

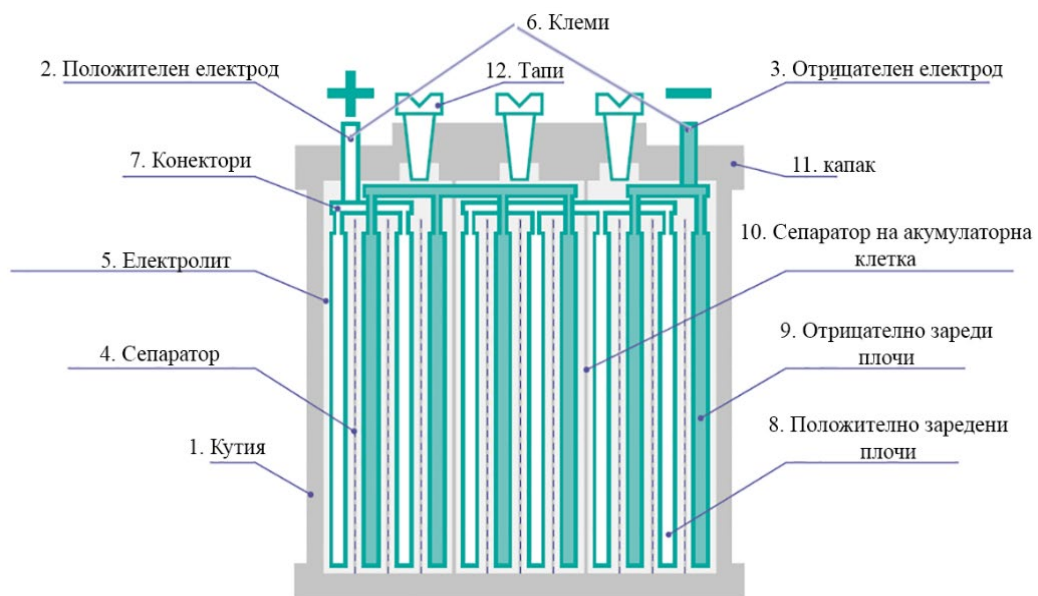


MONBAT RECYCLING

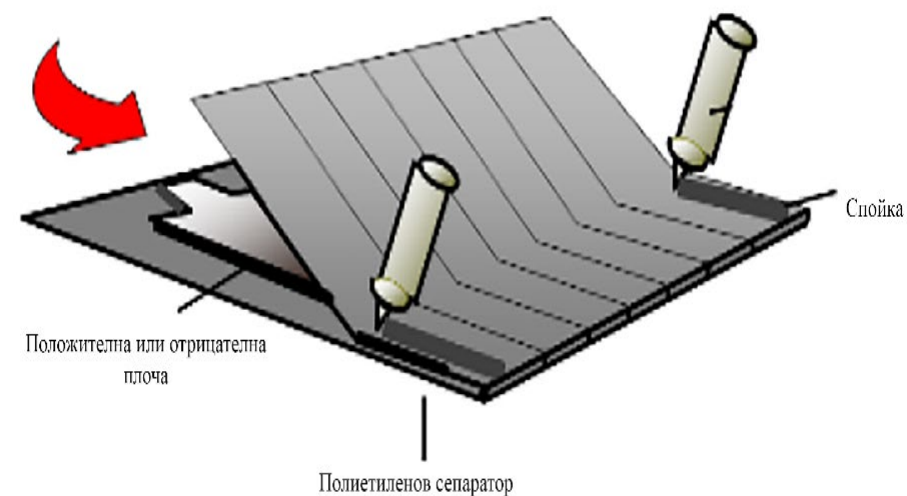
Технология за получаване на аморфен силициев диоксид от излезли от употреба акумулаторни сепаратори

Оловно-киселинните батерии (ОКБ).

ОКБ съхраняват електрическата енергия под формата на химическа. По време на процеса на разреждане на батерията, химическата енергия се превръща в електрическа. При ОКБ този процес е обратим, поради което те се наричат „вторични“ батерии или акумулатори



Фигура 1: Схема на акумулаторните елементи



Фигура 2: Сепаратор за оловно-киселинни батерии

Охарактеризиране на полимерния композит от който са изработени акумулаторните сепаратори и съдържащия се в него неорганичен материал.

Изходен материал за работа е т.н. „измит материал от сепаратор“, представляващ композит на базата на полиетилен високо налягане под формата на сиви люспи с размери, вариращи в доста широки граници /2-15 mm/ и дебелина около и под 1 mm /фиг.1a/. В основния материал, макар и в малки количества, се срещат и други странични полимерни отпадъци с жълт, зелен, червен, син, черен и др. цветове, които очевидно не са от сепараторите /фиг.1b/. Те представляват ABS (акрилонитрил бутадиен стирен). Като пълнител в композитния материал е използван аморфен силициев диоксид.



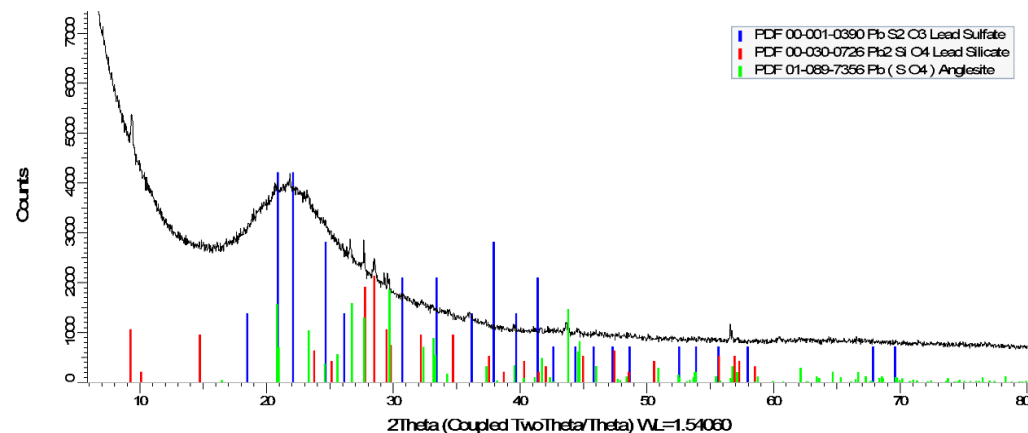
Най-важните етапи в **лабораторната технология** за получаване на силициев диоксид от акумулаторни сепаратори са:

Опепеляване

Резултатите от изследването показаха, че процесът на опепеляване протича най-добре при температура около 600 ± 25 °C, като постигането на постоянно тегло, показващо, че процесът на опепеляване е приключил, се постига след около 2 ч. С други думи, като реакционни условия за отделяне на съдържащия се в акумулаторните сепаратори полиетилен високо налягане и изолиране на съдържащия се в тях силициев диоксид могат да се посочат 2 ч. при температура 600 ± 25 °C.



Фиг.3. Измит материал от сепаратор след опепеляване



Фиг.4. Рентгеноструктурен анализ на получения силициев диоксид

Рентгеноструктурният анализ потвърди, че полученият при опепеляването на сепараторите материал е аморфен силициев диоксид, като показва присъствие в него на малки количества /съдейки по слабо изразения интензитет на пиковете/ оловен сулфит, оловен сулфат и оловен силикат.

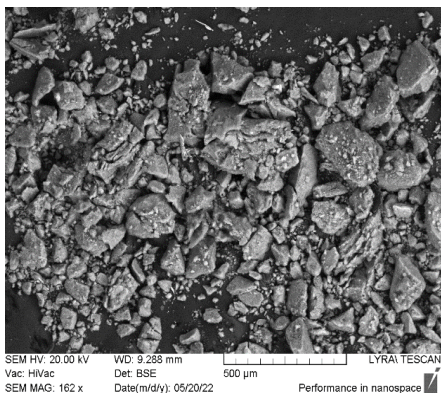
Пречистване на получения силициев диоксид от оловни съединения с амониев ацетат по оригинална патентована технология

Охарактеризиране на получения силициев диоксид

Вижда се, че чистотата на силициевия диоксид пречистен с амониев ацетат е 99,1%, като съдържанието на олово е сведено до 0.552%.

Таблица 1. Текстурни характеристики на пречистения силициев диоксид

Sample	S_{BET} [m ² /g]	S_{mi} [m ² /g]	V_t [cm ³ /g]	V_{mi} [cm ³ /g]	D_{av} [nm]
Пречистен силициев диоксид	136	26	0.7	0.01	20

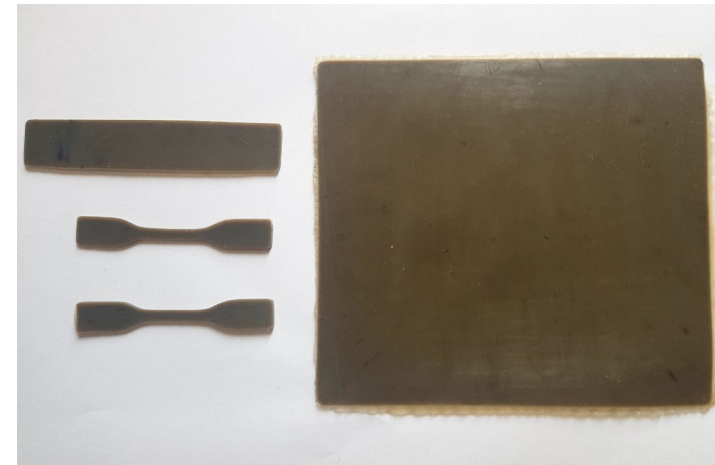
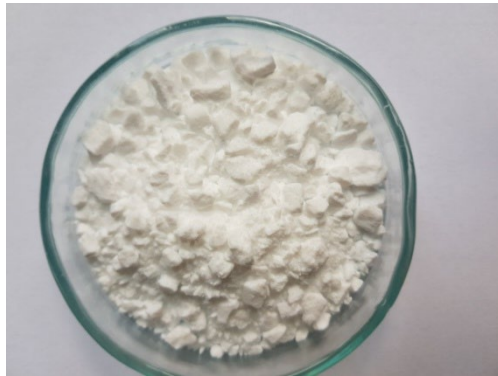


Фиг.5. Фотография, получена чрез сканираща електронна микроскопия на пречистен силициев диоксид

Анализ по метода ICP-OES

Показател	След пречистване	
	След пречистване	Непречистван материал
Алуминий, Al	0,066	0,236
Бисмут, Bi	<0.001	<0.001
Калций, Ca	0,037	0,937
Кадмий, Cd	<0.001	<0.001
Хром, Cr	0,001	0,001
Мед, Cu	0,002	0,003
Желязо, Fe	0,071	0,162
Магнезий, Mg	0,063	3,516
Манган, Mn	0,001	0,002
Натрий, Na	0,045	0,077
Никел, Ni	0,002	0,002
Олово, Pb	0,552	1,201
Антимон, Sb	0,003	0,026
Калай, Sn	0,010	0,010
Цинк, Zn	0,019	0,044
Арсен, As	<0.001	<0.001
Сребро, Ag	<0.001	<0.001
Сулфати, SO ₄ ²⁻	0,024	0,569
Чистота на продукта, %	99,1	93.2

Използване на получения силициев диоксид в технологията на каучука



Силициев диоксид марка Ultrasil 7000 GR / в ляво/ и силициев диоксид, получен от опепеляване на акумулаторни сепаратори /в дясно/.

Съдържание на олово във вулканизати на базата на бутадиенстиренов каучук, съдържащи различни видове силициев диоксид-пречистен, непречистен



Определяем компонент	Съдържание, %	
	Пречистен	Непречистен
Олово, Pb	0,179	1,095

Регистриран патент

Заявител/Патентоприитежател:
Монбат Рисайклинг ЕАД,

Изобретатели:

От Монбат:

1. МИХАИЛ ДАНЧОВ МИХАЙЛОВ;
2. СВЕТИН КИРИЛОВ ЛАЗАРОВ;
3. ИСКРЕН ГЕОРГИЕВ НИКОЛОВ

От ХТМУ

НИКОЛАЙ ТОДОРОВ ДИШОВСКИ
ЛАТИНКА КРУМОВА ВЛАДИМИРОВА,

МЕТОД ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ НА ОТПАДЪЧЕН СИЛИЦИЕВ ДИОКСИД

Рег.№ 113559/15.06.2022 г.

ПРОЕКТИРАНА Е ИНДУСТРИАЛНА ИНСТАЛАЦИЯ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА АМОРФЕН СИЛИЦИЕВ ДИОКСИД С ВИСОКА ЧИСТОТА ОТ ОТПАДЪЧНИ ПОЛИЕТИЛЕНОВИ СЕПАРАТОРИ ПРИ РЕЦИКЛИРАНЕ НА ОЛОВНО-КИСЕЛИ БАТЕРИИ

Определяне на общите капиталови разходи за изграждане на инсталацията

Вид на разхода	Обща стойност лв.	Основа за определяне
Технологични съоръжения (ТС)	2 599 000	ТС
Консумативи, спомагателни материали и др. за строителство и монтаж	389 850	15 % от ТС
Спомагателни съоръжения при изграждане на нова площадка	–	30 % от ТС
Общо за технологични съоръжения (ОТС)	<u>2 988 850</u>	
Подготовка на площадката	119 554	4 % от ТС
Екологични разрешителни	50 000	
Проектиране	298 885	10 % от ОТС
Разходи за пуск на инсталацията	298 885	10 % от ОТС
Общо индиректни разходи (ОИР)	767 324	
Непредвидени разходи	504 949	15 % от (ОТС + ОИР)
Общо капиталови разходи	<u>3 871 273</u>	

**Определени са общите производствени разходи за получаване на 1 t
аморфен SiO₂ от шредиран PE сепаратор за оловно-кисели акумулаторни
батерии**

Суровини, спомагателни материали, консумативи и др. разходи	Дименсия	Количество за 1 t аморфен SiO ₂	Единична цена	Сума лв/t
Шредиран материал от PE сепаратор	t	2.22 t/t	0	0
Оцетна киселина	kg	12.65 kg/t	6.3 лв./kg	79.7
Амониев ацетат	kg	75 kg/t	22.0 лв./kg	1650
Амониев хлорид	kg	33.5 kg/t	3.94 лв./kg	128.64
Амоняк (25%)	dm ³	5 dm ³ /t	8 лв./dm ³	40
Теоацетамид	kg	2.1 kg/t	1000 лв./kg	2100
Природен газ	Nm ³	222 Nm ³ /t	100 лв./MWh	211
Електрическа енергия	kWh	667 kWh/t	0,32 лв/kWh	213.44
Вода	m ³	14.48 m ³ /t	2.913 лв./m ³	42.18
Транспорт	–	–	–	30
Разходи за труд	–	–	–	653
Общо производствени разходи:				<u>5147.96</u>

29.09.2023

Monbat Recycling

Преки разходи за труд при експлоатацията на инсталацията за производство на аморфен SiO₂ с висока чистота от PE сепаратори

Технологичен персонал:	6 души x 3 000 лв./месец = 18 000 лв./месец
Поддръжка и ремонт:	1 човек x 3000 лв./месец = 3 000 лв./месец
Технолог:	1 човек x 3 500 лв./месец = 3 500 лв./месец
Общо преки разходи за труд за 1 месец:	24 500 лв./месец
Общо преки разходи за труд за 1 година:	294 000 лв./година
Годишно производство на аморфен SiO ₂	450 t/година
Преки разходи за труд за производство на 1t аморфен SiO ₂ :	653 лв./t

Индустриален метод за получаване на аморфен SiO₂ от електродни сепаратори на отпадъчни оловно-кисели акумулатори

Методът за получаване на аморфен SiO₂ от електродни полиетиленови сепаратори в отпадъчни оловно-кисели акумулатори в индустриални условия включва следните операции:

1. Вторично шредиране на люспестия материал от електродни сепаратори, получен след първоначалното шредиране на отпадъчните оловно-кисели акумулатори;
2. Промиване на шредирания материал от полиетиленови сепаратори;
4. Сушене на промития материал;
5. Сухо центрофугиране на материала за допълнително отделяне на примеси от пластмаси;
6. Съхраняване на пречистения материал в захранващ бункер с дозиращо устройство до използването му;
7. Зареждане на тигела/барабана на пещ с индиректно нагряване;
8. Периодичен процес на опепеляване на определено количество материал от полиетиленови електродни сепаратори в тръбна въртяща се пещ с индиректно нагряване, който включва следните етапи:
 - 8.1. Нагряване и сушене на материала до 150°C (отстраняване на летливи компоненти);
 - 8.2. Пиролизно разлагане при температура на материала до 280°C;
 - 8.3. Окислително пиролизно разлагане при температура от 280°C до 550°C;
 - 8.4. Окисляване и окончателно опепеляване на въглеродните остатъци при температура от 550°C до 600°C.
9. Прекратяване на топлогенерационните процеси и охлаждане технологичната зона на пещта чрез свободна конвекция до 350°C;
10. Охлаждане на технологичната зона на пещта чрез принудителна конвекция (вдихване на студен въздух) от 350°C до 100°C;
11. Разтоварване на крайния продукт (аморфен SiO₂) от тигела/барабана на пещта;
12. Транспортиране на аморфния SiO₂ до бункер за временно съхранение;
13. Пресяване и/или центрофугиране за отстраняване на въглеродни остатъци от аморфния SiO₂;
14. Пречистване на получения SiO₂ от съединения на оловото и/или други примеси;
15. Пакетиране на получения силициев диоксид

Заклучения

1. Изолиран е аморфен силициев диоксид чрез опепеляване на излезли от употреба акумулаторни сепаратори.
2. Разработен е лабораторен метод за пречистване на силициевия диоксид. Чистотата на получения след пречистването силициев диоксид е над 99%, като съдържанието на оловни съединения в него е сведено до около 0,5%.
3. Регистриран е патент, обект на който е методът за пречистване на силициевия диоксид.
4. Проведени са експерименти относно възможностите за използване на пречистения аморфен силициев диоксид като активен пълнител в технически каучукови изделия. Получените резултати показват, че по характеристики силициевият диоксид и изделията, които го съдържат не отстъпват на тези, в които са използвани реномирани марки силициев диоксид.
5. Проектирана е индустриална инсталация за производство на аморфен силициев диоксид с висока чистота от отпадъчни полиетиленови сепаратори при рециклиране на оловно-кисели батерии. Определени са общите капиталови разходи за изграждане на инсталацията, общите производствени разходи за получаване на 1 t аморфен SiO_2 и преките разходи за труд при експлоатацията на инсталацията.
6. В момента се работи по оразмеряване на индустриалната инсталация за опепеляване на акумулаторните сепаратори.
7. Предстоящо е регистрирането на патент за инсталацията за опепеляване.