

УДК 691.175 : 579.222.2(075)

DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-5-7

## ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КАДМИЙСОДЕРЖАЩЕГО ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

© 2015 г. А.Р. Барашев, Б.В. Колмачихин, С.В. Мамяченков

Уральский федеральный университет (УрФУ)  
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Проведены испытания технологии переработки набивки отрицательной ламели щелочных батарей с использованием органических растворителей, в ходе которых были достигнуты степень перехода кадмия в раствор около 97 % (при этом зафиксирована высокая чистота растворов, а следовательно, и качество конечного продукта) и степень регенерации растворителя на уровне 98 %. Сквозное извлечение кадмия по схеме составило 96–97 %. Предложены варианты повышения этого показателя. Испытания проводились на опытном участке предприятия ОАО «Уралэлектромедь» (Свердловская обл., г. Верхняя Пышма).

**Ключевые слова:** Ni–Cd-батареи, органический растворитель, отрицательные ламели, щелочные аккумуляторы, рециклинг.

There were conducted tests of processing practice relating to padding of negative charged bar of alkaline battery, with the use of organic solvents, during which were attained level of cadmium's transfer into solution up to 97 % (by doing so was established high purity of solution, and consequently end product quality) and solvent regeneration level was 98 %. Throughout recovery of cadmium for whole technology was 96–97 %. There were offered options of enhancement. Tests were conducted at test field of enterprise OJSC «Uralelectromed» (Sverdlovsk region).

**Keywords:** Ni-Cd batteries, organic solvent, negative charged bars, alkaline batteries, recycling.

### Введение

Около 80 % производимого в мире кадмия используется в Ni–Cd-аккумуляторах [1]. Проблема их переработки с получением товарного продукта становится все более острой по мере увеличения масштабов производства и расширения сфер применения батарей данного типа (в настоящий момент это в основном тяжелая промышленность и военная техника).

В мировой практике известны несколько подходов к переработке кадмийсодержащей набивки отрицательных ламелей Ni–Cd-батарей.

**Серно-кислотное выщелачивание** [2]. Основными его преимуществами являются сравнительно высокая скорость процесса и использование недорогого реагента — серной кислоты. В качестве недостатков отмечаются неселективное растворение (железо переходит в раствор вместе с кадмием) и низкая степень регенерации кислоты после цикла выщелачивания.

**Соляно-кислотное выщелачивание** [3] применяется

чаще для переработки никель-металлгидридных батарей, однако предпринимались попытки переработки и никель-кадмиевых аккумуляторов. Преимущество — высокая скорость процесса и возможность эффективного селективного осаждения металлов из раствора, недостатки — дорогостоящий и сложный в регенерации растворитель (соляная кислота).

**Хлорирование батарей газообразным хлором или соляной кислотой с возгонкой хлорида кадмия при  $t = 960$  °C** [4]. Основное преимущество — получение кадмия высокой чистоты (более 99,95 %). Однако главной проблемой метода является высокая опасность условий труда. Кроме того, технология требует сложного аппаратного оформления.

**Вакуумная дистилляция** [5]. Результаты показали, что процесс дистилляции возможен при температуре свыше 700 °C. При ее увеличении до 1100 °C время переработки снижается до 2 ч при извлечении

*Барашев А.Р.* — ассистент кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: a.r.barashev@urfu.ru.

*Колмачихин Б.В.* — аспирант той же кафедры. E-mail: wolfhein.tail@gmail.com.

*Мамяченков С.В.* — докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: svmatyachenkov@ya.ru.

кадмия в возгоны 99,99 %. Однако себестоимость данного метода и применение высоких температур делают его неконкурентоспособным.

Попытки выщелачивания с использованием органических реагентов также предпринимались, в частности исследователями в Индии, однако примеров успешно испытанных в полупромышленных либо промышленных масштабах технологий пока не было найдено.

Общей проблемой всех применяемых на сегодня в промышленном масштабе методов является образование побочных продуктов и газов, нуждающихся в дополнительной очистке [6, 7].

В настоящей работе предложена технология переработки никель-кадмиевых отработанных аккумуляторов с использованием органического растворителя — этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA). Преимуществами ее применения являются высокая степень извлечения кадмия, высокий уровень регенерации растворителя и максимально замкнутый цикл без сброса отходов производства.

### Описание технологии

Основными операциями гидрометаллургического метода переработки Cd-содержащих ламелей щелочных аккумуляторов в растворе комплексообразующего реагента являются:

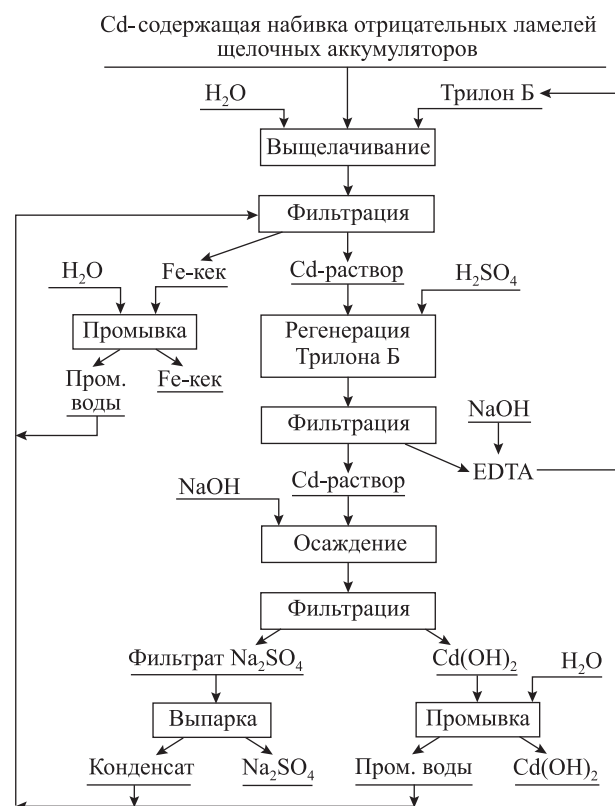
- приготовление раствора;
- щелочное выщелачивание Cd-содержащего сырья;
- осаждение EDTA;
- гидролитическое осаждение гидроксида кадмия.

Более подробная технологическая схема этой технологии приведена на рисунке. Основным оборудованием для ее осуществления являются два реактора объемом 250 дм<sup>3</sup> и один — 450 дм<sup>3</sup> для проведения щелочного выщелачивания, регенерации EDTA и осаждения Cd(OH)<sub>2</sub>.

Щелочное выщелачивание осуществляется в реакторах с подводом щелочного раствора из бака-мерника. Процесс протекает при перемешивании с частотой вращения мешалки 200 об/мин.

Осаждение EDTA происходит при помощи серной кислоты в реакторе с интенсивным перемешиванием (250—300 об/мин) в течение 2—3 ч.

Осаждение гидроксида кадмия ведется в реакторе, в который закачивается раствор едкого натра до достижения pH = 12, при перемешивании (300 об/мин). Продолжительность процесса составляет 2—3 ч.



Технологическая схема процесса переработки Cd-содержащих ламелей щелочных аккумуляторов в растворе комплексообразующего реагента

### Технологические показатели и состав продуктов

За время испытаний было переработано порядка 1500 кг кадмийсодержащего сырья и получено около 200 кг гидроксида кадмия и 1200 кг железного кека. Все анализы промежуточных растворов и продуктов проводились в центральной заводской лаборатории и аналитической лаборатории ИЦ ОАО «Уралэлектромедь» (Свердловская обл., г. Верхняя Пышма).

Основные технологические параметры процесса приведены ниже:

Показатель pH раствора Трилона Б перед выщелачиванием.....	7—8
Объем раствора 1 операции, дм <sup>3</sup> .....	150—200
Расход NaOH (583,2 г/дм <sup>3</sup> ) для приготовления Трилона Б из EDTA, дм <sup>3</sup> .....	8—10
Масса осадка выщелачивания, кг .....	15—20
Расход концентрированной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> для осаждения EDTA, дм <sup>3</sup> .....	6—8
Масса EDTA, кг .....	12

В таблице приведены составы получаемых в ходе переработки продуктов и полупродуктов. Из ее данных видно, что конечный раствор содержит, г/дм<sup>3</sup>: Cd — 0,88, Fe — 0,001, Ni — 0,01. Высокое содержание кадмия (на уровне 0,9 г/дм<sup>3</sup>) связано с проскоком Cd(OH)<sub>2</sub> через фильтровальную ткань и может быть уменьшено. Подбор оптимальной ткани для фильтрации такого типа осадка, безусловно, приведет к снижению в нем концентрации кадмия примерно на 10–15 мг/дм<sup>3</sup>.

Подвергая раствор после осаждения гидроксида кадмия выпариванию в печи кипящего слоя, можно получить технический сульфат натрия, потенциальным покупателем которого могут быть заводы по производству никеля, применяющие его в качестве сульфатизатора при плавке окисленной никелевой руды. А полученный в ходе выпарки конденсат будет использован для приготовления раствора для новой операции выщелачивания. Выпаривание раствора с получением Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> является наиболее затратной операцией в предлагаемой схеме, но зато обеспечит экологическую чистоту данной технологии.

По итогам проведенных испытаний были достигнуты следующие показатели:

— на стадии выщелачивания степень перехода кадмия в раствор находится на уровне 96 %, при

этом удалось достичь высокой чистоты растворов, что в конечном итоге позволило получить продукт высокого качества;

— при осаждении EDTA из раствора степень регенерации составила около 98 %;

— при осаждении гидроксида кадмия извлечение Cd из раствора было равным 99,7 %.

В целом общее извлечение кадмия соответствует 96–97 %, и повысить его можно путем противоточного двухстадийного выщелачивания.

## Заключение

Таким образом, полученные результаты опытно-промышленных испытаний подтверждают возможность эффективной и комплексной переработки кадмийсодержащих ламелей щелочных аккумуляторов в растворе комплексобразующего реагента EDTA.

Основными направлениями дальнейшей работы являются:

— повышение комплексности (получение товарного железного скрапа, переработка отрицательных ламелей аккумуляторов);

— оптимизация процесса фильтрации (подбор оптимальной фильтроткани, испытания фильтров иных типов).

## Составы основных продуктов и полупродуктов

Продукт	Состав*			Влажность, %
	Cd	Fe	Ni	
Фильтрат, г/дм <sup>3</sup>				
1-го цикла	21,3	<0,001	0,0086	
4-го цикла	39,3	<0,005	0,0091	
Fe-кек, %				20–25
1-го цикла	0,29	57,5–59,6	0,45	
4-го цикла	0,39	57,5–59,6	0,45	
Промывные воды, г/дм <sup>3</sup>	12,84	<0,002	<0,0065	
EDTA, %				40–47
1-го цикла	6,45	0,03	0,02	
4-го цикла	7,39	0,03	0,02	
Cd(OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, %				55–65
1-го цикла	70,4	0,083	0,47	
4-го цикла	80,4	0,03	0,23	
Фильтрат стадии осаждения Cd(OH) <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup>				
1-го цикла	0,88	0,001	0,01	
4-го цикла	0,69	0,002	0,002	

\* У влажных продуктов приводится состав по-сухому.

## Литература

1. *Morrow H.* Cadmium markets and trends // UNEP Chemicals Edited Proceedings: Fourth Inter. Cadmium Conf. London, Sept. 2005.
2. *Pietrelli L., Bellomo B., Fontana D., Montekali M.* // Waste Management. 2005. Vol. 25, № 2. P. 221.
3. *Fernandes A., Afonso J.C., Dutra A.J.* // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 133, № 2. P. 37.
4. Pat. 5407463 (US). Recovery of Cd and Ni from batteries / J. Van Erkel (Nederlands Organisatie Voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek). 1992.
5. *Espinosa D.C.R., Tenorio J.A.S.* // J. Power Sources. 2006. № 157. P. 600.
6. Pat. 4.401.463 (Sweden) For farande for atervinningav metal erurskrotfran nickel-kadmium-ackumulatorer (Способ извлечения металлов из скрапа никель-кадмиевых аккумуляторов.) / A.L. Melin, V.H.F. Svensson. 1992.
7. Pat. 5199975 (US). Method for processing used battery Opowe Masaharu (Метод переработки использованных аккумуляторов) / Gunjishima Hisashi, Tanaka Junichiro. 1993.