

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Козуб Світлана Миколаївна



УДК 661.848

ТЕХНОЛОГІЯ ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК КАДМІЮ ІЗ ВІДХОДІВ

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Гринь Григорій Іванович,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
м. Харків,
проректор з науково-педагогічної роботи

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, доцент
Панасенко Володимир Олексійович,
Державний науково-дослідний і проектний
інститут основної хімії, м. Харків,
начальник відділу науково- технічної
інформації

кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
Жуковський Тимофій Федорович,
Український науково-дослідний інститут
екологічних проблем, м. Харків,
завідуючий лабораторією

Захист відбудеться “19” жовтня 2011 р. о 15 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “14” вересня 2011 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Кадмій є одним з найбільш важливих хімічних елементів. Унікальні властивості кадмію використовують як антикорозійне покриття у надскладних експлуатаційних умовах авіаційної, космічної та морської техніки; сполуки Cd є основою сенсорів, фотоперетворювачів та напівпровідникових приладів, фарби на основі Cd є найбільш стійкими до атмосферних умов, а вторинні джерела струму на основі кадмію дотепер є основними для більшості промислових та побутових приладів. Саме тому об'єми застосування матеріалів, що містять кадмій, останніми роками досягають 24 тис. т на рік. Але токсичність сполук кадмію спонукає науковців шукати шляхи зменшення негативного впливу їх на навколишнє середовище та безпосередньо на людину.

Більше 80 % усього спожитого у світі кадмію використовується для створення вторинних джерел струму, з яких понад 85 % становлять акумулятори для пристроїв побутового призначення. Утилізація відпрацьованих акумуляторів здійснюється тільки двома металургійними підприємствами США та Канади. До України щорічно імпортується приблизно 50 т нікель-кадмієвих акумуляторів для побутових пристроїв і як складові частини радіотелефонів, радіоприймачів і дитячих іграшок, електроінструменту (це приблизно 20 т кадмію) після використання попадають на смітники та отруюють навколишнє середовище. У той же час додатково Україна імпортує приблизно 100 т на рік сполук кадмію для виробництва пластичних мас, створення фарб, каталізаторів, електрохімічних виробництв тощо.

Таким чином, створення перспективної технології утилізації нікель-кадмієвих акумуляторів є на сьогоднішній день актуальним завданням. Впровадження такої технології у виробництво дозволить повернути Cd до виробничого циклу та зменшити його кількість, що потрапляє у довкілля і майже повністю забезпечити внутрішні потреби України в сполуках кадмію.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ», у рамках держбюджетних НДР МОН України «Дослідження кінетики, механізмів процесів з участю платинових металів та створення теоретичних основ зменшення їх втрат» (№ ДР 0103U001522) та «Теоретичні основи, кінетика, механізм окиснювальних і відновлювальних процесів за участю платинових та полівалентних металів» (№ ДР 0106U001498), у виконанні якої здобувач проводив дослідження за окремими напрямками.

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є обґрунтування наукових основ технології утилізації техногенних відходів, що містять кадмій з отриманням сполук кадмію, ніколю та заліза.

Для досягнення заданої мети поставлено наступні задачі:

- систематизувати механічні характеристики, структуру та хімічний склад відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів;
- вибрати реагенти та здійснити термодинамічні розрахунки можливих реакцій з ни-

ми при переведенні всіх складових частин відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів в розчин та селективного осадження металів з розчину;

- встановити хімізм та дослідити кінетику процесу розчинення окремих складових частин;
- дослідити кінетику та умови осадження сполук кожного з металів із отриманого розчину;
- розробити математичну модель процесу розчинення, яка необхідна для розроблення технологічного обладнання;
- запропонувати принципову технологічну схему вилучення сполук кадмію із відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів та вибрати основне обладнання.

Об'єкт дослідження – технологія вилучення ніколю та кадмію із відходів.

Предмет дослідження – фізико-хімічні процеси розчинення та осадження сполук кадмію, ніколю та заліза.

Методи досліджень. Для розв'язання поставлених завдань використовували комплекс сучасних методів теоретичних та експериментальних досліджень. Для визначення хімічного складу сировини і готового продукту використовували хімічні й фізико-хімічні (атомно-абсорбційний, рентгенівської дифрактометрії, спектро-фотометричний, лазерну й атомну мас-спектрометрію, об'ємний та гравіметричний) методи досліджень. Концентрацію речовин у розчинах визначали із застосуванням комплексонометрії та атомно-адсорбційної спектрометрії. Рентгенофазний аналіз частин відпрацьованого нікель-кадмієвого акумулятора здійснювали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН – 3М. Диференційований термічний аналіз складових акумуляторів здійснювався на дериватографі F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фірми MOM (Угорщина).

Дослідження мікроструктури окремих складових частин відпрацьованих елементів живлення проводили методами оптичної та електронної мікроскопії із застосуванням електронного мікроскопу «МІК-8» та електронного мікроскопу РЕМ-100У.

Статистична обробка експериментальних даних проводилася на базі методів математичної статистики методом багатомірного регресійного аналізу за допомогою пакета Statistica 6.0.

Наукова новизна отриманих результатів:

Встановлено структуру та хімічний склад відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів. Показано, що основними сполуками сировини є металічні залізо, нікель, оксид та гідроксид ніколю та гідроксид кадмію та встановлено, що в середньому відпрацьовані акумулятори містять 29,94 % заліза, 24,23 % ніколю та 18,87 % кадмію.

Проведено аналіз існуючих методів розчинення основних компонентів сировини та методів селективного вилучення з робочих розчинів кадмію, ніколю та заліза. Обґрунтовано необхідність кислотного розчинення та експериментально встановлено, що швидкість розчинення сировини зростає в ряду кислот: сірчана, фосфатна, соляна, нітратна.

Проведено термодинамічні розрахунки для багатокомпонентних систем нітроген-вода, кадмій-нітроген-вода, нікель-нітроген-вода, залізо-нітроген-вода, кадмій-оксид ву-

глецю-вода, ніколь-оксид вуглецю-вода, залізо – оксид вуглецю – вода. Розраховано значення масових концентрацій кислоти при яких починається утворення оксидів нітрогену, що становлять 5 %, 7,5 %, 10 % для температур вище ніж 363 К, 323 К, 308 К відповідно. Визначено значення рН припинення процесу розчинення сполук заліза, ніколю та кадмію при $T=303$ К становлять 6.03, 6.24, 7.3 відповідно. Визначено значення рН процесу осадження сполук заліза, ніколю та кадмію з карбонатних розчинів при $T=303$ К становлять 1.94, 6.06, 3.35 відповідно.

Запропоновано та експериментально підтверджено хімізм утворення оксидів азоту через проміжне утворення водню при взаємодії металів з водою. Експериментально встановлено, що кінетика розчинення оболонки має три макрокінетичні зони, негативний електрод та негативна електродна маса – дві зони, позитивний електрод та позитивна електродна маса – одну макрокінетичну зону. Експериментально підтверджено можливість селективного осадження сполук заліза, кадмію та ніколю з карбонатних розчинів при $pH=2.0-3.9$, $pH=4.1-5.2$, $pH=6.0-6.6$ відповідно.

Практичне значення отриманих результатів. На основі виконаних теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано технологічну послідовність та режими проведення виробничого процесу перероблення відпрацьованих ніколь-кадмієвих акумуляторів. Експериментально досліджено технологічні параметри для розчинення сировини у кислих розчинах та запропоновано умови для осадження окремо сполук кадмію, сполук ніколю та сполук заліза у вигляді товарних продуктів. Обрано оптимальні режими для здійснення процесів вилучення та осадження в промисловості за оптимальних умов.

Розроблено технологічну схему виробництва солей ніколю та кадмію з вторинної сировини і запропоновано конструкцію основних апаратів, що дозволило розв'язати одночасно проблему виробництва солей ніколю та кадмію для України й екологічну проблему, пов'язану із захороненням вторинних джерел живлення, які містять токсичні сполуки. Результати досліджень передані Державному науково-дослідному і проектному інституту основної хімії (НІОХІМ, м. Харків) для розробки техніко-економічного обґрунтування інвестицій і проектування промислових установок з вилучення сполук кадмію із відходів. За дослідно-промислових умов у ТОВ НВП “Хімстандарт” (м. Харків) та ПАТ “Сумихімпром” (м. Суми) виконано випробовування запропонованої технології. Експериментальні результати підтверджені дослідно-промисловими випробуваннями.

Технічна новизна запропонованої технології вилучення сполук кадмію із відходів підтверджена двома патентами України № 43482 та № 90809.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу і екології НТУ “ХПІ” для підготовки спеціалістів і магістрів за спеціальністю 091602 “Хімічна технологія неорганічних речовин”.

Особистий внесок здобувача. Усі основні положення дисертації, що виносяться на захист, одержані здобувачем особисто. Серед них: експериментальні дослідження з вивчення впливу основних технологічних параметрів на процес розчинення компонентів відпрацьованих ніколь-кадмієвих акумуляторів, а також їхню поведінку при одночасній наявності в роз-

чині. Математичне оброблення експериментальних даних та отримання математичної моделі процесу розчинення. Розроблено принципову технологічну схему процесу отримання сполук кадмію, ніколю та заліза із відпрацьованих акумуляторів. На підставі виконаних експериментальних досліджень проведено дослідно-промислові випробовування. Сформульовано висновки та рекомендації роботи.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2007-2009 р.р.); Міжнародній конференції «Співпраця для вирішення проблем відходів» (м. Харків, 2008, 2009 р.р.); I Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2008 р.); Науково-технічній конференції «Нові та нетрадиційні технології в ресурсо- та енергозбереженні» (м. Одеса, 2008 р.); III Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2009 р.); IX Міжнародній науковій конференції студентів та молодих учених «Політ» (м. Київ, 2009 р.); XII науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2009 р.); Міжнародній конференції «Прикладна фізична хімія та нанохімія» (м. Судак, 2009 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (м. Харків, 2010 р.). Щорічно результати роботи було розглянуто на наукових семінарах кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ» (2006 - 2011 рр.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 17 робіт, серед них – 7 статей у фахових наукових виданнях України, 2 патенти України.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків, додатків. Повний обсяг дисертації становить: 201 сторінка, 47 рисунків та 49 таблиць за текстом; додатки на 12 сторінках; 198 найменувань використаних літературних джерел на 19 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, висвітлено наукове та практичне значення отриманих результатів. Поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури за темою дисертації. Розглянуто основні джерела відходів промисловості, що містять сполуки кадмію. Показано, що основним джерелом кадмію є відпрацьовані ніколь-кадмієві акумулятори, що застосовуються в електронних приладах побутового призначення, і містять в собі 80-85 % всього кадмію, що видобувається у світі. Підраховано, що переробка саме цієї групи техногенних відходів забезпечить зниження кількості кадмію, що потрапляє до навколишнього середовища на 90 %, та дозволить повернути до виробництва до 65 % кадмію.

Проаналізовано фізико-хімічні властивості основних компонентів ніколь-кадмієвих акумуляторів та сполук, присутність яких можлива у відпрацьованому акумуляторі, про-

міжних речовин, що можуть утворюватись в процесі їх переробки та речовин, що можуть бути отримані в якості кінцевих продуктів. Вивчено і проаналізовано сучасні способи переробки сировини, що містить кадмій та інші полівалентні метали, та показано, що на сьогоднішній день не запропоновано промислово-важливих методів переробки відходів промисловості, що містять кадмій.

Визначено, що існуючі методи переважно направлені на видобування одного з реагентів, при цьому ускладнюючи процес видобутку інших компонентів. Більшість методів передбачає механічне або фізико-хімічне попереднє оброблення сировини, що ускладнює технологічний процес та унеможливорює повне вилучення всіх компонентів одночасно.

Таким чином, визначено подальший напрямок досліджень дисертаційної роботи, згідно з яким для з'ясування шляхів переведення компонентів нікель-кадмієвих акумуляторів в розчинну форму, необхідно дослідити можливий склад існуючих відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів та виконати термодинамічне оцінювання взаємодії компонентів акумуляторів з розчинами кислот; здійснити експериментальні дослідження щодо процесу розчинення основних компонентів нікель-кадмієвого акумулятора; здійснити експериментальні дослідження щодо процесів осадження сполук кадмію, ніколю та заліза із робочих розчинів і на підставі виконаних досліджень запропонувати послідовність технологічних рішень у вигляді принципової технологічної схеми.

У другому розділі наведено результати досліджень щодо основних фізико-хімічних властивостей та складу відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів, що застосовуються в різних приладах, вивчено структуру кожного із компонентів та проаналізовано можливість механічного поділу сировини на окремі компоненти для спрощення подальшої їх переробки.

Дослідження хімічного складу методами лазерної маспектрометрії та рентгенодисперсним аналізом, фазового складу рентгенофазовим аналізом та механічної структури методами оптичної та електронної мікроскопії встановили, що механічний поділ відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів на окремі компоненти є технологічно неможливим. Експериментально встановлено, що склад окремих компонентів, а також їх внутрішня структура не залежать від фірми виробника, типорозміру та ємності акумулятора. Для всіх видів акумуляторів оболонку виготовлено з заліза (98 % Fe), а внутрішня частина в середньому містить (% мас. від маси металів): Cd – 41, Fe – 25, Ni – 11, K – 5. Відхилення для різних типів акумуляторів від середньої величини не перевищують 2 % відн. Масова концентрація інших хімічних елементів (за виключенням кисню та водню) становить не більше 2 %.

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що у відпрацьованих елементах негативна електродна маса представлена переважно гідроксидом кадмію, а позитивна електродна маса – гідроксидом ніколю. Відсутність металічного кадмію та сполук тривалентного ніколю (що має місце для заряджених елементів) пояснюється розрядженим станом відпрацьованих акумуляторів.

Таким чином, в результаті аналізу експериментальних даних запропоновано вико-

нувати повне переведення всіх складових частин відпрацьованих акумуляторів у розчинний стан з подальшим селективним вилученням кожного з металів із отриманого розчину.

У третьому розділі проведено теоретичні дослідження особливості взаємодії сполук кадмію, ніколю та заліза з кислотами та лужними розчинами з метою вибору необхідних реагентів для розчинення сировини та осадження кінцевих продуктів, для вибору оптимальних умов здійснення технологічного процесу.

Під час вибору кислот було вивчено взаємодію оболонки та внутрішньої частини відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів з мінеральними кислотами (соляною, нітратною, сірчаною, фосфорною) і встановлено, що найменшу швидкість розчинення та найкращі технологічні показники має нітратна кислота (табл.1).

Таблиця 1

Час розчинення (хв) оболонки та внутрішньої частини НКА (без розбирання на компоненти) у мінеральних кислотах з масовою концентрацією 20 % при температурі 353 К.

Найменування	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HCl	HNO ₃
Оболонка	310	200	50	15
Внутрішня частина	1650	840	200	40

Термодинамічними розрахунками встановлено, що взаємодія металів безпосередньо з іоном водню, іоном гідроксилу, молекулами кислот та оксидами нітрогену або термодинамічно неможливі, або мають жорсткі кінетичні обмеження. Таким чином, єдиним шляхом утворення іонів металів є взаємодія металів з молекулою води і утворення оксиду металу, який при подальшій взаємодії з водою або іоном водню перетворюється на гідратований іон металу.

Це дозволило запропонувати хімізм утворення оксидів нітрогену при розчиненні металів у розчинах нітратної кислоти. Основною причиною виділення оксидів нітрогену є взаємодія нітрат-іону з воднем, що утворюється при розчиненні водою металу, з подальшим утворенням нестійкого нітриту, який при підвищенні рН та температури утворює оксиди нітрогену (II, IV). Теоретично обґрунтовано граничні концентрації та температури, для яких можливе утворення оксидів, та розраховано значення рівноважного тиску оксиду нітрогену над розчином залежно від рН та температури, що дозволяє проведення технологічного процесу без виділення оксидів нітрогену (II, IV) (рис.1).

Термодинамічні розрахунки також дозволили розрахувати мінімальні значення рН розчинів нітратної ки-

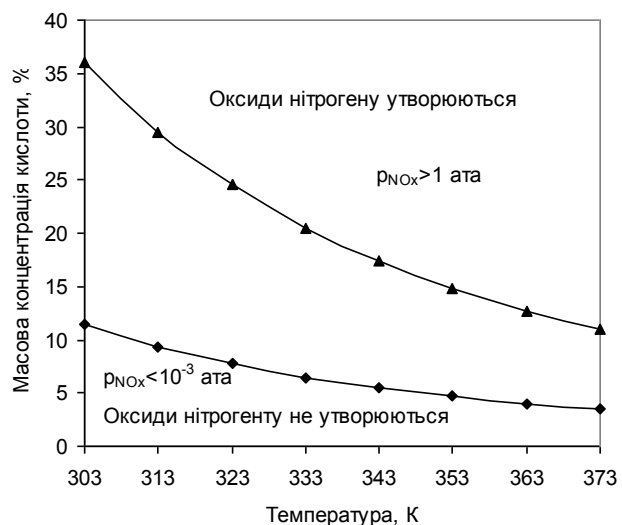


Рис.1. Умови утворення оксидів нітрогену від температури та концентрації кислоти

слоти, при яких теоретично можливе проведення процесу розчинення сполук заліза, кадмію та ніколю (табл. 2), і показано, що процес розчинення повинен проходити при рН не вище 6.

Таблиця 2

Значення рН основних хімічних процесів при розчиненні металів у кислих розчинах

Процес	Значення рН	
	303 К	363 К
Початок утворення $\text{Fe}(\text{OH})_3$	0,6	0,0
Початок утворення Fe_3O_4	3,85	2,73
Початок утворення $\text{Fe}(\text{OH})_2$	5,2	4,04
Початок утворення FeO (повне припинення розчинення)	6,03	4,54
Неможливість розчинення CdO і $\text{Cd}(\text{OH})_2$	7,3	5,8
Неможливість розчинення NiO і $\text{Ni}(\text{OH})_2$	6,24	4,94

У другій частині третього розділу розглянуто проблему роздільного виділення сполук заліза, ніколю та кадмію з розчинів нітратної кислоти. Розглянувши властивості гідроксидів лужних металів, гідроксиду та оксиду кальцію, карбонату калію, карбонату та гідрокарбонату натрію для подальших досліджень як основного реагенту-осаджувача було прийнято карбонат натрію.

Установлено, що додавання карбонат- і гідрокарбонат- іонів до реакційної системи за наявності в ній іонів заліза призводить до зниження значення рН початку осадження за рахунок утворення карбонату заліза, причому одночасно утворюються осади змішаного оксиду заліза. У результаті виконаних розрахунків осади повинні складатись із суміші карбонату та змішаного оксиду заліза.

Термодинамічні дослідження показали, що на відміну від сполук заліза, склад осаду з розчинів, що містять сполуки ніколю, залежить від концентрації карбонат- та бікарбонат- іонів. Таким чином, кінцевим продуктом осадження ніколю з нітратних розчинів карбонатом натрію є основний карбонат ніколю.

На відміну від ніколю термодинамічний аналіз указує на можливість утворення гідроксиду кадмію тільки за відсутності у розчині карбонат- іонів, оскільки в результаті більшої термодинамічної стабільності карбонатної форми в порівнянні з оксидною або гідроксидною формами їх утворення стає практично неможливим.

Термодинамічні розрахунки також показали, що до початку осадження кожного з металів рівноважна концентрація металу в розчині, який може забруднювати осад, становить не більше 0,5 мг/л, що не повинно впливати на якість осаду (табл.3).

Таким чином, теоретично обґрунтовано вибір значень основних параметрів процесів розчинення твердої фази та роздільного осадження сполук заліза, ніколю та кадмію з розчинів нітратної кислоти, що дозволило перейти до ґрунтовних експериментальних досліджень технологічного процесу.

У четвертому розділі проведено експериментальні дослідження на лабораторній установці на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології

НТУ «ХП» щодо кінетики, механізму і впливу технологічних параметрів на процес вилуження та осадження сполук кадмію, ніколю та заліза із ніколь-кадмієвих акумуляторів. Як основні параметри контролю хімічного процесу було вибрано ОВП розчину та водневий показник (рН). Експериментально підтверджено, що залежність значень рН від фактичної концентрації кислоти для скляного електрода практично не залежить від його типу і дає систематичну похибку вимірювань (яка може бути врахована під час вимірювань) при концентрації кислоти 10 моль/л не більше 0,25 од.

Таблиця 3

Значення рН процесу осадження металів залежно від температури та розрахункових концентрацій металів

Процес	Концентрація металів, г/л				Значення рН	
	Fe(II)	Fe(III)	Cd	Ni	303К	363К
Початок осадження FeCO ₃	60	8·10 ⁻¹⁷	110	60	1,94	1,88
Початок осадження CdCO ₃	8·10 ⁻³	9·10 ⁻²¹	110	60	3,35	3,32
Початок осадження Ni(OH) ₂ ·NiCO ₃	5·10 ⁻⁷	4·10 ⁻³²	5·10 ⁻⁴	60	6,06	4,68
Нейтралізація розчину	2·10 ⁻⁸	8·10 ⁻³⁷	4·10 ⁻⁶	2·10 ⁻²	7	7

У результаті експериментальних досліджень встановлено, що кінетика розчинення всіх частин відпрацьованих ніколь-кадмієвих акумуляторів добре узгоджується з класичним рівнянням кінетики n-го порядку за кислотою

$$r = \frac{dm}{d\tau \cdot S} = -A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot c^n, \quad (1)$$

де r – швидкість хімічного розчинення твердої фази, моль/(м²·с); dm – зміна кількості твердої фази за проміжок часу τ ; S – поверхня твердої фази, м²; A – передекспоненційний множник, (моль/л)⁻ⁿ·с⁻¹; E – енергія активації, кДж/моль; R – газова постійна, кДж/моль·К; T – температура процесу, К; c – концентрація кислоти, моль/л; n – порядок реакції за кислотою.

За допомогою статистичного оброблення результатів досліджень розраховано значення кінетичних коефіцієнтів та встановлено існування окремих макрокінетичних зон процесу розчинення. Встановлено, що процес розчинення заліза має 3 макрокінетичні зони (рис.2), процес розчинення негативного електрода та негативної електродної маси – по 2 зони, а процес розчинення позитивного електрода має незмінні кінетичні характеристики для будь-яких температур та концентрацій кислоти.

Встановлено, що зміни кінетичних параметрів мають закономірний характер, і отримано рівняння, що дозволяють розраховувати їх значення залежно від температури та концентрації кислоти. Для виконання технологічних розрахунків запропоновано загальну залежність часу розчинення твердої фази для будь-якого порядку реакції за кислотою

$$\tau = \frac{1}{k \cdot S_{sp} \cdot c_{ex}^n} \left[\ln\left(\frac{m_0}{m}\right) - \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) - \sum_{1}^n \frac{c_{ex}^{n-1}}{n-1} \left\{ \frac{1}{c_0^{n-1}} - \frac{1}{c^{n-1}} \right\} \right], \quad (2)$$

де τ – час розчинення твердої фази, сек; k – константа швидкості реакції, $(\text{л/моль})^n \cdot \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; S_{sp} – питома поверхня твердої фази, $\text{м}^2/\text{г}$;
 $c_{ex} = c_0 - \frac{v}{V} m_0$ – надлишкова концентрація кислоти, моль/л; m_0 – початкова кількість твердої фази, моль; m – кількість твердої фази на час розчинення τ , моль; c_0 – початкова концентрація кислоти, моль/л; c – концентрація кислоти, моль/л; n – порядок реакції за кислотою; v – стехіометрично необхідне співвідношення кислота : тверда фаза для повної нейтралізації кислоти; V – об'єм розчину, л.

Для більш ґрунтовного вивчення механізму розчинення кожної з частин було виконано заміри рН розчину та його окислювально-відновлювального потенціалу через кожні 5 хвилин на протязі 60 хвилин. В результаті було встановлено, що при розчиненні металів спочатку спостерігається значне зниження рН розчину (рис. 3), що може бути пояснено тільки зростанням концентрації іонів водню в розчині. При цьому для концентрованих кислих розчинів підвищення концентрації іонів водню становить більш, ніж 5 разів. Це підтверджує попередній висновок щодо багатостадійного характеру взаємодії твердої фази з розчином кислоти.

Аналіз експериментальних даних також показав, що швид-

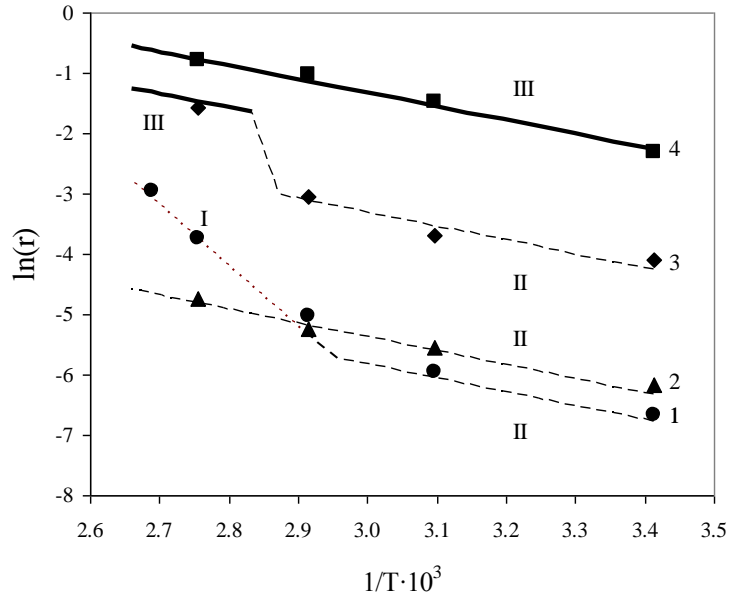


Рис.2. Залежність швидкості реакції розчинення від зворотної температури для оболонки для концентрацій кислоти (моль/л):

1 – 0,5; 2 – 0,56; 3 – 1,58; 4 – 3,17.

Макрокінетичні зони:

I – $\ln(A) = 25,6$; $E = 82,9$ кДж/моль; $n = 2$

II – $\ln(A) = 2,7$; $E = 19,3$ кДж/моль; $n = 2$

III – $\ln(A) = 4,3$; $E = 18,8$ кДж/моль; $n = 1$

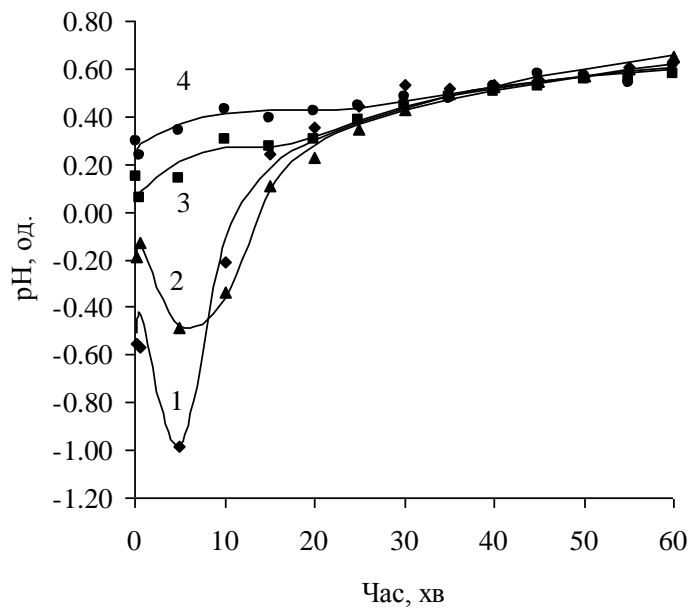


Рис.3. Зміни рН розчину при розчиненні негативного електрода для концентрації кислоти (моль/л):

1 – 3,17; 2 – 1,58; 3 – 1,13; 4 – 0,57.

кість виділення водню співпадає з максимумом швидкості падіння рН розчину та початком підйому ОВП (рис.4), що може бути пояснено взаємодією молекул води з гідроксидом металу і утворенням іонів водню та гідратованих іонів металу, які через деякий час знову рекомбінують, але з утворенням найбільш стійкої форми гідратованого іону – MeOH^+ . Це підтверджується також експериментально встановленим фактом наближення необхідного для повного розчинення твердої фази співвідношення кислота : тверда фаза до 1, а не до 2, що мало би місце при утворенні Me^{2+} .

Таким чином, експериментально доказано, що процес розчинення є багатостадійним і перша стадія полягає в утворенні оксидів та гідроксидів при взаємодії металів з водою, а друга стадія – їх взаємодії з іоном водню - є проміжною і не впливає на загальний час розчинення твердої фази.

У результаті виконаних досліджень методом багатомірного регресійного аналізу за допомогою пакета Statistica 6.0 запропоновано математичну модель процесу, яка дозволила знайти оптимальні технологічні параметри і видати рекомендації відносно конструкції основних апаратів, а також розрахувати оптимальні параметри здійснення технологічного процесу.

У п'ятому розділі виконано експериментальні дослідження з визначення оптимальних умов процесу осадження сполук ніколю та кадмію із отриманих розчинів карбонатом натрію.

Експериментальні дослідження кінетики процесу осадження показали, що на відміну від процесу розчинення, у процесі осадження рівноважні значення рН та ОВП розчину встановлюються вже через 1-3 хв після додавання розчину осаджувача до робочого розчину. Саме тому основну увагу було приділено вивченню змін рН та ОВП розчину при постійному додаванні розчину карбонату натрію до робочого розчину, і встановленню показників, що дозволяють контролювати технологічний режим.

З метою встановлення умов початку та закінчення процесу осадження сполук кожного з металів виконано дослідження для розчину кислоти без металів і кислих розчинів нітратів кадмію, ніколю та заліза. Остаточні дослідження виконано для розчину, що містив суміш усіх трьох металів у співвідношенні, яке відображає реальний розчин (рис.5). Вста-

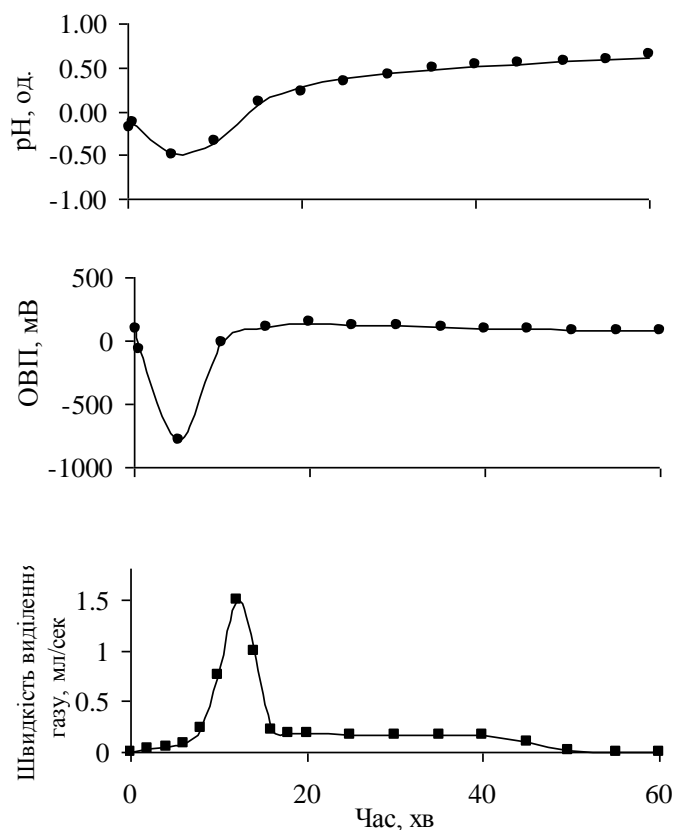


Рис.4. Зміни рН, ОВП та кількість виділеного газу під час розчинення оболонки (заліза) у 7,3 % нітратній кислоті при 343 К.

новлено, що для кожного з металів є характерна залежність процесу осадження у координатах рН – ОВП, що не змінюється від концентрації металу (у межах варіювання їх концентрацій у технологічних розчинах) і дозволяє надійно контролювати процес осадження з метою отримання чистих продуктів (табл.4).

Таблиця 4

Параметри технологічного процесу осадження сполук кадмію, ніколю та заліза

Стадія технологічного процесу	рН	ОВП, мВ
Вихідний робочий розчин	-1-1,3	650-750
Розчин після нейтралізації надлишкової кислоти	1,3-1,5	650-750
Початок осадження оксиду заліза	2,0-2,1	640-620
Кінець процесу осадження заліза	3-3,9	150-170
Початок процесу осадження карбонату кадмію	4,1-4,5	150-200
Кінець процесу осадження карбонату кадмію	4,8-5,2	130-150
Початок процесу осадження основного карбонату ніколю	6,0-6,2	0 -50
Кінець процесу осадження основного карбонату ніколю	6,2-6,6	0-20
Повна нейтралізація робочого розчину	7,1-8,0	0 -50

Виконані дослідження осадів сполук заліза показали, що при взаємодії заліза з розчинами нітратної кислоти масової концентрації (менше 3 %) переважно утворюється рентгеноаморфний змішаний оксид заліза. У той же час при осадженні заліза після розчинення внутрішньої частини відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів при масовій концентрації HNO_3 вище 3 % в осадах також присутні оксид заліза (III) та основний оксид заліза (III) з розміром частинок 40 – 70 нм, що вказує на необхідність виконувати розчиннення оболонки при малих концентраціях кислоти.

У результаті виконаних експериментальних досліджень показано, що зі збільшенням температури дисперсність осадів карбонату кадмію та основного карбонату ніколю збільшується і фільтрувальність їх поліпшується, що важливо для подальшого процесу відмивання та сушіння продукту. Дос-

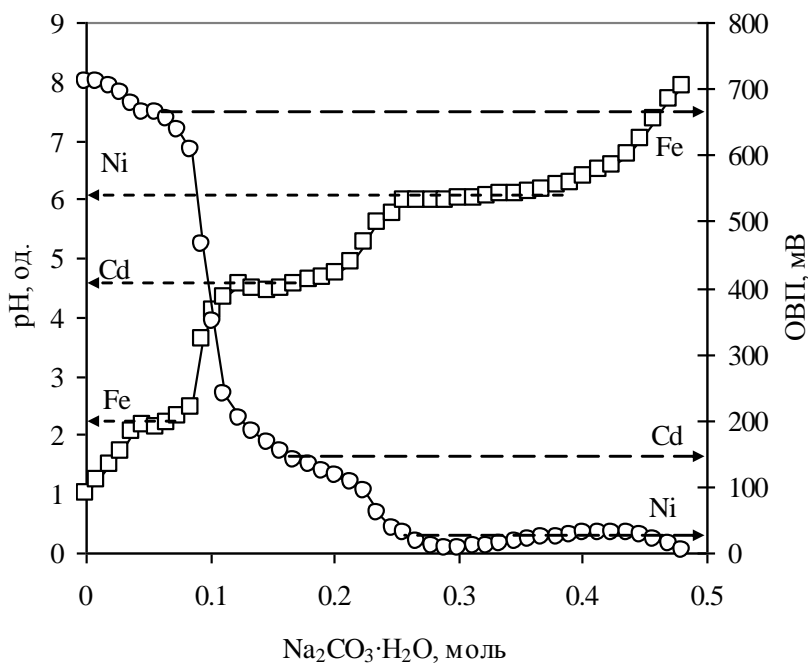


Рис.5. Зміни рН та ОВП під час додавання до робочого розчину карбонату натрію: ○ - експериментальні значення рН; □ – експериментальні значення ОВП, мВ.

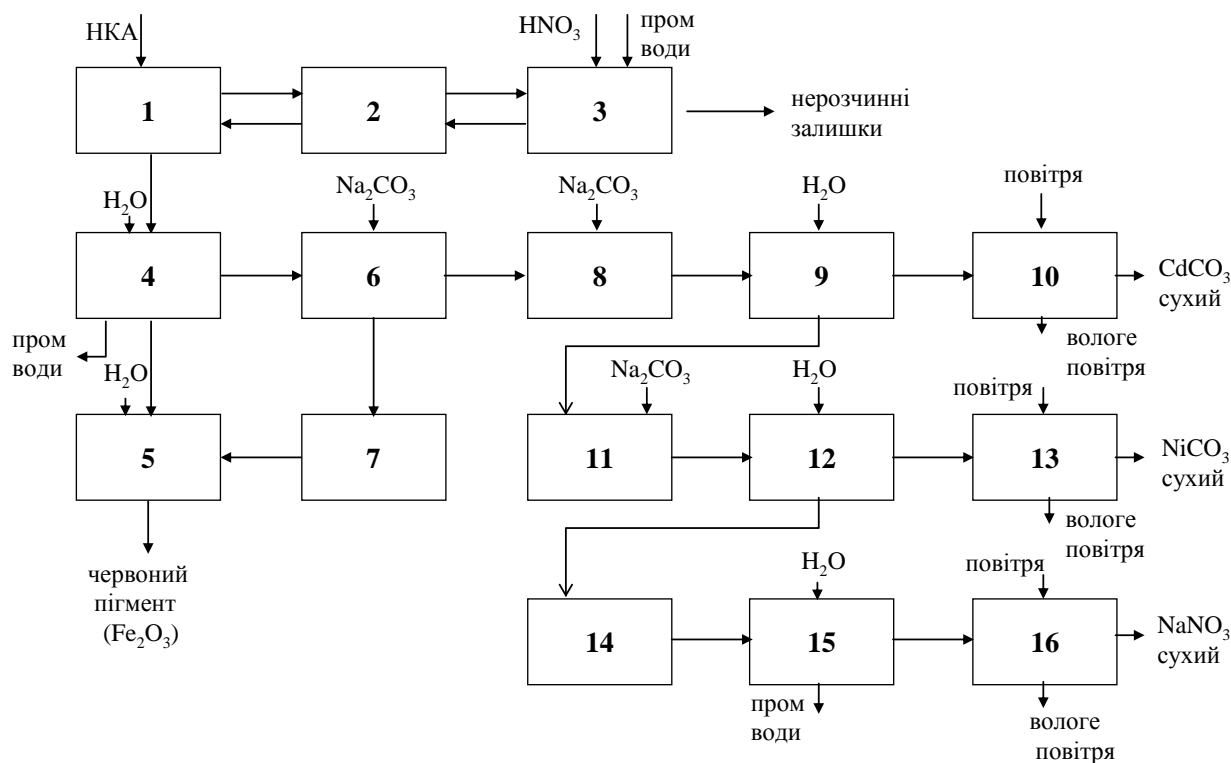


Рис.6. Принципова схема процесу утилізації відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів:

1 – розчинення оболонки; 2 – розчинення ніколю та кадмію; 3 – розчинення нерозчинених залишків; 4 – фільтрація оксиду заліза; 5 – сушіння Fe_2O_3 ; 6 – осадження заліза; 7 – фільтрація оксиду заліза; 8 – осадження кадмію; 9 – фільтрація CdCO_3 ; 10 – сушіння CdCO_3 ; 11 – осадження NiCO_3 ; 12 – фільтрація NiCO_3 ; 13 – сушіння NiCO_3 ; 14 – випарювання NaNO_3 ; 15 – фільтрація NaNO_3 ; 16 – сушіння NaNO_3 .

лідження осадів за допомогою рентгенофазового аналізу, термографічними методами та маспектрометричним аналізом підтвердило відповідність їх вимогам промисловості за складом та чистотою.

Таким чином, було вивчено вплив всіх технологічних параметрів на процес осадження сполук усіх трьох металів і показана можливість створення технології, в результаті якої будуть отримані пігментний оксид залізу, карбонати ніколю і кадмію, а також запропоновано конкретні рекомендації зі створення технологічної схеми технологічного процесу й розробки її основного обладнання.

У шостому розділі запропоновано принципову технологічну схему утилізації відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів для отримання товарних продуктів (рис.6) з наступними основними стадіями: розчинення залізної оболонки нікель-кадмієвих акумуляторів, розчинення внутрішньої частини, розчинення нерозчинених залишків, осадження заліза, кадмію та ніколю.

На підставі розрахунку матеріальних потоків запропонованої технологічної схеми та обладнання розраховано техніко-економічні показники виробництва. При потужності виробництва 10 тонн на рік з вартістю обладнання близько 120 тис. грн. прибуток складає 14247 грн на 1 тону відпрацьованого акумулятора або 142462 грн/рік. Термін окупності

технології становить 36 місяців при терміні створення виробництва 6 місяців.

Процеси розчинення та осадження запропоновано здійснювати в спеціально виготовлених апаратах (рис.7) з перфорованим внутрішнім стаканом, що дозволяє швидко виконувати операції завантаження сировини та перенесення твердої фази з однієї стадії до іншої. Для забезпечення безпеки виробництва реактори розчинення оснащені системою відведення та нейтралізації газів, оснований на низькотемпературному каталітичному процесі взаємодії оксидів нітрогену з воднем.

У додатках приведено акти випробування запропонованої технології на ООО НВП "Хімстандарт" (м. Харків) та ПАТ "Сумхімпром" (м. Суми) та акт про використання результатів дисертаційної роботи на Державному науково-дослідному і проектному інституті основної хімії (НІОХІМ, м. Харків).

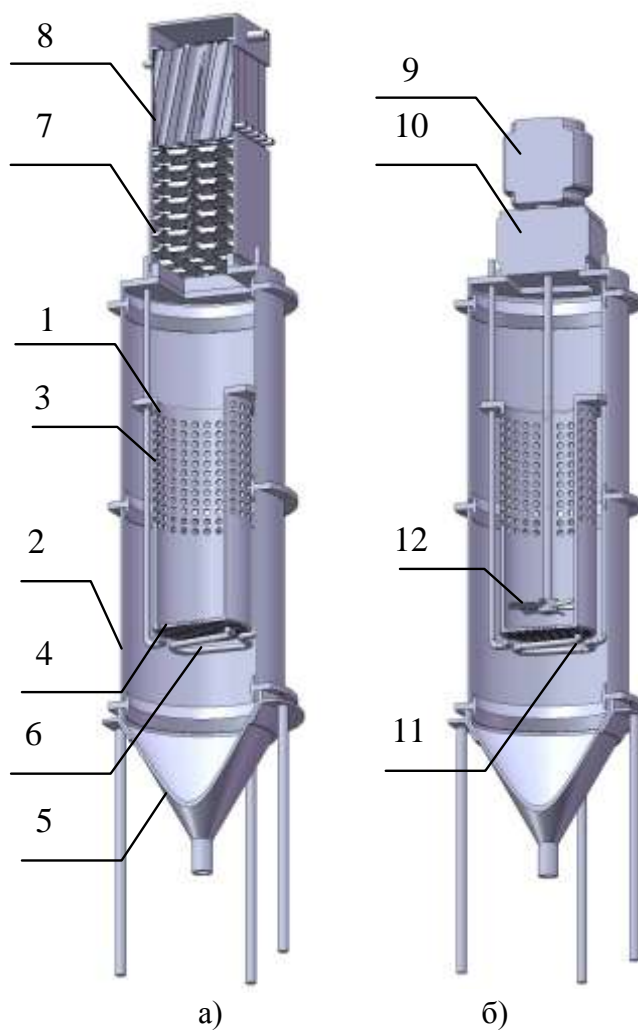


Рис.7. Основні апарати стадії розчинення та осадження:

а) реактор розчинення; б) реактор осадження; 1- внутрішній стакан; 2- зовнішній стакан; 3 - перфорована стінка; 4 - перфороване дно; 5 - конічне днище; 6 – теплообмінник; 7 – сепаратор; 8 – реактор каталітичного очищення; 9 – двигун; 10 – редуктор; 11 – пристрій для подачі карбонатного розчину; 12 – мішалка.

ВИСНОВКИ

Дослідження за дисертаційною роботою дозволили вирішити науково-практичну задачу створення перспективної технології отримання сполук кадмію, ніколю та заліза з відпрацьованих акумуляторів. Це дозволяє отримувати важливі для України цінні хімічні продукти при одночасному суттєвому зменшенні екологічної небезпеки для навколишнього середовища. За результатами досліджень сформульовані такі висновки:

1. Встановлено механічні характеристики та структура відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів, встановлено хімічний склад їх окремих складових частин. Показано, що основними сполуками сировини є металічні залізо, нікель, оксид та гідроксид

ніколю та гідроксид кадмію. Встановлено, що в середньому відпрацьовані акумулятори містять 29,94 % заліза, 24,23 % ніколю та 18,87 % кадмію.

2. Проведено літературний аналіз фізико-хімічних властивостей основних сполук заліза, ніколю та кадмію та існуючих методів переробки, методів розчинення та селективного вилучення. Обґрунтовано доцільність використання кислотного розчинення та експериментально встановлено, що час розчинення при температурі 353 К для сірчаної, фосфатної, соляної та нітратної кислот з масовою концентрацією 20 % становить: для оболонки 310 хв., 200 хв., 50 хв., 15 хв., для внутрішньої частини – 1650 хв., 840 хв., 200 хв., 40 хв. відповідно.

3. Проведено термодинамічні розрахунки для багатокомпонентних систем для стану рівноваги та для початкових умов. Розрахунками встановлено значення масових концентрацій кислоти, при яких стає можливим утворення оксидів нітрогену, що становить 5 %, 7,5 %, 10 % при температурах більш ніж 363 К, 323 К, 308 К відповідно, та показано, що найбільш стабільним продуктом є елементарний нітроген.

4. Термодинамічними розрахунками визначено значення рН припинення процесу розчинення сполук заліза, ніколю та кадмію при $T=303$ К, які становлять 6.03, 6.24, 7.3. Встановлено, що кінцевим продуктом взаємодії кислих розчинів з залізом є Fe_3O_4 , з ніколем – $NiOH^+$ та Ni^{2+} , з кадмієм – $CdOH^+$ та Cd^{2+} . Визначено значення рН процесу осадження сполук ніколю та кадмію з карбонатних розчинів для рівноважних умов при $T=303$ К, що становлять 6.06, 3.35 відповідно. Термодинамічними розрахунками для нерівноважних умов показано, що кінцевими продуктами осадження для заліза є Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$, для ніколю – основний карбонат ніколю: $Ni(OH)_2$, $NiCO_3$, а для кадмію – чистий $CdCO_3$.

5. Запропоновано та експериментально підтверджено хімізм взаємодії кислих розчинів із сполуками твердої фази, який ґрунтується на проміжному утворенні водню при взаємодії кислоти з металами та наступному утворенні елементарного нітрогену та його оксидів в залежності від концентрації кислоти. Досліджено кінетику процесу розчинення та встановлено вид кінетичного рівняння. Експериментально встановлено його кінетичні показники (енергія активації від 19,3 до 82,9 кДж/моль, порядок реакції по кислоті від 1 до 4) в залежності від умов та складу твердої фази. Експериментально встановлено, що кінетика розчинення оболонки має три макрокінетичні зони, негативний електрод та негативна електродна маса – дві зони, позитивний електрод та позитивна електродна маса – одну макрокінетичну зону.

6. Експериментально досліджено процес розчинення заліза в нітратній кислоті. Установлено, що оптимальна масова концентрація нітратної кислоти становить 1 – 5 %, температура 371 – 373 К, співвідношення кислота : залізо – 0,2:1. Доведено, що за таких умов як кінцевий продукт утворюється дрібнодисперсний оксид заліза. Досліджено процес розчинення внутрішньої частини відпрацьованих ніколь-кадмієвих акумуляторів та її окремих частин. Установлено, що оптимальна початкова масова концентрація нітратної кислоти становить 10 – 20 %, температура 343 – 363 К, час розчинення 30 – 60 хв, оптимальне відношення кислота : метал 2,1-2,3 : 1.

7. Досліджено кінетику та умови взаємодії NaCO_3 з робочими розчинами і показано, що загальний час для повного осадження всіх сполук трьох металів становить 60-90 хв. З'ясовано, що процес осадження необхідно здійснювати при температурі 323 – 353 К. Показано, що основними продуктами осадження є Fe_3O_4 (99,8 %), основний карбонат ніколю з масовою долею ніколя 45,5 %, та карбонат кадмію з масовою долею вуглекислого кадмію 99 %. Експериментально встановлено, що вміст домішок не перевищує допустимі норми.

8. Розроблено математичну модель процесу розчинення, за допомогою якої обрано оптимальні технологічні параметри процесу тарозраховані матеріальний та тепловий баланси. Запропоновано принципову технологічну схему для отримання сполук кадмію, ніколю та заліза з відпрацьованих ніколь-кадмієвих акумуляторів та основне обладнання. На підставі розрахунку матеріальних потоків запропонованої технологічної схеми та запропонованого обладнання розраховано техніко-економічні показники виробництва. При потужності виробництва 10 тонн на рік з вартістю обладнання близько 120 тис. грн. прибуток складає 14247 грн. на 1 тонну утилізованого акумулятора або 142462 грн. на рік.

10. Результати досліджень передані у НІОХІМ (м. Харків) для розробки техніко-економічного обґрунтування інвестицій та проведено випробовування технології у ООО НВП “Хімстандарт” (м. Харків) та ПАТ “Суміхімпром” (м. Суми).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Козуб С.Н. Термодинамический анализ нитратно-щелочных систем натрия и калия / [П.А. Козуб, О.А. Ковальчук, С.Н. Козуб, Г.И. Гринь] // Зб. наук. пр. Полтавського державного педагогічного університету ім. В.Г. Короленка. “Фізико-математичні науки”. – Полтава: ПДПУ. – 2005. – № 8 (47). – С. 22 – 32.

Здобувачем проведено розроблення методу термодинамічного аналізу складних реакційних систем.

2. Козуб С.Н. Современное состояние аналитической химии кадмия / [С.Н. Козуб, А.А. Лавренко, Г.И. Гринь, П.А. Козуб, Д.Н. Дейнека, Л.Н. Бондаренко] // Вісник Національного технічного університету «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2008. – № 10. – С. 28 – 35.

Здобувачем проаналізовано існуючі методи кількісного визначення сполук кадмію у розчинах.

3. Козуб С.Н. Гидрохимическая технология переработки вторичных источников питания как метод решения экологических проблем их использования / [С.Н. Козуб, П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А.А. Лавренко] // Зб. наук. пр. Дніпродзержинського державного технічного університету «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2008. – № 2 (10). – С. 106 – 110.

Здобувачем досліджено причини виникнення екологічних проблем в технології використання вторинних джерел живлення та запропоновано першочергові методи їх знешкодження.

4. Козуб С.Н. Токсичность кадмия и методы воздействия его на окружающую среду / [С.Н. Козуб, А.А. Лавренко, П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А.М. Панчева, Д.Н. Дейнека] //

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 41. – С. 65 – 72.

Здобувачем досліджено хіміко-фізичні властивості кадмію та його основних з'єднань, зроблено висновки щодо вилучення важких металів з водних розчинів, очищення стічних вод та ґрунту.

5. Козуб С.М. Аналіз екологічної безпеки відпрацьованих елементів живлення / [Г.І. Гринь, А.О. Лавренко, С.М. Козуб, П.А. Козуб, Д.М. Дейнека, Л.М. Бондаренко] // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2009. – № 3. – С. 90 – 95.

Здобувачем досліджено та проаналізовано інформацію щодо токсичності елементів, що входять до складу нікель-кадмієвих елементів живлення. Зроблено висновок про доцільність комплексного рішення екологічної проблеми переробки всіх видів елементів живлення.

6. Козуб С.Н. Экспериментальные исследования процесса осаждения соединений кадмия, никеля и железа из азотнокислых растворов / [С.Н. Козуб, П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А.А. Лавренко, Н.М. Ткачук, А.М. Панчева] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2009. – № 5/5 (41). – С. 14 – 16.

Здобувачем досліджено проблеми осадження з'єднань кадмію, ніколю та заліза і вибрано як осаджувач карбонат натрію.

7. Козуб С.Н. Использование дифракционного метода анализа для оценки размера и структуры наночастиц на примере CdS / [Г.И. Гринь, А.М. Панчева, П.А. Козуб, К.П. Вернигора, Козуб С.Н.] // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: Новая идеология. – 2009. – № 4. – С. 149 – 152.

Здобувачем розроблено метод оцінювання розміру часток при осадженні неорганічних сполук з розчинів.

8. Пат. 43482 Україна, МПК⁷, H01M 6/00. Спосіб вилучення цінних компонентів з відпрацьованих джерел живлення / С.М. Козуб, П.А. Козуб, Г.І. Гринь, Г.М. Панчева, А.О. Лавренко; заявник Козуб П.А. № u 2008 14436; заявл. 15.12.2008; опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16.

Здобувачем запропоновано методику вилучення кадмію, ніколю та заліза за допомогою нітратної кислоти.

9. Пат. 90809 Україна, МПК⁷, H01L 31/00. Спосіб створення фотоелектричного перетворювача / П.А. Козуб, Г.М. Панчева, Г.І. Гринь, С.М. Козуб; заявник Козуб П.А. № a 2008 14441; заявл. 15.12.2008; опубл. 25.05.2010, Бюл. №10.

Здобувачем практично перевірено можливість використання отриманих сполук кадмію для створення фотоелектричних перетворювачів.

10. Козуб С.Н. Перспективы технологии переработки никель-кадмиевых аккумуляторов / С.Н. Козуб, Г.И. Гринь, П.А. Козуб, А.А. Лавренко, Д.Н. Дейнека // Збірка тез доповідей I Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23-25 квітня 2008 р.: тези. – Київ. – 2008. – С. 294.

Здобувачем досліджено та проаналізовано методи селективного вилучення сполук кадмію, ніколю та заліза з нітратних розчинів.

11. Козуб С.Н. Выбор металла для создания подложки фотоэлемента на основе сульфида кадмия / С.Н. Козуб, Г.И. Гринь, П.А. Козуб, А.М. Панчева // Материалы научно-технической конференции “Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении”, 30 сентября – 1 октября 2008 г.: тезисы. – Одесса. – 2008. – С. 92-93.

Здобувачем досліджено осади сульфіду кадмію із карбонату кадмію, отриманого з відпрацьованих ніколь-кадмієвих акумуляторів.

12. Козуб С.Н. Дифракционный анализ размера нанокристаллических частиц CdS / С.Н. Козуб, Г.И. Гринь, А.М. Панчева, П.А. Козуб // Збірка тез доповідей “Хімічні проблеми сьогодні”, 17-19 березня 2009 р.: тези. – Донецьк. – 2009. – С. 140.

Здобувачем досліджено осади сульфіду кадмію із карбонату кадмію, отриманого з відпрацьованих ніколь-кадмієвих акумуляторів.

13. Козуб С.Н. Исследование методов переработки никель-кадмиевых аккумуляторов / С.Н. Козуб, Г.И. Гринь, П.А. Козуб, А.А. Лавренко // Материалы IX Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Полет», 8-10 апреля 2009 г.: тези. – Киев. – 2009. – С. 296.

Здобувачем досліджено методи переробки відпрацьованих ніколь-кадмієвих акумуляторів побутового призначення.

14. Козуб С.М. Особливості процесів розчинення компонентів ніколь-кадмієвих акумуляторів в азотній кислоті / С.М. Козуб, П.А. Козуб, Г.І. Гринь, А.О. Лавренко, Г.М. Панчева // Збірник наукових праць “Львівські хімічні читання – 2009”, 1-4 червня 2009 р.: тези. – Львів. – 2009. – С. У41.

Здобувачем досліджено процес розчинення заліза, ніколю та кадмію при різних температурах та концентраціях кислоти.

15. Козуб С.Н. Технология утилизации никель-кадмиевых аккумуляторов / С.Н. Козуб, Г.И. Гринь // Материалы Всеукраинской конференции «Прикладная физическая химия и нанохимия», 10-14 октября 2009 г.: тези. – Судак. – 2009. – С. 93.

Здобувачем запропоновано використовувати розчин нітратної кислоти в технології утилізації відпрацьованих акумуляторів, який дозволяє з найбільшою швидкістю проводити розчин всіх компонентів акумулятора.

16. Козуб С.Н. Математическая модель процесса растворения никель-кадмиевых аккумуляторов в растворах азотной кислоты / С.Н. Козуб, Г.И. Гринь, П.А. Козуб, В.В. Мирошниченко // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій», 27-28 травня 2010 р.: тези. – Харків. – 2010. – С. 301 – 303.

Здобувачем здійснено статистичне оброблення експериментальних даних та запропоновано математичну модель процесу розчинення відпрацьованих акумуляторів.

17. Козуб С.Н. Кинетика растворения отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов в азотной кислоте / С.Н. Козуб, Г.И. Гринь, П.А. Козуб, В.В. Мирошниченко // Мате-

ріали Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій», 27-28 травня 2010 р.: тези. – Харків. – 2010. – С. 303 – 304.

Здобувачем вивчено основні кінетичні закономірності процесу розчинення окремих частин нікель-кадмієвих акумуляторів та розраховано їх кінетичні показники.

АНОТАЦІЇ

Козуб С.М. Технологія вилучення сполук кадмію з відходів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2011.

Дисертація присвячена розробці технології отримання сполук кадмію з відпрацьованих нікель-кадмієвих акумуляторів з одночасною ліквідацією екологічно небезпечних відходів промисловості.

У дисертації проведено термодинамічні дослідження з вивчення взаємодії компонентів відпрацьованого акумулятора з розчином нітратної кислоти. Виконано дослідження з вивчення впливу параметрів на процес розчинення відпрацьованого Ni-Cd акумулятора: температури, концентрації, рН та ОВП розчину. На підставі отриманих даних запропоновано математичну модель процесу розчинення.

Вивчено розчинність сполук кадмію, ніколю та заліза при одночасній їх присутності в розчині кислоти. Запропоновано реактор, який забезпечує достатню інтенсивність перемішування при відсутності рухомих частин, який поєднує процес розчинення з процесом осадження суспензії оксиду заліза.

Запропоновано принципову технологічну схему та основне обладнання для отримання сполук кадмію з відпрацьованих акумуляторів. Розраховано економічні показники запропонованої технології.

Ключові слова: виробництво, сировина, неорганічні солі кадмію, пігменти, осадження, технологія.

Козуб С.Н. Технология извлечения соединений кадмия из отходов. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2011.

Диссертация посвящена разработке технологии получения соединений кадмия из отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов с одновременной ликвидацией опасных отходов промышленности.

Проведен анализ литературных источников и показано, что основным видом кадмийсодержащих отходов являются никель-кадмиевые аккумуляторы, используемые в приборах бытового назначения, содержащие до 85 % кадмия, добывающегося в мире. Изучены известные способы переработки сырья, содержащего кадмий.

Изучена структура отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов и состав их составных частей. Установлено, что состав сырья, практически не зависит от типоразмеров и фирмы производителя аккумуляторов и показана целесообразность полного растворения всех компонентов в кислых растворах. Экспериментально исследовано время растворения оболочки и внутренней части в фосфорной, серной, соляной и азотной кислотах и предложен в качестве основного метода переработки – метод полного растворения компонентов в растворах азотной кислоты с последующим селективным осаждением карбонатов.

Проведены термодинамические исследования по изучению взаимодействия компонентов отработанного аккумулятора с раствором азотной кислоты. Показано, что растворение металлов происходит через промежуточное образование водорода за счет взаимодействия их с молекулярной водой. Определены предельные значения концентрации кислоты, приводящие к растворению каждой из составных частей, а также значения рН осаждения соединений кадмия, никеля и железа карбонатом натрия. Показано, что основной причиной выделения оксидов азота является восстановление нитрат-иона водородом, рассчитаны концентрация кислоты и температура, при которых процесс растворения металлических частей не сопровождается выделением оксидов азота.

Даны результаты экспериментальных исследований по кинетике растворения и влиянию на процесс растворения каждой из частей отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов: температуры и концентрации кислоты. Определено, что процесс растворения твердой фазы подчиняется классическому кинетическому уравнению n -го порядка по кислоте. Получено экспериментальное подтверждение химизма растворения металлов через образование оксидов. Установлено, что в зависимости от концентрации и температуры процесс растворения протекает в разных макрокинетических зонах. Экспериментально получены кинетические характеристики для каждой из зон. На основании полученных данных предложена математическая модель процесса растворения.

Получены экспериментальные данные для процессов осаждения железа, кадмия и никеля при одновременном нахождении их в растворе и определены параметры завершения процесса осаждения для каждого из металлов. Показано, что процесс осаждения протекает селективно и предложен режим процесса осаждения для промышленных условий. Установлено, что скорость осаждения лимитируется скоростью перемешивания взаимодействующих растворов. Проведен анализ полученных продуктов и подтверждено соответствие их установленным промышленным стандартам.

На основании проведенных исследований предложена конструкция реактора растворения, которая обеспечивает достаточную интенсивность перемешивания при отсутствии движущихся частей и которая объединяет процесс растворения с процессом осаждения суспензии оксида железа, а также конструкция реактора–осадителя, позволяющая проводить процесс осаждения без перемещения раствора между аппаратами.

Предложена принципиальная технологическая схема технологического процесса утилизации отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов, предполагающая получение ликвидных на химическом рынке Украины карбонатов кадмия и никеля, пигментного оксида железа и технического нитрата натрия с производительностью переработки сырья 10

т в год.

Разработаны рекомендации по конструкции основного технологического оборудования для получения соединений кадмия из отработанных аккумуляторов, с учетом вопросов безопасности производственного процесса, защиты окружающей среды, энергосбережения и удобства проведения технологического процесса.

Планируемая прибыль составляет 142 тыс.грн./год при сроке окупаемости 36 мес.

Разработанная технология прошла промышленные испытания на ООО НПП “Химстандарт” (г. Харьков) и ПАО «Сумыхимпром” (г. Сумы), а результаты исследований переданы НИОХИМу (г. Харьков).

Ключевые слова: производство, сырье, неорганические соли кадмия, пигменты, осаждение, технология.

Kozub S.N. Technology of recovery of cadmium substances from the wastage. – Manuscript.

The thesis for a candidate’s degree of technical science by specialty 05.17.01 – technology of inorganic substances. – National technical university “Kharkiv polytechnic institute”, Kharkiv, 2011.

The thesis are devoted for the technology of recovery of cadmium substances from the spent nickel-cadmium accumulator what simultaneously includes the elimination of the hazard wastes of chemical production.

In the dissertation are carried out thermodynamic researches on studying interaction of components of the fulfilled accumulator with a solution of nitric acid. Are carried out researches on studying influence of parameters on process of dissolution of the accumulator fulfilled nickel-cadmium: temperatures, concentration, pH and ORP a solution. On the basis of the received data the mathematical model of process of dissolution is offered.

Solubility of connections of cadmium, nickel and iron is studied at their simultaneous finding in a solution of an acid. The reactor which provides sufficient intensity of hashing at absence of moving parts and which unites process of dissolution with process of sedimentation of suspension oxide iron is offered.

The basic technological scheme and the capital equipment for reception of connections of cadmium from the spent battery with reception of products liquid in the chemical market of Ukraine is offered. Process flowsheet and basic equipment for recovery of cadmium substance from spent batteries are proposed and economic indexes for proposed technology are calculated.

Keywords: production, raw material, inorganic salts of cadmium, pigments, presipitation, technology.



Відповідальний за випуск к.т.н., професор кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ “ХП” Слабун І.О.

Підписано до друку 12.09.2011 р. Формат 60x90 1/16.
Папір офсетний. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.
Умовн. друк. арк. 0,9. Наклад 100 прим. Зам. № 03033

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16