302 может быть выполнена в окислительных условиях. Одним из вариантов ее осуществления является подача воздуха 92 для осуществления способа 302 тепловой обработки.

Тепловая обработка 302 щелочной черной массы ЧМ может быть выполнена в реакционной камере, в более общем случае в технологическом устройстве 51. Реакционная камера может представлять собой, например, печь (или нагревательную камеру), конвейерную люлечную печь 20 или винтовой теплообменник. Реакционная камера может представлять собой, например, печь роторного типа. Кроме того, реакционная камера и в более общем случае технологическое устройство 51, в котором производят тепловую обработку 101.1, 202, 302 щелочной черной массы ЧМ, может иметь опосредованный нагрев. При этом щелочная черная масса ЧМ не находится в прямом контакте с источником тепла. Другими словами, например, в печи пламя не направлено на массу или не контактирует с ней. Перемешивание черной массы ЧМ во время тепловой обработки 302 ускоряет процесс.

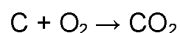
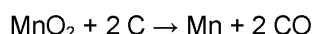
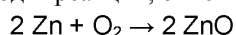
Время пребывания щелочной черной массы ЧМ на этапе 302 тепловой обработки может составлять от 15 до 60 мин, например от 20 до 40 мин. Время пребывания зависит, например, от длины технологического устройства 51. При проведении тепловой обработки 302 из щелочной черной массы ЧМ удаляют, например, влагу, аммиак, углерод, бумагу, картон и полимерные компоненты. Кроме того, тепловая обработка 302 приводит к снижению щелочности щелочной черной массы ЧМ. После проведения тепловой обработки 302 обработанную черную массу охлаждают на этапе 303 и хранят по окончании этапа 304 для выполнения следующей фазы способа. На этапе 302 нагревания щелочная черная масса ЧМ может терять приблизительно от 20 до 25% массы в виде сжигаемых и/или испаряемых соединений.

Тепловая обработка 101.1 щелочной черной массы ЧМ также может рассматриваться как обжиг черной массы. Другими словами, ее цель - не сжечь щелочную черную массу ЧМ, а высушить и окислить ее. На этапе 302 щелочную черную массу ЧМ обжигают при повышенных температурах в окислительных условиях. Кроме того, на этапе 302 щелочную черную массу ЧМ обжигают при повышенных температурах в воздушной атмосфере. Окислительные условия создают, подавая воздух в печь или в соответствующую реакционную камеру, в которой производят тепловую обработку щелочной черной массы. В окислительных условиях в печи поддерживают концентрацию кислорода, достаточную для поддержания требуемого режима окисления (т.е. $C \rightarrow CO_2$, $Mn \rightarrow MnO$, $Zn \rightarrow ZnO$ и т.д.).

В диапазонах температур, применяемых согласно настоящему изобретению, окислительные условия создают подачей воздуха 92 в реакционную камеру устройства 51 для обработки. В элементе щелочной батареи протекает следующая реакция:



Другими словами, дробленая щелочная черная масса ЧМ включает металлический цинк, оксид цинка и марганец в различных степенях окисления. Благодаря окислительным условиям, т.е. подаче воздуха 92 в реакционную камеру, происходят реакции, описываемые следующими уравнениями:



Это означает, что в окислительных условиях образуются окисленные соединения цинка и марганца. Это означает, что этап растворения будет протекать более эффективно, а также можно избежать плавления (и испарения) металлического цинка, которое в противном случае происходит при карботермическом восстановлении без подачи дополнительного количества воздуха. В отсутствие подачи воздуха 92 на этап тепловой обработки единственным источником кислорода для углерода будет кислород, содержащийся в металлах. В окислительных условиях цинк окисляется до оксида цинка, который легко выщелачивается серной кислотой и не образует водород, по меньшей мере в больших количествах.

Степени окисления цинка и марганца могут быть изменены регулированием, например, температуры и времени пребывания. При более высокой температуре равновесная часть диоксида марганца уменьшается. В этом случае большая часть марганца остается в степени окисления +2, в результате чего он выщелачивается непосредственно серной кислотой без восстановителя. Это позволяет за счет тепловой обработки 302 регулировать отношение цинк/марганец в конечном продукте 17. При получении конечного продукта с меньшей долей оксида марганца в качестве побочного продукта получают осадок невыщелоченного MnO_2 . Он может быть выщелочен в присутствии восстановителя 26, например лимонной кислоты 13, в результате чего образуется продукт 17", обогащенный марганцем. Кроме воздуха на этап 302 тепловой обработки также может быть подан азот в подходящих соотношениях. Ограничение концентрации кислорода может уменьшать окисление марганца до диоксида марганца, что является од-

ним из способов достижения требуемого отношения цинк/марганец в конечном продукте. Другим преимуществом тепловой обработки 302 является то, что бумага, полимеры и углерод сгорают во время реакции обжига. Эти углерод содержащие вещества могут быть применены для получения дополнительной энергии 41 для системы кипятильника.

Для ускорения реакции окисления и смешивания с воздухом 92, во время тепловой обработки 302 может быть произведено перемешивание щелочной черной массы ЧМ. Некоторыми подходящими камерами нагревания для выполнения указанной операции являются конвейерная люлечная печь 20 и винтовой теплообменник. Реакции окисления будут протекать с большей интенсивностью и скоростью за счет непрерывного перемешивания щелочной черной массы ЧМ с воздухом 92.

Черная масса может быть направлена на выщелачивание С после удаления из массы большей части аммиака (аммония), бумаги, полимеров и картона. Практически уже после проведения реакции при 150°C в течение 1 ч достигается приблизительно 15% снижение массы. Однако различные условия тепловой обработки позволяют регулировать отношения основных металлических компонентов в конечном продукте 17.

На этапе 303 полученная на этапе 302 тепловой обработки черная масса может быть охлаждена. Охлаждение может быть произведено, например, с помощью шнекового транспортера 54. В нем может быть извлечена тепловая энергия, которую направляют, например, в систему централизованного теплоснабжения (циркуляционная вода) 55.1, 55.2.

Затем на этапе 304 черная масса, получаемая из этапа 303 охлаждения, может быть раздроблена, просеяна и подвергнута магнитному разделению для удаления (никелированных) фрагментов стали, остающихся от стенок батарей (числовые обозначения 65.1, 65.2 на фиг. 5). Таким образом, предварительная обработка В щелочной черной массы ЧМ включает этап 102 удаления фракции магнитного металла из щелочной черной массы ЧМ, направляемой на выщелачивание, для снижения количества элементов 33, удаляемых впоследствии в операции 48 цементации этапа D. Другими словами, предварительно обработанная щелочная черная масса ЧМ' может быть предварительно обработана до проведения выщелачивания С. Просеивание 304 может включать один или более этапов, таких как, например, двухуровневое просеивание (например, на плоских ситах 57.1, 57.2) и проводимое между ними дробление 75. Подвергнутую тепловой обработке и охлажденную черную массу ЧМ', извлекаемую из этапа 303 охлаждения, направляют с помощью транспортера, такого как, например, ленточный транспортер, в первое сито 57.1 (фиг. 4), с помощью которого после просеивания отбирают частицы наиболее оптимального размера для выщелачивания С, 305. Размер ячеек сита (грохота) 57.1 может составлять, например, 1,7 мм, но также может быть применено сито с несколько большим размером ячеек. Отбирают прошедшую фракцию подвергнутой тепловой обработке черной массы ЧМ' и направляют ее на этап выщелачивания 305 с помощью, например, ленточного транспортера.

Для обработки не прошедшей через первый грохот (сито) 57.1 фракции черной массы 56.2 имеется множество различных вариантов. Не прошедшая через сито фракция может составлять, например, приблизительно 25 мас.% от всей черной массы 56. Не прошедшая через сито фракция сначала может быть направлена на отделение 93 самой легкой фракции, такой как, например, бумага, полимеры. Это может быть выполнено, например, в циклоне 93'. После этого может быть произведено необязательное дробление 75 для уменьшения размера. Дробление 75 может быть выполнено, например, в шаровой мельнице или вальцовый дробилке. До и/или после дробилки может быть произведено необязательное магнитное разделение для удаления из черной массы магнитной фракции. Таким образом, магнитную фракцию удаляют из способа до проведения этапа 305 выщелачивания. После уменьшения размера раздробленный материал может быть направлен в грохот (сито) 57.2 второго уровня. Размер ячеек второго грохота 57.2 также может составлять 1,7 мм. Материал 56.1', прошедший отсев, может быть направлен на выщелачивание 305. Материал, не прошедший отсев, может быть, например, вновь отправлен в печь или в более общем случае на тепловую обработку 302/в устройство 51 для обработки, если таковые имеются, или возвращен в начало обработки не прошедшего отсева материала. Такая циркуляция может быть выполнена в непрерывном режиме. Накопленный крупнодисперсный материал (в основном медные шпильки) 76, а также материал из этапа 93 отделения самой легкой фракции могут быть удалены из способа.

После проведения этапа 304 просеивания прошедшую отсев фракцию черной массы 56 направляют на этап С, 305 выщелачивания. До проведения выщелачивания С, 305 черная масса, подаваемая в этот этап, может быть проанализирована. Другими словами, здесь предварительная обработка черной массы ЧМ также включает между необязательной тепловой обработкой А, 302 и выщелачиванием С, 305 проведение возможного охлаждения и этапов 303, 304 просеивания сырой (необработанной) или подвергнутой тепловой обработке щелочной черной массы 56, а также удаление магнитного материала (такого как, например, железо) до выполнения этапа С, 305 выщелачивания.

Прошедшую отсев фракцию черной массы 56 направляют на этап 305, (С) выщелачивания. Другими словами, предварительно обработанную щелочную черную массу 56 выщелачивают С с помощью одного или более кислотных растворов 12, 13, получая раствор 14 от выщелачивания. Другими словами, также можно говорить о кислотной атаке щелочной черной массы 56. Согласно одному из примеров осуществления, выщелачивание выполняют в кислотоустойчивом резервуаре (числовое обозначение 62

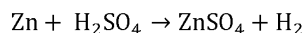
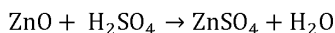
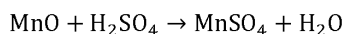
на фиг. 4), в котором находится просеянная и также необязательно подвергнутая тепловой обработке черная масса и одна или более кислот 12, 13 (и возможно вода 94). В рассматриваемом примере осуществления кислотами, образующими кислотный раствор 25, являются серная кислота 12 (H_2SO_4), применяемая в качестве выщелачивающего агента, т.е. растворитель для выщелачивания металлов, т.е. цинка и марганца, а также необязательно лимонная кислота 13. В этом случае лимонная кислота 13 действует как необязательный восстановитель 26. Другими возможными необязательными восстановителями 26 являются, например, щавелевая кислота, изолимонная кислота и/или пероксид водорода. Если необходимо получить раствор 17', обогащенный цинком, то применяют только серную кислоту 12, т.е. сильный выщелачивающий агент 25, который оставляет максимально возможное количество марганца в твердой форме и переводит максимально возможное количество цинка в жидкую форму.

В рассматриваемом примере осуществления выщелачивание С, 305 выполняют в виде одноэтапного способа, т.е. в периодическом режиме. Выщелачивание С может быть выполнено в периодическом режиме в одном из резервуаров 62 для выщелачивания. Объем одной партии может составлять, например, от 10 до 30 м³. Предварительно обработанную щелочную черную массу 56 выщелачивают в присутствии восстановителя 26, воды 94 и серной кислоты 12. На первом этапе в реактор 62 при выщелачивании С, 305 может быть добавлено рассчитанное количество свежей воды 94 (фиг. 4). Необходимое количество воды, добавляемое в реактор 62, зависит от предварительной обработки щелочной черной массы ЧМ. Количество растворенных металлов можно регулировать добавлением соответствующего количества воды. Вода действует как матричный раствор, в котором протекают реакции. Вода разбавляет раствор и содержащиеся в нем кислоты и делает возможным перемешивание и перемещение черной массы ЧМ во время выщелачивания С. Здесь также можно говорить о водном растворе 19 кислоты.

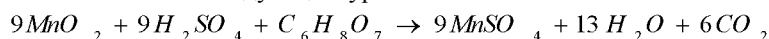
После этого или вместе с добавляемой водой 94 в реактор 62 может быть добавлена лимонная кислота 13. Если имеется необходимость в добавлении лимонной кислоты 13, то она действует как восстановитель 26 для марганца. Количество лимонной кислоты 13 зависит от требуемых качеств конечного раствора 14 от выщелачивания. Лимонная кислота 13 восстанавливает Mn^{4+} до Mn^{2+} , после чего большая часть марганца оказывается в виде сульфата в жидкой фазе 14. Кроме того, один моль лимонной кислоты может восстанавливать девять молей марганца, что делает лимонную кислоту очень эффективным реагентом в указанной реакции. Лимонная кислота 13 может находиться в твердом виде. Концентрация лимонной кислоты 13 может составлять приблизительно от 3 до 6 М. После добавления воды 94 (и возможно лимонной кислоты 13) предварительно обработанную и предварительно подготовленную щелочную черную массу 56 добавляют в реактор 62. В заполненном реакторе 62 необходимо создание атмосферы азота (числовое обозначение 45 на фиг. 5), поскольку в реакции образуется некоторое количество водорода, который потенциально взрывоопасен при контакте с кислородом.

После создания атмосферы азота выщелачивание С, 305 продолжают добавлением в способ выщелачивания С второго выщелачивающего агента. Это может быть произведено в том же самом реакторе 62, т.е. процесс продолжают при добавлении к уже протекающей реакции выщелачивания С второго выщелачивающего агента 12. Второй выщелачивающий агент представляет собой серную кислоту 12. Добавление этой кислоты продолжают до стабилизации рН <1,7, например, составляющего 1,0 или 1,2, в зависимости от того, какой уровень считается подходящим для продукта, образующегося в текущий момент. Поскольку эта реакция экзотермическая, температура повышается, и при проведении выщелачивания реактор 62 охлаждают с помощью средств 46 охлаждения для поддержания температуры ниже 100°C. Благодаря высвобождению химической энергии нет необходимости в дополнительном нагревании, поскольку температура повышается самопроизвольно. Оптимальная температура проведения выщелачивания составляет от 70 до 90°C. Температура в реакторах 62 выщелачивания может регулироваться за счет теплообмена с циркулирующей холодной водой или водяным паром, находящимся в теплообменной рубашке. Образование водорода и, в особенности, диоксида углерода приводит к вспениванию, и при необходимости вспенивание может удерживаться под контролем с помощью антивспенивающего агента 22 (например, антивспенивателя DST, включающего ионные и неионные поверхностно-активные вещества) или ультразвукового антивспенивающего оборудования. Продолжительность реакции выщелачивания С может быть любой, достаточной для полного или почти полного растворения металлов, находящихся в предварительно обработанной щелочной черной массе 56. Продолжительность может составлять от 2 до 5 ч, но также могут быть применены большие диапазоны времени растворения.

При выщелачивании С выполняют выщелачивание металлов, которые остаются в предварительно обработанной щелочной черной массе ЧМ: марганца, цинка, никеля, меди (а также железа). В рассматриваемом примере осуществления цинк и марганец растворяются на этапе выщелачивания С, 305 согласно следующим уравнениям:



Предварительно обработанная щелочная черная масса 56 содержит оксид марганца(IV) (в виде MnO_2). Таким образом, для полного растворения основных металлов (цинка и марганца), а также для уменьшения количества нерастворимых оксидов металлов, образующихся в реакции кислоты (такой как, например, серная кислота) может быть применен восстановитель 26. Щелочная черная масса также содержит некоторые окисленные соединения марганца, такие как Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Эти соединения лишь незначительно растворимы и могут образовывать дополнительное количество MnO_2 в способе. Примером подходящего восстановителя 26, который может быть применен на этом этапе, является, например, лимонная кислота 13. Восстановительное выщелачивание оксида марганца в растворе серной кислоты 12 и лимонной кислоты 13 описывается следующим уравнением:



Восстановительное выщелачивание приводит к растворению металлов предварительно обработанной щелочной черной массы 56. pH подвергнутой тепловой обработке щелочной черной массы 56, подвергаемой выщелачиванию, может составлять, например, приблизительно от pH 7 до pH 9 или ниже pH 7. Другими словами, в результате предварительной обработки А, т.е. тепловой обработки 202, 302, pH щелочной черной массы ЧМ снижается относительно первоначального значения, которое приблизительно составляет pH 13,5. Благодаря этому снижается количество кислот 12, 13, необходимых для выщелачивания С, хотя следует вновь подчеркнуть, что этап 101.1, 202, 302 тепловой обработки не обязателен для способа, и способ также может быть осуществлен без тепловой обработки. Величина pH на этапе выщелачивания 305 после добавления кислот, включая раствор от выщелачивания 12, 13, может составлять, например, от 1,0 до 1,7. В результате выщелачивания оксиды и возможно металлические формы марганца и цинка превращаются в сульфаты. Отношение жидкость/твердое для выщелачивающего агента 12 в начале выщелачивания может зависеть от размера реактора 62. Концентрация выщелачивающего агента 12 может составлять от 15 до 20 М и, в частности, от 16 до 18 М, и концентрация восстановителя 26 может составлять от 3 до 7 М и, в частности, от 4 до 6 М. При выщелачивании металлы, еще находящиеся предварительно обработанной щелочной черной массой 56, выщелачиваются в раствор 14 от выщелачивания, который является продуктом этапа 305 выщелачивания. Количества выщелачивающих химических агентов выбирают таким образом, чтобы количество воды 94 могло превышать массу черной массы ЧМ, используемой в способе, например, на величину от 2,0 до 3,5 раз, количество серной кислоты 12 могло превышать массу черной массы ЧМ, например, на величину от 0,80 до 1,1 раз, и количество лимонной кислоты 13 могло превышать массу черной массы ЧМ, например, на величину от 0,05 до 0,15 раз.

Во время выщелачивания С, 305 производят мониторинг pH. После стабилизации значения pH реакцию прекращают. После проведения выщелачивания С, 305 раствор 14' от выщелачивания может быть принудительно охлажден, например, до 50°C, если это, например, необходимо для следующего этапа. Это может быть выполнено, например, с помощью охлаждающей рубашки, встроенной в реактор 62. Тепловая энергия, получаемая при охлаждении 46, также может быть использована.

По завершении выщелачивания С почти все металлы, содержащиеся в щелочной черной массе ЧМ, переходят в раствор 14 под действием кислот, применяемых при выщелачивании С. Следует хорошо понимать, что процент растворения различных металлов, присутствующих в щелочной черной массе может быть различным; например, в результате выщелачивания С в раствор может перейти 85% одного металла и 95% другого металла.

Согласно другому примеру осуществления выщелачивание С, 305 также может быть выполнено таким образом, что в первом этапе в качестве выщелачивающего агента применяют только серную кислоту 12. Благодаря этому раствор 17' обогащается цинком, поскольку большее количество марганца остается в твердом виде. После проведения первого этапа выщелачивания выполняют разделение жидкость-твердое, и затем твердый остаток может быть вновь подвергнут выщелачиванию, но уже комбинацией серной кислоты 12 и лимонной кислоты 13. Благодаря этому раствор 17" от выщелачивания второго этапа выщелачивания представляет собой раствор, обогащенный марганцем. Этот пример осуществления не зависит, например, от предварительной обработки А, такой как, например, тепловая обработка 101.1, а также от осуществления способа D очистки.

Согласно одному из примеров осуществления при проведении одноэтапного выщелачивания С, 305,

рассмотренного выше, приблизительно от 10 до 30% необходимого общего количества воды сначала может быть направлено в реактор 62, после чего образованная суспензия может быть подвергнута перемешиванию в течение некоторого периода времени, например от 20 до 60 мин. Другими словами, такая "промывка" может быть выполнена на начальном этапе способа выщелачивания, например, в первой его половине. После этого суспензию на некоторое время оставляют без перемешивания для того, чтобы осели твердые вещества, и некоторая часть воды, находящейся в реакторе 62 (например, от 20 до 50% воды), может быть слита. После этого удаленную воду отфильтровывают и обрабатывают серной кислотой 12, если в этом имеется необходимость. Наконец, реактор 62 заполняют свежей водой 94 таким образом, чтобы общее количество воды в реакторе 62 достигло исходного значения. Благодаря этому содержание калия в растворе 14 снижается, в том числе при выщелачивании С, 305, и образуется новый обогащенный калием продукт 24. Кроме того, это также повышает относительное содержание цинка и марганца в растворе 14. Слишком высокое содержание калия может создавать проблемы, поскольку он с большей легкостью образует кристаллы с цинком. Однако этап выщелачивания также может быть выполнен без этапа удаления калия и воды.

После проведения выщелачивания 305, (С), а также охлаждения, на этапе 306 рН раствора 14 от выщелачивания, т.е. рН смеси выщелоченной черной массы и одной или более кислот 12, 13, содержащих выщелоченные вещества, может быть отрегулирован (т.е. раствор может быть нейтрализован). Нейтрализацию выполняют добавлением нейтрализующего химического вещества непосредственно в массу раствора 14'. Для этого могут быть применены сильные основания (например, NaOH); однако нейтрализация может быть выполнена и другими средствами (например, добавлением твердого ZnO). Если применяют сильные основания, то они также осаждают все растворенное железо в виде гидроксида железа, который извлекают из раствора посредством удаления из раствора остаточных масс. Нейтрализация также может быть проведена для осветления жидкости после удаления остаточной массы, но поскольку твердые гидроксиды сложно отфильтровать из-за слишком мелкого размера их зерен, нейтрализацию предпочтительно проводят до удаления остаточной массы.

В зависимости от способа проведения выщелачивания С этап 306 нейтрализации может быть необязательным. На этапе 306 регулирования рН раствора 14' от выщелачивания рН раствора доводят до величины, составляющей от 2 до 4, в частности рН может составлять от 3,0 до 3,3. Величина рН зависит от выбора продукта для обработки. Согласно одному из примеров осуществления для регулирования рН может быть применен, например, NaOH или KOH. Обычно для регулирования рН применяют NaOH или KOH. Чтобы как Zn, так и Mn оставались в растворе, рН не должен быть слишком высоким, поскольку эти металлы могут начать выпадать из раствора. Однако в некоторых случаях эта обычно вредная тенденция может быть использована для иного применения. В этом случае намеренно создают высокий рН, такой как, например, рН от 7 до 8, после чего цинк начинает осаждаться в виде гидроксида, в результате чего остается раствор, обогащенный марганцем, который может быть коммерчески предоставлен некоторым заказчиком как таковой.

Кроме того, если в растворе 14' желательно оставить некоторое количество железа и/или желательно снизить его рН, то в зависимости от желания заказчика также можно смягчить нейтрализацию. После нейтрализации в реактор 62 вновь нагнетают атмосферу азота, после чего из раствора 14' удаляют остаточную массу, включающую железосодержащий остаток. Другими словами, до проведения операции 48, 104, 207, 309 цементации на этапе 306 производят регулирование рН раствора 14' от выщелачивания посредством добавления твердых веществ 16, 70, которые после проведения этапа 306 регулирования рН отделяют в одном или более этапах 307, 308 от раствора 14' от выщелачивания до проведения операции 48, 104, 207, 309 цементации.

После выполнения этапа 306 нейтрализации выполняют этапы 307 и 308 разделения и фильтрования. При выполнении этих этапов из раствора 14' от выщелачивания извлекают остаточную массу 16, 70. Раствор 14' от выщелачивания отделяют от твердых нерастворимых веществ на этапе 307. В этом этапе от раствора 14' от выщелачивания отделяют твердый остаток 70. Согласно одному из примеров осуществления это может быть выполнено с помощью декантерной центрифуги 63 промышленного размера, в которой отделяют нерастворимый материал 70, или другого устройства, подходящего для удаления твердых веществ. Количество нерастворимого материала 70 может приблизительно составлять от 10 до 25 мас.% от массы предварительно обработанной щелочной черной массы 56, которую подавали в резервуар 62 для выщелачивания. Одним из примеров сепаратора является декантатор 63, поставляемый Alfa Laval под наименованием P2-305. На этапе 307 разделения из раствора 14' в основном удаляют углеродсодержащие вещества и другие возможные нерастворимые материалы 70. Материал 70 (в основном органический углерод и графит из батарей), остающийся после восстановительного выщелачивания С может быть применен для выработки энергии, например, при сжигании.

Отделенный на этапе 307 раствор 14' из декантерной центрифуги 63 пропускают через сепарационный фильтр (не показан) для отделения самых легких и мелких твердых частиц и веществ 70, 16 (в основном углерод) от кислотной жидкости. Это фильтрование выполняют на этапе 308. После удаления твердого вещества 70, 16 раствор 14 может быть направлен в резервуары для хранения. Операция разделения-фильтрования может быть выполнена полностью в течение одного этапа, т.е. без отдельного про-

ведения подэтапов 307, 308 разделения и фильтрования.

Нерастворимый материал 70, полученный на этапе 307 (например, из декантатора 63), и/или также твердые частицы, полученные на этапе 308 (отделение углерода), могут быть промыты на этапе 308' горячей водой. Это позволяет отделять содержащиеся в растворе 14 от выщелачивания металлы, присоединенные к углероду, находящемуся в отделенных твердых осадках 70, 16, от твердых веществ, в результате чего металлы переходят в жидкую фазу, в данном случае - в промывные воды. В результате масса осадков снижается на величину, составляющую приблизительно от 50 до 70%. Кроме того, вода, применяемая для промывки на этапе 308', отделенная от промытых твердых веществ, затем может быть возвращена в способ, где ее применяют для выщелачивания следующей партии выщелачивания наряду с водопроводной водой. Это обеспечивает более высокий выход. Другими словами, до проведения операции 48, 104, 207, 309 цементации твердые вещества 16, 70, отделенные от раствора 14' от выщелачивания, промывают 308' водой, которая представляет собой промывную воду, поданную рециклом на этап С, 103, 206, 305 выщелачивания. Твердый остаток может быть применен для выработки энергии, например, посредством сжигания.

Фильтрат, т.е. отделенный и профильтрованный раствор 14 от выщелачивания, т.е. жидкий остаток раствора 14' от выщелачивания, полученный на этапе 308 фильтрования, затем может быть направлен непосредственно в реактор 64 для очистки D или в резервуар для хранения, после чего из раствора 14 от выщелачивания может быть отобран образец. После проведения этапа 308 фильтрования pH раствора 14 может составлять от pH 0,5 до pH 1,2. Образец анализируют для определения в растворе 14 от выщелачивания количества различных металлов и их количества, которое необходимо удалить.

На этапе 309 очистки жидкость, т.е. раствор 14 от выщелачивания щелочной черной массы направляют в очистной реактор 64 (фиг. 5). Объем реактора 64 может составлять, например, 3 м³. Далее следует рассмотреть фиг. 5, на которой представлен другой пример основного принципа способа и системы согласно изобретению в виде упрощенной блок-схемы способа, включающей пример осуществления этапа 309, (D) очистки. Этот пример осуществления включает два необязательных этапа 69.1, 69.2 предварительного просеивания, между которыми выполняют магнитное разделение 65.1 или другую соответствующую механическую обработку, такую как способ, основанный на гравитации, позволяющий уменьшить количество железа и соответствующего магнитного материала в черной массе ЧМ'. Вместо или наряду с первым магнитным разделением 65.1 непосредственно до выщелачивания между операциями 69.1, 69.2 просеивания может быть проведено магнитное разделение 65.2, т.е. оно может быть проведено между конечным этапом 69.2 просеивания и помещением в резервуар 62 для выщелачивания. Может быть проведен один или более этапов предварительного просеивания, или в альтернативном случае этап (этапы) 65.1, 65.2 предварительного просеивания и/или магнитного разделения могут вовсе отсутствовать. Например, первое предварительное просеивание 69.1 выполняют с помощью сита с ячейками величиной от 2,8 до 6 мм, а второе предварительное просеивание 69.2 выполняют с помощью сита с ячейками величиной от 0,5 до 2,8 мм. В этом случае к резервуару 62 для выщелачивания присоединена подача регулятора 72 pH, такого как, например, NaOH или другое подходящее вещество.

Этап 309, (D) очистки согласно изобретению следует рассматривать как способ обработки раствора 14 от выщелачивания, который может быть выполнен независимо и отдельно от других этапов способа. Раствор 14 от выщелачивания, обрабатываемый в способе, получают при выщелачивании черной массы отработавших щелочных батарей. Раствор 14 от выщелачивания включает один или более металлов, таких как, например, по меньшей мере, цинк, марганец, а также тяжелые металлы, растворенные с образованием кислотного раствора. При обработке из раствора 14 от выщелачивания проведением операции цементации 48, 104, 207, 309 удаляют 309, (D) один или более элементов 49. Другими словами, раствор 14 от выщелачивания очищают от элементов 49 проведением операции 48 цементации, включающей удаление из раствора 14 от выщелачивания веществ 33 -37, 71, содержащих тяжелые металлы. Независимо от сортировки собранных для повторного применения отработавших батарей щелочная черная масса ЧМ всегда содержит тяжелые металлы, поступающие с батареями, отличающимися от щелочных батарей. Этими тяжелыми металлами могут быть медь, кадмий, свинец, кобальт, ртуть и никель, которые также могут быть поступать из самих щелочных батарей. Таким образом, щелочная черная масса ЧМ обычно поступает из пунктов объединенного сбора отработавших батарей. В этом виде повторного применения батареи собирают в пунктах повторного применения, в которых батареи всех типов складывают в общий ящик, независимо от их типа.

При проведении цементации в качестве агента цементации 47 применяют по меньшей мере один неблагородный металл 58 в металлической форме. Одним из примеров такого металла является цинк. Другим примером может служить железо или марганец, в частности, в том случае, когда в качестве конечного продукта требуется обогащенный марганцем раствор 17".

Кроме по меньшей мере одного неблагородного металла 58 в металлической форме, такого как цинк 32, в операции 48, 104, 207, 309 цементации способом 309, (D) очистки также применяют один или более дополнительных агентов 27 цементации. Их применяют для получения из раствора 14 от выщелачивания продукта 17, содержащего раствор, включающий, по меньшей мере, сульфат марганца и цинка, который подходит в качестве источника питательных микроэлементов для удобрений или как таковой

для стимуляции роста и здоровья растений. Этот агент, т.е. дополнительный агент (агенты) 27 цементации, улучшает способ 309, (D) очистки, т.е. операцию 48 цементации, и, в частности, значительно его ускоряет по сравнению, например, с цементацией, выполняемой с применением только цинка 32 или другого неблагородного металла 58 в металлической форме в качестве агента 47 цементации.

Таким образом, раствор 14 от выщелачивания, подлежащий обработке, представляет собой полиметаллический раствор. В рассматриваемом примере осуществления полиметаллический раствор включает один или более металлов, выбранных из группы, которая включает цинк, марганец и калий. Кроме того, полиметаллический раствор включает один или более тяжелых металлов, выбранных из группы, которая включает никель и медь. Элементы 49, подлежащие удалению из раствора 14 от выщелачивания, включают или представляют собой один или более тяжелых металлов, присутствующих в полиметаллическом растворе, например, в виде соединений. В случае полиметаллического раствора дополнительный агент (агенты) 27 цементации улучшает и, в частности, ускоряет удаление выбранных элементов 49.

Один или более дополнительных агентов 27 цементации включают один или более элементов, включающих тяжелые металлы. В частности, согласно одному из примеров осуществления, один или более дополнительных агентов 27 цементации включают один или более тяжелых металлов, выбранных из группы, которая включает медь и свинец. Согласно одному из конкретных примеров осуществления, один или более дополнительных агентов 27 цементации находятся в одной или более формах, выбранных из группы, которая включает сульфат и нитрат. Это подходящая форма, учитывая конечное применение продукта (продуктов) 17, 17', 17" (т.е. для обработки растений). В этом случае некоторыми примерами дополнительных агентов 27 цементации являются сульфат 38 меди и нитрат 39 свинца. Таким образом, согласно одному из примеров осуществления, по меньшей мере, некоторые из одного или более дополнительных агентов 27 цементации могут также включать тяжелый металл (например, медь), который следует удалить из раствора 14 от выщелачивания, подлежащего обработке. На этапе пилотных испытаний было показано, что эти агенты, например, содержащие тяжелые металлы, ускоряют или даже делают возможной операцию цементации элементов 49, которые удаляют из раствора 14 от выщелачивания, по сравнению с применением в качестве агента цементации 47 только цинка 32 или другого неблагородного металла 58 в металлической форме. Цементация основана на использовании принципа ряда напряжений металлов (или электрохимического ряда напряжений), согласно которому между веществами определенным образом происходят реакции окисления-восстановления (перенос электронов), приводящие к цементации элементов в соответствии с их электрохимическим потенциалом. Синонимом цементации может быть, например, осаждение.

Свинец добавляют в виде нитрата 39 свинца, который находится в жидкой форме. Он реагирует с сульфатом матричного раствора 14, образуя твердый сульфат свинца, который образует частицы чрезвычайно малого размера, что позволяет им лучше реагировать при проведении операции цементации. Нитрат-ион, высвобождаемый в реакции, имеет практическое применение, поскольку нитраты успешно включают в продукты-удобрения и, таким образом, его присутствие не является проблемой.

Цинк 32, применяемый в качестве агента 47 цементации, или другой неблагородный металл 58 в металлической форме может быть предоставлен в виде порошка или пыли. Дополнительные агенты 27 цементации могут быть предоставлены, например, в виде твердых веществ и/или растворов. Сульфат 38 меди, например, может быть предоставлен в твердой форме. Если основным элементом, который необходимо удалить из раствора 14 от выщелачивания, является, например, никель 33, то на этом основании могут быть определены количества сульфата 38 меди, нитрата 39 свинца и порошка 32 цинка подходящей крупности. Таким образом, крупность частиц порошка цинка также может быть с успехом определена в зависимости от вида тяжелого металла, который необходимо удалить из раствора 14 от выщелачивания, подлежащего обработке.

Общие количества сульфата 38 меди и нитрата 39 свинца могут в 2-8 раз превышать количество никеля, присутствующего в растворе 14 от выщелачивания, подлежащем обработке. Таким образом, количества двух химических агентов 38 и 39 вычисляют в соответствии с количеством никеля, присутствующего в растворе 14 от выщелачивания, таким образом, чтобы общее количество указанных добавляемых металлов, представляющих собой агенты цементации, в 2-8 раз превышало количество никеля. В способе согласно изобретению количество веществ, содержащих никель, может быть изменено уже на этапе В предварительной обработки. Предварительная обработка В щелочной черной массы ЧМ может включать удаление железа 102 или соответствующего магнитного материала из щелочной черной массы ЧМ, подвергаемой выщелачиванию, с целью снижения количества веществ, содержащих элементы 33, удаляемые из раствора 14 от выщелачивания в операции 48 цементации. Одним из этих металлов является никель, поскольку никель обычно закреплен на никелированных фрагментах стали, которая ферромагнитна, и, таким образом, его можно удалить с помощью этапа В магнитной предварительной обработки. Также может быть снижено количество кадмия, поскольку некоторое его количество может быть закреплено на фрагментах никеля, поступающих из Ni-Cd батарей.

При необходимости в операции 48, 104, 207, 309 цементации могут быть применены некоторые дополнительные добавки (одна или более), а также дополнительные агенты 27 цементации. Они могут представлять собой, например, тартрат калия-сурьмы. Количество цинка 32, применяемого в качестве

агента 47 цементации, по меньшей мере в 3 раза превышает количество всех тяжелых металлов, присутствующих в растворе 14 от выщелачивания, подлежащем обработке, а также в одном или более дополнительных агентах 27 цементации. Таким образом, количество цинка 32 вычисляют, исходя из суммарного количества всех металлов (включая Ni) таким образом, чтобы количество цинка 32 по меньшей мере в 3 раза или более превышало эту сумму.

Согласно одному из примеров осуществления количество цинка 32 может составлять, например, от 40 до 70%, в частности от 45 до 60 мас.% и количество агентов 38, 39 цементации, содержащих тяжелые металлы, может составлять, например, от 30 до 60 мас.% от общего количества агентов 47, применяемых в операции 48 цементации. В частности, количество сульфата 38 меди может составлять, например, от 20 до 40 мас.%, а количество нитрата 39 свинца может составлять, например, от 5 до 25%, в частности от 10 до 25 мас.% от общего количества агентов 47, применяемых в операции 48 цементации. В этом случае количество сульфата 38 меди может составлять, например, от 60 до 85 мас.%, а количество нитрата 39 свинца может составлять, например, от 15 до 40 мас.% от общего количества дополнительных агентов 27 цементации, применяемых в операции 48 цементации.

До добавления химических агентов 32, 38, 39 цементации скорость перемешивания в реакторе 64 устанавливают на требуемом уровне (в зависимости от применяемого оборудования). Другими словами, в операции 48 цементации раствор 14 от выщелачивания перемешивают, и скорость перемешивания раствора 14 от выщелачивания, подвергаемого цементации, устанавливают в зависимости от типа элементов 33-37, 71, которые удаляют в операции 48 цементации из раствора 14, подвергаемого цементации. Кроме того, температуру обработки раствора 14 от выщелачивания в операции 48, 104, 207, 309 цементации устанавливают в диапазоне от 20 до 95°C. В частности, температурные диапазоны проведения операции 48, 104, 207, 309 цементации могут составлять, например, от 50 до 85°C, от 60 до 80°C, от 65 до 75°C или от 50 до 75°C. В одном из примеров специфический температурный диапазон может составлять от 70 до 75°C. Было отмечено, что кадмий также может быть удален в этом температурном диапазоне. Температуру можно регулировать, например, с помощью встроенной нагревательной системы, расположенной в рубашке реактора 64, или с помощью другого устройства, если в нем имеется необходимость (не показано). Если раствор 14 от выщелачивания подают непосредственно в операцию 48, 104, 207, 309 цементации из этапа С выщелачивания, то нагревание очищаемого раствора 14 от выщелачивания можно не выполнять. Выбирают температуру, при которой из раствора 14 от выщелачивания удаляют определенные металлы в определенном количестве. После этого скорость перемешивания в реакторе 64 устанавливают на требуемом уровне в соответствии с тем, какая скорость является наиболее оптимальной для удаления элемента 33-37, 71.

С помощью устройств 23 для добавления, соединенных с реактором 64, в раствор 14 добавляют сульфат 38 меди и нитрат 39 свинца. Сначала может быть добавлен твердый сульфат 38 меди, а затем находящийся в жидкой форме нитрат 39 свинца. После этого в реактор вновь нагнетают атмосферу азота 44, аналогично тому, как это было выполнено при проведении этапов С, 206, 305 растворения, после чего в реактор 64 добавляют порошок цинка требуемой крупности. Как было указано выше, количество порошка цинка зависит от того, какие элементы требуется удалить из раствора 14 от выщелачивания. Операция 48, 104, 207, 309 цементации может быть выполнена в виде одного технологического этапа. Другими словами, для удаления целевых веществ из очищаемого раствора 15 от выщелачивания не требуется множества этапов. Это также значительно упрощает осуществление способа очистки.

Очистку раствора 14 от выщелачивания от тяжелых металлов начинают непосредственно после добавления порошка 32 цинка, после чего pH повышается до величины чуть менее 5. Величину pH не нужно регулировать: она изменяется самопроизвольно при протекании реакции. Однако, если по какой-либо причине во время очистки необходимо понизить pH, в раствор для осуществления необходимых изменений может быть добавлена серная кислота. Реакцию проводят до тех пор, пока анализы не подтвердят удаление, т.е. цементацию из раствора 14 от выщелачивания целевого металла (металлов) в твердую фазу, после чего твердые вещества отфильтровывают от очищенной жидкости 15. Твердые вещества 49 включают соединения 33 никеля (Ni), соединения 34 меди (Cu), соединения 35 кадмия (Cd), соединения 36 свинца (Pb), соединения 37 кобальт (Co) и соединения 71 ртути (Hg). Следует отметить, что никель также может быть удален цементацией в том же способе цементации, с другими тяжелыми металлами. Таким образом, для эффективного удаления никеля не обязательно требуются другие способы, такие как комплексообразование, достаточно одной лишь цементации. Это упрощает работу. Постоянный мониторинг также позволяет избежать слишком длительного протекания реакции, которое может приводить к повторному растворению нежелательных металлов 33-37, 71. Продолжительность обработки в операции 48, 104, 207, 309 цементации может составлять от 20 мин до 2 ч, в частности, например, от 30 мин до 1 ч. Цементация может продолжаться еще на этапе 311, 66 разделения твердых веществ. При необходимости, очистка может быть выполнена в виде нескольких различных этапов, в зависимости от того, какие свойства должен иметь очищенный раствор 15.

После выполнения этапа 309 цементации выполняют этап 310 разделения, например, с помощью фильтр-пресса 66. На этапе 310 разделения твердые вещества 49, включающие тяжелые металлы 33-37,

71, отделяют от содержащего цинк и марганец сульфатного раствора 15', получаемого в операции 48 цементации.

На основании анализа образца, отобранного из очищенного раствора 15 от выщелачивания из резервуара 67 (этап 311), в соответствии с требованиями заказчика в составе раствора регулируют, если это приемлемо, концентрацию Mn и Zn (содержания металлов и другие требуемые свойства) посредством добавления вычисленных количеств сульфата марганца и сульфата цинка так, чтобы концентрации металлов внутри резервуаров 67 для хранения, расположенных на участках вблизи реактора 64, достигли требуемого уровня. В соответствии с требованиями заказчика в раствор также могут быть добавлены другие элементы/добавки. Кроме того, при необходимости определяют и регулируют pH очищенного раствора 15 (этап 311). Чистоту раствора 15 анализируют и при необходимости возвращают его на доочистку. После установления концентраций раствора 15 его отправляют в контейнеры IBC (от. англ. "intermediate bulk container", т.е. контейнер средней грузоподъемности) или более крупный резервуар 68 для хранения, находящийся снаружи, например, для ожидания упаковки или отправки дистрибьютеру для бутилирования или отправки заказчику.

В результате регулирования pH из раствора 14 от выщелачивания может быть получен один или более продуктов 17. Это может быть выполнено на этапе E, 105 дополнительной обработки, представленном на фиг. 1, который может включать операцию 311, например, представленную на фиг. 3. Таким продуктом является раствор 17, 17', 17'', содержащий сульфаты марганца и цинка. Согласно одному из примеров осуществления конечный продукт может быть применен в жидком виде. Это также упрощает осуществление способа, поскольку позволяет избежать применения этапов осаждения, а также необходимых для этого химических веществ при получении конечного продукта 17 согласно настоящему изобретению. Растворы 17, 17', 17'' подходят в качестве источников питательных микроэлементов для удобрений или, например, как таковые для стимуляции роста и здоровья растений. Специалистам должно быть понятно, что употребляемый в настоящем контексте термин "продукт" также может означать сырье для определенного конечного продукта, подходящего для определенных целей, в виде, например, удобрения. Сульфатный продукт также может быть превращен, например, в хелатированный продукт.

На фиг. 4 представлен основной принцип способа и системы согласно изобретению в виде упрощенной блок-схемы способа. Компоненты/функции системы представлены в последовательном порядке.

А, В). Предварительная обработка: подача щелочной черной массы ЧМ, подача воздуха 92, опосредованно нагреваемая роторная печь для обжига или конвейерная люлочная печь 20, циклон 52 для удаления газов из подвергнутой тепловой обработке щелочной черной массы 56, скруббер 53 для газа (или соответствующее устройство обработки дымовых газов с подходящей очисткой), охлаждающий транспортер 54 с охлаждаемыми водой впускным отверстием и выпускным отверстием 55.1, 55.2, хранение 21 предварительно обработанной щелочной черной массы 56, просеивание 57.1, 57.2 предварительно обработанной щелочной черной массы 56 с выпускными отверстиями для пропускаемой (мелкой) и удерживаемой (крупнодисперсной) щелочной черной массы 56.1, 56.2, циклон 93' и дробилка 75, устанавливаемые между операциями 57.1, 57.2 просеивания.

С). Выщелачивание: хранение 59 предварительно обработанной щелочной черной массы 56, питающий бункер 60, транспортер 18, впускное отверстие 61 для воды 94 с лимонной кислотой 13 и резервуары 62 для выщелачивания, снабженные мешалкой.

Разделение и фильтрование, т.е. предварительная обработка раствора 14' от выщелачивания до удаления из раствора 14 от выщелачивания одного или более элементов: разделение (этап 307; фиг. 3): декантаторный сепаратор 63 (с переливом под действием силы тяжести), фильтрование (этап 308). В общем случае вместо декантаторного сепаратора 63 также можно говорить о разделении твердое-жидкость.

Нейтрализованный, т.е. осветленный раствор, содержащий марганец и цинк ($MnSO_4$ и $ZnSO_4$), после регулирования pH, может храниться в жидкой форме. Согласно одному из примеров осуществления гидроксиды металлов необязательно могут быть осаждены из раствора при повышении pH или осаждены кристаллизацией в виде сульфатов металлов при испарении в вакууме при нагревании. Твердые продукты, гидроксиды и/или сульфаты, затем могут быть упакованы в полимерные мешки. В жидкой смеси содержание марганца может составлять от 100 до 60 г/л, и содержание цинка может составлять от 100 до 50 г/л. Кроме того, pH раствора может быть необязательно повышен, и в этом случае Zn и Mn осаждаются в ОН-форме.

Сульфатный раствор 17, 17', 17'', содержащий марганец и цинк, применяют как источник питательных микроэлементов для удобрений или как таковой для стимуляции роста и здоровья растений. Количество цинка в очищенном растворе 15 от выщелачивания может составлять, например, от 50 до 100 г/л, в частности от 60 до 90 г/л. Раствор 17, 17', 17'' может быть смешан со средством для защиты растений и, например, распределен по полю. Благодаря этому фермер может избежать дополнительной работы. Подходящее для сельского хозяйства количество раствора 17, 17', 17'' может составлять, например, от 2 до 5 л на гектар.

На фиг. 6а представлена сравнительная таблица результатов испытаний продуктов, полученных способом согласно изобретению и способом согласно предшествующему уровню техники в случае удаления никеля. В таблице представлен временной ряд испытания. В испытании 1 кроме цинка 32, приме-

няемого в качестве агента 47 цементации, в качестве дополнительных агентов 27 цементации также применяли медь, кадмий (CdSO_4) и свинец. В испытании 2 в качестве агента 47 цементации применяли только цинк 32. В том случае, если в испытуемых растворах присутствовал никель, наблюдали, что способ согласно изобретению имеет высокую эффективность и скорость, т.е. с помощью этого способа никель удаляется быстрее, чем при цементации, выполняемой с применением одного только цинка 32 в качестве агента 47 цементации. Если продолжительность реакции в испытании 2 удвоить, она практически не протекает в отсутствие дополнительных агентов 27 цементации. На фиг. 6b представлено другое испытание. В нем из дополнительных агентов 27 цементации исключен кадмий (CdSO_4). Однако несмотря на это, цель изобретения может быть достигнута, т.е. меди (в виде сульфата меди) и свинца (в виде нитрата свинца) достаточно для достижения требуемого эффекта очистки раствора от выщелачивания, который должен быть очищен от тяжелых металлов 49.

Другими словами, очистка D раствора 14 от выщелачивания щелочной черной массы, т.е. цементация 104 может быть осуществлена в виде самостоятельного независимого способа, не связанного с выщелачиванием С или с дополнительной обработкой Е очищенного раствора 15 от выщелачивания отработавшей щелочной черной массы 56. Другими словами, между выщелачиванием С предварительной обработанной щелочной черной массы 56 и очисткой D раствора 14 от выщелачивания предварительно обработанной щелочной черной массы 56, а также между очисткой D и дополнительной обработкой Е очищенного раствора 15 от выщелачивания может быть установлен перерыв, т.е. эти этапы не обязательно должны быть проведены в виде непрерывного поэтапного способа, выполняемого на одном участке. Это также означает, что очистка D раствора 14 от выщелачивания может быть выполнена на участке, отличном от участка выполнения выщелачивания С, и дополнительная обработка Е может быть выполнена после очистки D, а также может присутствовать, например, транспортировка очищенного раствора 15 от выщелачивания из участка очистки в участок дополнительной обработки и из участка выщелачивания в участок очистки.

Пример системы для обработки, например, щелочной черной массы ЧМ отработавших щелочных батарей представлен на фиг. 5. Система включает возможные средства предварительной обработки щелочной черной массы ЧМ для предварительной обработки щелочной черной массы ЧМ на этапе В предварительной обработки, средства 62 выщелачивания для выщелачивания предварительно обработанной щелочной черной массы 56 одним или более кислотными растворами 12, 13, 25, 26, в результате чего получают раствор 14 от выщелачивания на этапе С выщелачивания, средства 48 цементации (реактор 64) для удаления одного или более тяжелых металлов 33-37, 71 из раствора 14 выщелоченной щелочной черной массы 56 с применением одного или более агентов 47 цементации, в результате чего получают очищенный раствор 15 от выщелачивания в способе D очистки, и средства 66, 67 возможной дополнительной обработки для получения одного или более продуктов 17 из очищенного раствора 15 от выщелачивания на этапе Е возможной дополнительной обработки. Средства необязательной предварительной обработки могут включать одно или более средств 75 дробления, одно или более средств 57.1, 57.2, 69.1, 69.2, 65.1, 65.2 для просеивания и/или магнитного разделения и устройств 51 для тепловой обработки или средства промывки щелочной черной массы ЧМ, рассмотренные выше в настоящем описании и применяемые в необязательном этапе А предварительной обработки до просеивания 57.1, 57.2 и магнитного разделения 65.1, 65.2.

Воплощение системы выщелачивания, а также удаления тяжелых металлов 33-37, 71 из раствора 14 от выщелачивания проведением 48 цементации может включать подходящие резервуары и/или реакторы 62, 64, насосы и трубопроводы, расположенные между резервуарами и/или реакторами 62, 64, размещенными в соответствии с принципом, представленным на фиг. 1, 4 и 5. Различные этапы способа А-Е могут регулироваться средствами 11 управления (фиг. 5).

Предметом изобретения также является продукт 17, 17', 17'', сульфатный раствор, содержащий марганец и цинк, который подходит в качестве источника питательных микроэлементов для удобрений или для применения как такового для стимуляции роста и здоровья растений и который получают любыми из способов, рассмотренных выше. Как таковой продукт 17, 17', 17'' может быть применен, например, совместно со средством защиты растений и/или разбавлен водой.

Подлежащий обработке раствор 14 от выщелачивания щелочной черной массы представляет собой полиметаллический раствор. Полиметаллический раствор включает один или более металлов, из которых один или более металлов должен оставаться в растворе 15 после операции 48 цементации. Кроме того, полиметаллический раствор также включает один или более тяжелых металлов, таких как, например, никель и медь. Элементы 49, подлежащие удалению из раствора 14, включают или представляют собой один или более тяжелых металлов, присутствующих в полиметаллическом растворе. В случае полиметаллического раствора применение дополнительного агента (агентов) 27 цементации 38, 39 улучшает удаление выбранных элементов 49.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки раствора от выщелачивания черной массы отработавших щелочных батарей, в котором раствор (14) от выщелачивания включает металлы, растворенные с образованием кислотного раствора, где в способе один или более элементов (49) удаляют (D) из раствора (14) от выщелачивания проведением операции цементации (48, 104, 207, 309) с применением в качестве агента (47) цементации по меньшей мере одного неблагородного металла (58) в металлической форме, отличающийся тем, что кроме по меньшей мере одного неблагородного металла (58) в металлической форме в операции цементации (48, 104, 207, 309) применяют один или более дополнительных агентов (27) цементации из группы как сульфатов, так и нитратов тяжелых металлов, включающих медь в виде сульфата (38) меди и свинец в виде нитрата (39) свинца, для переработки раствора (14) от выщелачивания в продукт (17, 17', 17''), состоящий, по меньшей мере, из сульфатного раствора, содержащего марганец и цинк, который подходит в качестве источника питательных микроэлементов для удобрений или как таковой для стимуляции роста и здоровья растений.

2. Способ по п.1, в котором подлежащий обработке раствор (14) от выщелачивания представляет собой полиметаллический раствор, включающий

один или более металлов, выбранных из группы, которая включает цинк, марганец и калий,

один или более тяжелых металлов, выбранных из группы, которая включает никель и медь,

где элементы (49), удаляемые из раствора (14) от выщелачивания проведением операции цементации (48, 104, 207, 309), включают один или более тяжелых металлов (33, 34), включающих никель.

3. Способ по п.1, в котором один или более дополнительных агентов (27) цементации включают один или более элементов, включающих тяжелые металлы.

4. Способ по п.1, в котором общее количество сульфата (38) меди и нитрата (39) свинца составляет от 2 до 8 количеств никеля, присутствующего в обрабатываемом растворе (14) от выщелачивания.

5. Способ по п.1, в котором количество неблагородного металла (58) в металлической форме по меньшей мере в 3 раза превышает суммарное количество всех тяжелых металлов, присутствующих в обрабатываемом растворе (14) от выщелачивания и в одном или более дополнительных агентах (27) цементации.

6. Способ по п.1, в котором температура обработки в операции цементации (48, 104, 207, 309) составляет от 20 до 95°C и продолжительность обработки в операции цементации (48, 104, 207, 309) составляет от 20 мин до 2 ч.

7. Способ по п.1, в котором в операции цементации (48, 104, 207, 309) количество по меньшей мере одного неблагородного металла (58) в металлической форме составляет от 40 до 70 мас.%, а количество дополнительных агентов (27) цементации составляет от 30 до 60 мас.% от общего количества агентов (47), применяемых в операции цементации (48, 104, 207, 309).

8. Способ по п.1, в котором количество сульфата (38) меди составляет от 20 до 40 мас.%, а количество нитрата (39) свинца составляет от 5 до 25 мас.% от общего количества агентов (47), применяемых в операции цементации (48, 104, 207, 309).

9. Способ по п.1, в котором количество сульфата (38) меди составляет от 60 до 85 мас.%, а количество нитрата (39) свинца составляет от 15 до 40 мас.% от общего количества дополнительных агентов (27) цементации, применяемых в операции цементации (48, 104, 207, 309).

10. Способ по п.1, в котором операцию цементации (48, 104, 207, 309) выполняют в виде одноэтапного процесса.

11. Способ по п.1, в котором до проведения операции цементации (48, 104, 207, 309) производят регулирование (306) pH раствора (14') от выщелачивания, включающего твердые вещества (16, 70), которые после регулирования (306) отделяют (307, 308) от раствора (14') от выщелачивания до проведения операции цементации (48, 104, 207, 309) раствора (14) от выщелачивания.

12. Способ по п.1, в котором щелочная черная масса (ЧМ) поступает из пунктов объединенного сбора отработавших батарей различного типа.

13. Способ по п.1, в котором по меньшей мере один неблагородный металл (58) в металлической форме включает цинк (32) в качестве агента (47) цементации.

14. Способ обработки черной массы отработавших щелочных батарей, в котором щелочную черную массу (56) подвергают выщелачиванию (C, 103, 206, 305) в кислотном растворе (12, 13, 25, 26) для получения раствора (14) от выщелачивания,

раствор (14) от выщелачивания, включающий металлы, растворенные с образованием кислотного раствора, обрабатывают (D) для удаления одного или более тяжелых металлов (33-37, 71), проведением операции цементации (48, 104, 207, 309) с применением по меньшей мере одного неблагородного металла (58) в металлической форме в качестве агента (47) цементации,

отличающийся тем, что кроме по меньшей мере одного неблагородного металла (58) в металлической форме в операции цементации (48, 104, 207, 309) применяют один или более дополнительных агентов (27) цементации из группы как сульфатов, так и нитратов тяжелых металлов, включающих медь в

виде сульфата (38) меди и свинец в виде нитрата (39) свинца, для переработки раствора (14) от выщелачивания в продукт (17, 17', 17''), состоящий по меньшей мере из сульфатного раствора, содержащего марганец и цинк, который подходит в качестве источника питательных микроэлементов для удобрений или как таковой для стимуляции роста и здоровья растений.

15. Способ по п.14, в котором перед выщелачиванием (С, 103, 206, 305) щелочной черной массы (ЧМ) щелочную черную массу (ЧМ) подвергают предварительной обработке (А, В), включающей удаление фракции магнитного металла (102, 65.1, 65.2) из щелочной черной массы (ЧМ), подвергаемой выщелачиванию, для снижения количества элементов (33), удаляемых из раствора (14) от выщелачивания в операции (48) цементации.

16. Способ по п.14, в котором щелочную черную массу (56) подвергают выщелачиванию (С, 103, 206, 305) в одном этапе выщелачивания в присутствии по меньшей мере одной сильной выщелачивающей кислоты (25), включающей серную кислоту (12), по меньшей мере одного восстановителя (26) выщелачивания и воды (94).

17. Способ по п.14, в котором щелочную черную массу (56) подвергают выщелачиванию (С, 103, 206, 305) на двух этапах выщелачивания, на которых

на первом этапе щелочную черную массу (56) подвергают выщелачиванию в присутствии по меньшей мере одной сильной выщелачивающей кислоты (25), включающей серную кислоту (12), для получения обогащенного цинком продукта (17') выщелачивания,

на втором этапе твердые вещества, остающиеся после первого этапа, подвергают выщелачиванию в присутствии по меньшей мере одной сильной выщелачивающей кислоты (25), включающей серную кислоту (12), и по меньшей мере одного восстановителя (26) выщелачивания для получения обогащенного марганцем продукта (17'') выщелачивания.

18. Способ по п.14, в котором в начальный период выщелачивания (С, 103, 206, 305)

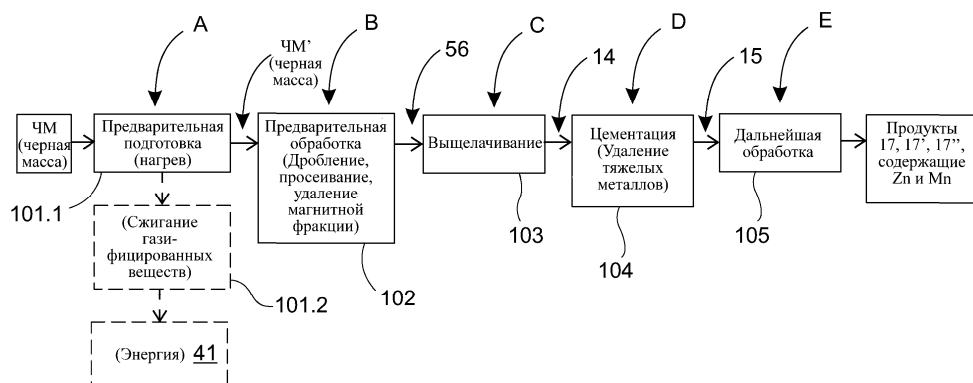
щелочную черную массу (56) подвергают выщелачиванию (С, 103, 206, 305) с применением лишь части расчетного общего количества воды, в результате чего получают раствор (24), содержащий калий, извлеченный из щелочной черной массы (56),

часть образованного раствора (24) отбирают из выщелачивания (С, 103, 206, 305) для снижения содержания калия в растворе (14) от выщелачивания и повышения содержания цинка и марганца в растворе (14) от выщелачивания и получения обогащенного калием побочного продукта из раствора (24), отобранного из выщелачивания (С, 103, 206, 305),

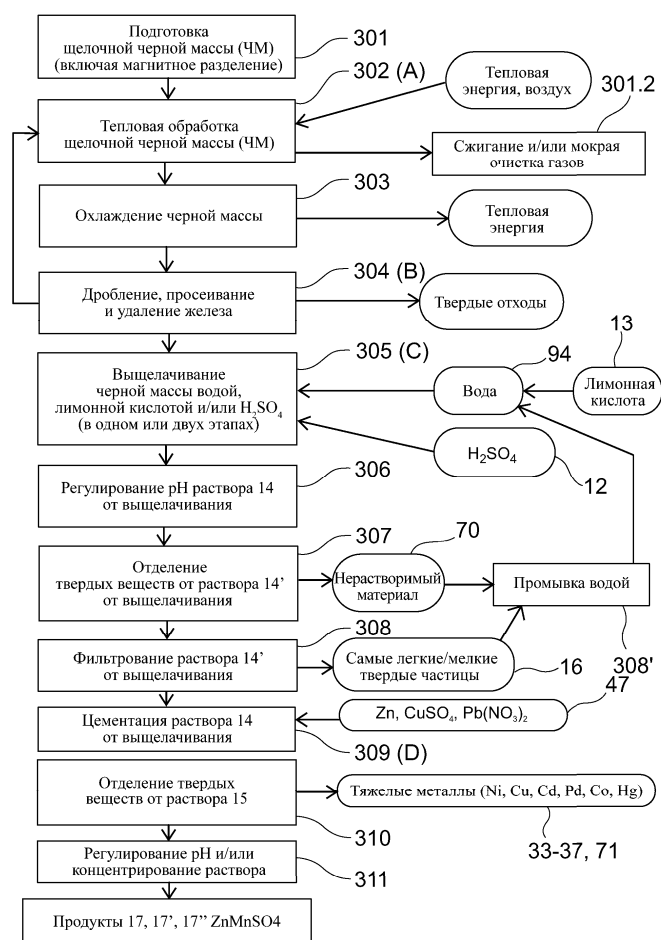
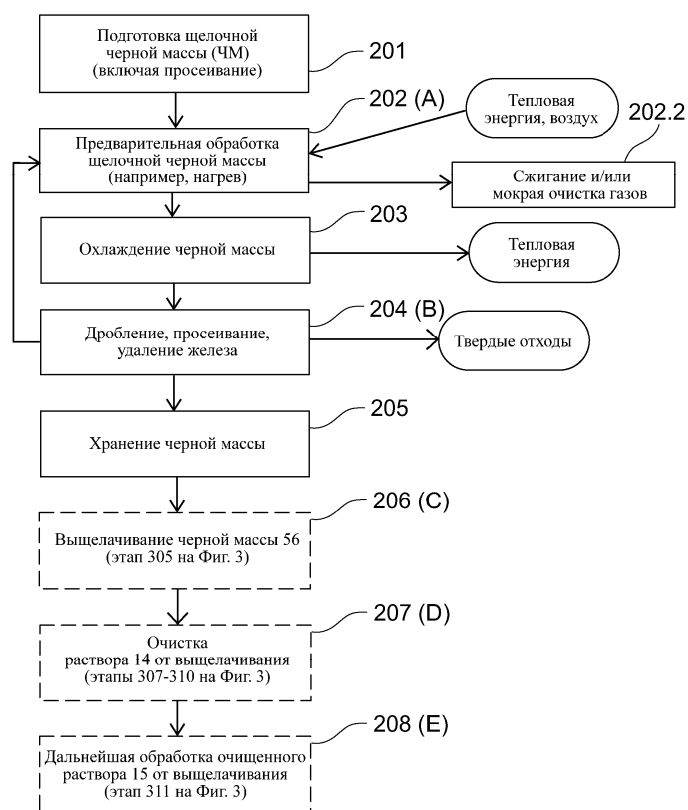
для завершения выщелачивания в выщелачивание добавляют расчетное общее количество воды.

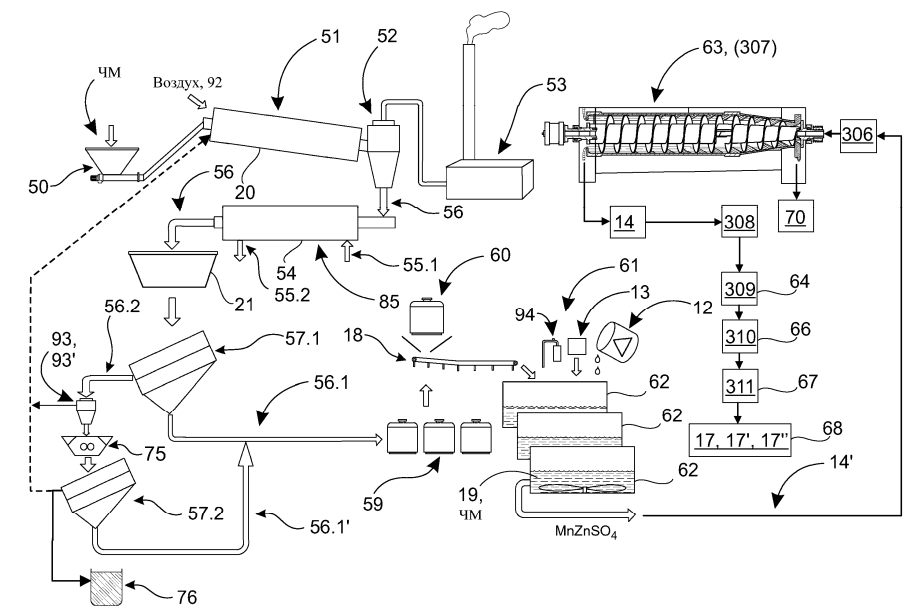
19. Способ по п.14, в котором средний размер частиц щелочной черной массы (ЧМ), направляемой на выщелачивание, составляет менее 3 мм.

20. Применение одного или более продуктов, полученных способами по любому из предшествующих пунктов, в качестве источника питательных микроэлементов для удобрений или как таковых для стимуляции роста и здоровья растений.

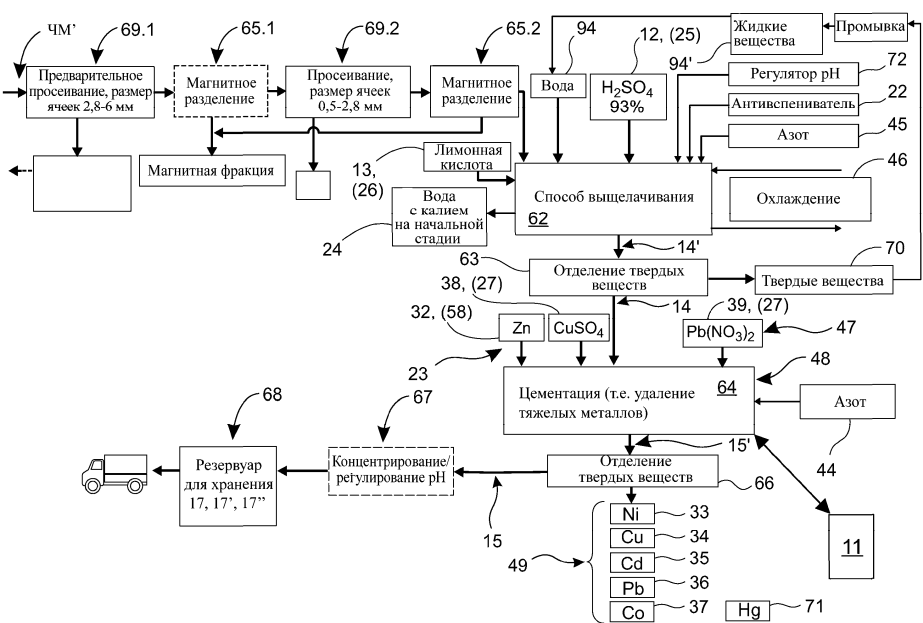


Фиг. 1





Фиг. 4



Фиг. 5

Испытание 1 Отношение металлов: от 10 до 20 Цинк: от 5 до 10 Дополнительные агенты цементации: Cu, Cd, Pb		Ni 231.604 (% удаления)
	ЦЕМ (цементация)	
	10-1 окончание 0 минут	0
	ЦЕМ (цементация) 10-1 окончание 100 минут	99
	ЦЕМ (цементация) 10-1 окончание (140 мин)	98
Испытание 2 Отношение металлов: 0 Количество цинка – как в Испытании 1 Без дополнительных агентов цементации (т.е. тяжелых металлов, ТМ)		Ni 231.604 (% удаления)
	ЦЕМ 10-1 без ТМ 0 мин	0
	ЦЕМ 10-1 без ТМ 100 мин	5
	ЦЕМ 10-1 без ТМ 200 мин	16

Фиг. 6а

Испытание 1 Отношение металлов: 8 Цинк: 5 Дополнительные агенты цементации: Cu, Pb		Ni 227.022 (% удаления)
	ЦЕМ 0 минут	0
	ЦЕМ 30 минут	98
	ЦЕМ 60 минут	99
Испытание 2 Отношение металлов: 0 Количество цинка – как в Испытании 1 Без дополнительных агентов цементации (т.е. тяжелых металлов, ТМ)		Ni 227.022 (% удаления)
	ЦЕМ без ТМ 0 мин	0
	ЦЕМ без ТМ 30 мин	22
	ЦЕМ без ТМ 60 мин	18

Фиг. 6b



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2