

Научная статья
УДК 832.785 + 661.874 + 661.848
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.047

ТЕХНОЛОГИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И КАДМИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВОЙ ЭЛЕКТРОДНОЙ МАССЫ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Борис Владиленович Уваров¹, Мария Викторовна Цыганкова²,
Оксана Витальевна Чернышова³**

^{1, 2, 3}МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

¹borisuvarov09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7851-2378>

²tender-mitht@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3552-4731>

³oxcher@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

Аннотация

Исследованы основные стадии технологии переработки никель-кадмиевой электродной массы щелочных аккумуляторов, включающие: сернокислотное выщелачивание и последующую кристаллизацию основных компонентов системы — кадмия и никеля в виде двойных сульфатов $\text{MSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (солей Туттона), где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cd}$. В результате проведенных исследований выявлены закономерности поведения никеля и кадмия на стадии выщелачивания раствором серной кислоты и кристаллизации двойных сульфатов. Показано, что разделение кадмия и никеля в сернокислотном растворе выщелачивания никель-кадмиевой аккумуляторной массы путем кристаллизации двойных сульфатов никеля и кадмия-аммония достигается в три стадии с получением кристаллов состава $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, за две стадии кристаллизации и степенью извлечения никеля 99 %, а также $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на третьей стадии кристаллизации. Железо остается в маточном растворе после выделения всех ценных компонентов.

Ключевые слова:

переработка, никель-кадмиевая электродная масса, двойной сульфат никеля-аммония, двойной сульфат кадмия аммония, кристаллизация, сернокислотное выщелачивание

Благодарности:

работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Российского технологического университета МИРЭА при поддержке Минобрнауки России (RF 2296,61321X0010, № 075-15-2021-689 от 01.09.2021).

Для цитирования:

Уваров Б. В., Цыганкова М. В., Чернышова О. В. Технология кристаллизационного разделения никеля и кадмия при переработке никель-кадмиевой электродной массы щелочных аккумуляторов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 249–253. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.047

Original article

TECHNOLOGY OF CRYSTALLIZATION SEPARATION OF NICKEL AND CADMIUM IN THE PROCESSING OF NICKEL-CADMIUM ELECTRODE MASS OF ALKALINE BATTERIES

Boris V. Uvarov¹, Maria V. Tsygankova², Oksana V. Chernyshova³

^{1, 2, 3}MIREA — Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

¹borisuvarov09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7851-2378>

²tender-mitht@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3552-4731>

³oxcher@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

Abstract

The main stages of processing nickel-cadmium electrode mass of alkaline batteries, including: sulfuric acid leaching and subsequent crystallization of the main components of the system - cadmium and nickel in the form of double sulfates $\text{MSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tutton's salts), where $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cd}$. As a result of the research, regularities in the behavior of nickel and cadmium at the stage of leaching with a solution of sulfuric acid and crystallization of double sulfates were revealed. It is shown that the separation of cadmium and nickel in the sulfuric acid solution of leaching of nickel-cadmium battery mass by crystallization of nickel and cadmium-ammonium double sulfates is achieved in three stages with the formation of crystals of the composition $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in two stages of crystallization and the degree of extraction of nickel 99 %, as well as $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ at the third stage of crystallization. Iron remains in solution after all valuable components have been isolated.

Keywords:

processing, nickel-cadmium electrode mass, double nickel-ammonium sulfate, double ammonium cadmium sulfate, crystallization, sulfuric acid leaching

Acknowledgments:

the article was prepared using the equipment of the Center for Collective Use MIREA with the support of the Russian Ministry of Education and Science (RF 2296,61321X0010, No. 075-15-2021-689 from 09/01/2021).

For citation:

Uvarov B. V., Tsygankova M. V., Chernyshova O. V. Technology of crystallization separation of nickel and cadmium in the processing of nickel-cadmium electrode mass of alkaline batteries // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 249–253. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.047

Введение

Содержание кадмия в земной коре составляет около $1,4 \cdot 10^{-5}$ % (по массе). Известно несколько минералов кадмия, однако они не имеют практического значения, так как не образуют собственных крупных месторождений. Мировые запасы кадмия сосредоточены в свинцово-цинковых месторождениях. Типичная цинковая руда содержит 0,2–0,3 % Cd. Исключение — месторождение в провинции Гуйчжоу (Китай), где его содержание в руде составляет 2–8 кг/т. Промышленными источниками кадмия служат промежуточные продукты цинкового производства [1]. По данным “US Geological Survey” (USGS), Россия входит в восьмерку стран производителей кадмия [2], обеспечивая около 5 % от общемирового производства. Основной объем кадмия (слитки) производится на Челябинском цинковом заводе (ОАО). Кировоградский медеплавильный комбинат (ЗАО) производит кадмиевую губку. Завод «Электроцинк» (ПАО), на долю которого приходилось около 1 % производимого кадмия, закрыт с декабря 2018 г. [3]. Практически весь объем производимого в России кадмия экспортируется в Индию, Китай и Нидерланды. Россия же импортирует кадмий из Казахстана [4].

Около 80 % кадмия используется в никель-кадмиевых источниках питания. Предприятия электрохимической энергетики нуждаются в высококачественном кадмийсодержащем сырье для изготовления электродных материалов. Для стабильного обеспечения кадмием таких предприятий можно использовать вторичные ресурсы — отработавшие никель-кадмиевые аккумуляторы (НКА).

Для извлечения не только кадмия, но и никеля из отработавших свой ресурс НКА необходимо на 46 и 75 % меньше энергии соответственно по сравнению с извлечением и очисткой первичных металлов из минерального сырья.

Вторичное производство кадмия в мире составляет около 20 % полного металлического производства. Большая часть вторичного металла производится при переработке Ni-Cd батарей.

Переработка НКА может осуществляться тремя различными способами: пирометаллургическим, гидрометаллургическим, гибридным, или комбинированным, сочетающим пиро- и гидрометаллургические методы получения металлов или их соединений [5].

Перспективным методом извлечения ценных компонентов из НКА является сернокислотное выщелачивание. Серная кислота — дешевый и распространенный реагент, позволяющий при использовании ее в качестве выщелачивающего агента извлекать в раствор Cd, Ni и Fe из НКА. Выделение из получаемых растворов ценных компонентов в виде гидроксидов последовательным осаждением [6] не эффективно и создает трудности в процессе очистки от железа. Добавление к раствору выщелачивания НКА, содержащему катионы Cd, Ni и Fe, расчетного количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ приводит к образованию соответствующих двойных сульфатов, которые могут быть выделены из раствора методом кристаллизации. Среди соединений состава $\text{MSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (солей Туттона), где $\text{M} = \text{Ni}$, Cd и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, самая низкая растворимость у $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7,04 г/100 г H_2O 25 °C; 1,37 г/100 г H_2O 0 °C). Растворимость $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 72,3 и 124,4 г/100 г H_2O 25 °C соответственно [7].

Целью работы является кристаллизационное выделение и разделение соединений кадмия и никеля из сернокислого раствора выщелачивания НКА в виде $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ без предварительного выделения железа в виде гидроксида.

Экспериментальная часть

Методика

В качестве исходного вещества использовали образец никель-кадмиевой аккумуляторной массы состава, %: Cd 12,7; Ni 29,5; Fe 1,4 %; C 36,1. Также в работе были использованы H_2SO_4 (ХЧ) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ХЧ).

Выщелачивание никель-кадмиевой аккумуляторной массы проводили раствором серной кислоты (1,5–2,0 моль/л) в стаканах в течение 0,5–7 ч при комнатной температуре, соотношение Т : Ж = 1 : 2÷8. Перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки. После окончания выщелачивания пульпу фильтровали под вакуумом, осадок промывали на фильтре водой. Водную фазу от выщелачивания анализировали на содержание Ni, Cd и Fe.

Кристаллизацию двойных сульфатов никеля-аммония и кадмия-аммония проводили путем введения расчетных количеств насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в предварительно упаренные горячие растворы выщелачивания. Растворы выщелачивания упаривали на роторном испарителе при температуре 90 °С и равномерном вращении круглодонной колбы (40–50 об/мин).

Суммарное содержание кадмия и никеля в растворах определяли методом комплексонометрии по методике определения никеля с использованием индикатора мурексида [8]. Содержание никеля и железа в растворах определяли методом фотометрии на спектрофотометре КФК-3КМ. Для определения содержания никеля и железа в донных фазах после кристаллизации, расчетную навеску образца растворяли в воде. Содержание железа в растворе определяли с использованием фотометрической методики, основанной на образовании сульфосалицилатного комплекса железа при pH 5,0–5,4 [9]. Содержание никеля в растворах определяли также фотометрическим методом, основанном на образовании буро-красного комплекса никеля (II) с диметилглиоксимом [10]. Содержание кадмия рассчитывали по разнице между содержанием кадмия и никеля, определенным методом титрования, и никелем, определенным методом фотометрии.

Фазовый состав равновесных твердых фаз определяли методом порошкового рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых образцов проводился при комнатной температуре на настольном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Япония) (рентгеновская трубка с медным анодом, непрерывный режим съемки — 2 град/мин, величина шага 0,02 ° в интервале углов 2θ 5–70°, без вращения образца). Съемку проводили на воздухе.

Результаты и обсуждение

Изучено влияние продолжительности выщелачивания и соотношение фаз Т : Ж на извлечение кадмия и никеля в раствор.

Выщелачивание проводили серной кислотой с концентрацией ~ 1,7 моль/л, которая соответствует концентрации H_2SO_4 в электролите отработанных свинцовых аккумуляторов [11], с целью извлечения не только никеля и кадмия, но и утилизации H_2SO_4 . По данным рентгенофазового анализа установлено, что в составе исследуемой никель-кадмиевой аккумуляторной массы (НКАМ) присутствуют три фазы: графит, NiO и CdO. Извлечение кадмия и никеля в раствор из НКАМ осуществляется в результате следующих реакций:



Соотношение фаз (Т : Ж) оказывает существенное влияние на степень извлечения металлов в раствор. Так, при соотношении Т : Ж, равном 1 : 2, в раствор переходит, 45 и 79,1 % никеля и кадмия соответственно. Увеличение соотношения Т : Ж до 1 : 4 приводит к повышению степени извлечения никеля и кадмия до 86 и 94,5 % соответственно. Дальнейшее увеличение соотношения фаз не приводит к увеличению степени извлечения металлов в раствор.

Нами показано, что степень извлечения кадмия в раствор повышается с 73 до 96,6 % с увеличением продолжительности выщелачивания от 0,5 до 4 ч. Степень извлечения никеля в раствор составляла около 88 %. Дальнейшее увеличение продолжительности выщелачивания до 7 ч не приводит к изменению степени извлечения металлов в раствор.

Входящий в состав НКАМ графит не оказывает влияния на степень извлечения кадмия и никеля в раствор за счет конкурирующей сорбции. Результаты серии экспериментов по сорбции кадмия и никеля на графите показали, что катионы данных металлов из слабокислых растворов при pH < 2 не сорбируются. Сорбцию проводили на графите (ВЭТ = 1,2 м²/г), который используется при производстве анодной массы, в динамических условиях в течение 24 ч.

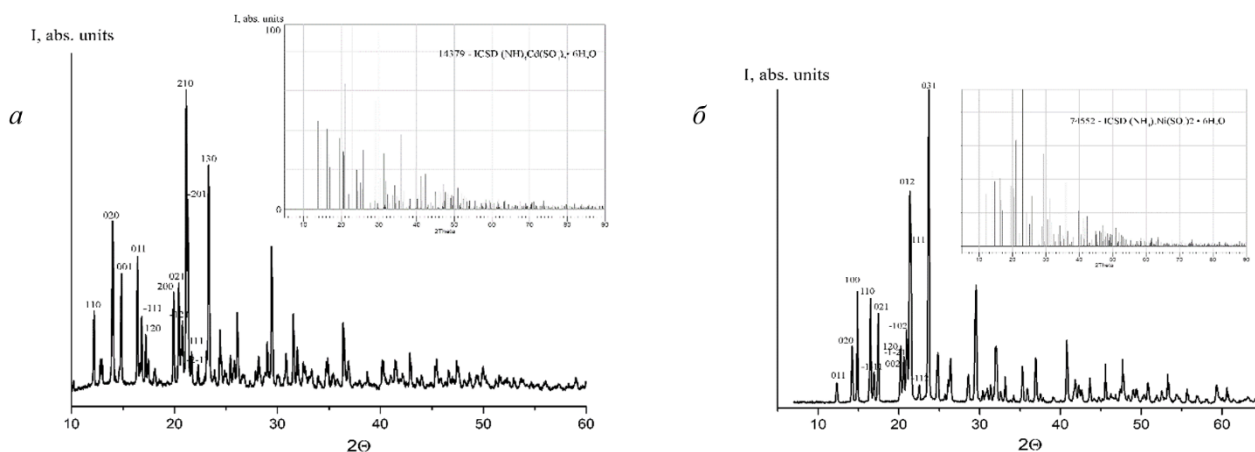
Полученный после сернокислотного выщелачивания раствор содержал, г/л: 36,35 Cd, 52,05 Ni, 0,57 Fe. Из полученного раствора никель выделяли методом кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при добавлении расчетного количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. После первой стадии кристаллизации было выделено

до 83 % никеля. Как видно из таблицы, после первой стадии кристаллизации в маточном растворе остается до 19,4 г/л никеля. После второй стадии кристаллизации содержание никеля в маточном растворе было снижено до 0,58 г/л. Степень извлечения никеля на второй стадии кристаллизации составило около 97 %.

Состав маточных растворов и кристаллических осадков,
полученных после выделения никеля из раствора выщелачивания НКА ($T = 5^\circ\text{C}$)

Ступени кристаллизации	Маточный раствор, г/л			Состав кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %		
	Fe	Ni	Cd	Fe	Ni	Cd
1	0,65	19,42	32,85	0,02	12,69	0,94
2	5,94	0,58	92,18	0,40	11,70	2,33

Полученные за две ступени кристаллизации осадки представляют собой однофазный продукт — двойной сульфат никеля-аммония состава $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рисунок, а), содержащий примеси железа (0,02—0,4 %) и кадмия (0,94–2,33 %).



Рентгенограммы осадков, полученных при выделении никеля из раствора выщелачивания НКА (а) и после выделения кадмия из раствора от выделения соли никеля (б)

Далее из полученного маточного раствора после выделения никеля была проведена кристаллизация двойного сульфата кадмия-аммония. Удаление воды составило около 60 %. Полученный кадмийсодержащий осадок содержит примеси железа (0,65 %) и никеля (0,09 %) и представляет собой двухфазный продукт из двойных сульфатов кадмия-аммония $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. рисунок, б).

Двойные сульфаты никеля-аммония и кадмия-аммония в дальнейшем могут быть переработаны на гидроксид никеля и оксид кадмия соответственно для возврата в цикл производства аккумуляторов.

Таким образом, использование метода кристаллизации для выделения и разделения соединений кадмия и никеля в виде $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ без предварительного выделения железа в виде гидроксида позволяет получать кристаллические, хорошо фильтруемые осадки, что позволяет избежать технологических трудностей на стадии фильтрации. Железо же в этом случае остается в маточном растворе после выделения всех ценных компонентов.

Выводы

1. Предложена технология переработки никель-кадмиевой электродной массы щелочных аккумуляторов, включающая сернокислотное выщелачивание и последующую кристаллизацию основных компонентов системы — кадмия и никеля — в виде двойных сульфатов $\text{MSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (солей Тугтона), где $M = \text{Ni}, \text{Cd}$.

2. Выявлены закономерности поведения никеля и кадмия на стадии выщелачивания раствором серной кислоты и кристаллизации двойных сульфатов. Отмечено, что при $T : Ж = 1 : 4$ и времени контакта фаз 4 ч на стадии сернокислотного выщелачивания в раствор извлекается до 96,6 % Cd и 88 % Ni.

3. Показано, что разделение кадмия и никеля из сернокислотного раствора выщелачивания никель-кадмиевой аккумуляторной массы осуществляется трехстадийной кристаллизацией с получением $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, за две стадии кристаллизации со степенью извлечения никеля 99 %, $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — на третьей стадии кристаллизации.

3. Установлено, что железо остается в маточном растворе после выделения всех ценных компонентов. Содержание железа в полученных кристаллических осадках двойных сульфатов никеля-аммония и кадмия-аммония не превышает 0,4 и 0,65 % соответственно.

Список источников

1. Наумов А. В. Обзор мирового рынка кадмия // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2006. № 1. С. 18–23.
2. Mineral Resources Program. US Geological Survey. URL: <http://minerals.usgs.gov>.
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 13-2020. Производство свинца, цинка и кадмия. М.: Бюро НДТ, 2020. 258 с.
4. The Observatory of Economic Complexity. URL: <https://oec.world/en>.
5. Blumbergs E., Serga V., Platadis E., Maiorov M., Shishkin A. Cadmium Recovery from Spent Ni-Cd Batteries: A Brief Review // Metals. 2021. № 11. P. 1714–1728.
6. Способ изготовления компонентов активных масс отрицательных электродов для щелочных аккумуляторов при их регенеративной переработке : пат. 2344520 Рос. Федерация. № 2007101556/09 ; заявл. 27.07.08 ; опубл. 20.01.09, Бюл. №2. 5 с.
7. Seidell A., Linke W. F. Solubilities. Inorganic and Metalorganic Compounds. A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature. New York: Van Nostrand, 1958. 1487 p.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
9. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
10. Методы анализа лакокрасочных материалов / С. Т. Байбаева [и др.]. М.: Химия, 1974. 472 с.
11. Мартиросян М. В., Арстамян Ж. М., Амян А. В., Агбальян А. С. Обезвреживание электролита отработанных свинцовых аккумуляторов // Вестник Национального политехнического университета Армении. Металлургия, Материаловедение, Недропользование. 2016. № 1. С. 22–33.

References

1. Naumov A. V. Obzor mirovogo rynka kadmiya [Overview of the world market for cadmium]. *Izvestiya VUZov. Tsvetnaya metallurgiya* [University news. Non-ferrous metallurgy], 2006, no. 1, pp. 18–23. (In Russ.).
2. Mineral Resources Program. US Geological Survey. Available at: <http://minerals.usgs.gov>.
3. *Informatsionno-tekhnicheskii spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam* [Information and technical guide to the best available technologies]. ITS 13-2020. Proizvodstvo svintsa, tsinka i kadmiya [Production of lead, zinc and cadmium]. Moscow, Byuro NDT, 2020, 258 p. (In Russ.).
4. The Observatory of Economic Complexity. Available at: <https://oec.world/en>.
5. Blumbergs E., Serga V., Platadis E., Maiorov M., Shishkin A. Cadmium Recovery from Spent Ni-Cd Batteries: A Brief Review. *Metals*, 2021, no. 11, pp. 1714–1728.
6. *Sposob izgotovleniya komponentov aktivnykh mass otricatel'nykh elektrodov dlya shchelochnykh akkumulyatorov pri ih regenerativnoy pererabotke* [Method for manufacturing components of active masses of negative electrodes for alkaline batteries during their regenerative processing]. Pat. 2344520 RU, 5 p. (In Russ.).
7. Seidell A., Linke W.F. Solubilities. Inorganic and Metalorganic Compounds. A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature. New York, Van Nostrand, 1958, 1487 p.
8. Shvartsenbakh G. *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration]. Moscow, Khimiya, 1970, 360 p. (In Russ.).
9. Marchenko Z. *Fotometricheskoye opredeleniye elementov* [Photometric determination of elements]. Moscow, Mir, 1971, 501 p. (In Russ.).
10. Baybayeva S. T., Mirkind L. A., Krylova L. P., Navyazhskaya E. A., Salova A. S. *Metody analiza lakokrasochnykh materialov* [Methods of analysis of paintwork materials]. Moscow, Khimiya, 1974, 472 p. (In Russ.).
11. Martirosyan M. V., Arstamyanyan Zh. M., Amyan A. V., Agbalyan A. S. Obezvrezhivaniye elektrolita otrabotannykh svintsovykh akkumulyatorov [Neutralization of the electrolyte of spent lead batteries]. *Vestnik Natsional'nogo Politekhnikeskogo Universiteta Armenii. Metallurgiya, Materialovedeniye, Nedropol'zovaniye* [Bulletin of the National Polytechnic University of Armenia. Metallurgy, Materials Science, Subsoil use], 2016, no. 1, pp. 22–33. (In Russ.).

Информация об авторах

Б. В. Уваров — аспирант;

М. В. Цыганкова — кандидат химических наук, доцент;

О. В. Чернышова — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

B. V. Uvarov — Graduate Student;

M. V. Tsygankova — PhD (Chemistry), Associate Professor;

O. V. Chernyshova — PhD (Engineering), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.