

На правах рукописи

Холин Юрий Юрьевич

**ПЕРЕРАБОТКА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТРАБОТАННЫХ
ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Специальность 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Томский политехнический университет» и в ЗАО «Кузбассэлемент», г. Ленинск-Кузнецкий Кемеровской области.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Жерин Иван Игнатьевич.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Коробочкин Валерий Васильевич

кандидат химических наук, доцент

Макасеов Юрий Николаевич

Ведущая организация:

ОАО «Завод автономных источников тока», г. Саратов

Защита диссертации состоится 14 марта 2008 года в ____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ДС 212.025.03 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, просп. Ленина, 2.

С диссертацией можно ознакомиться в научно – технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55.

И. о. ученого секретаря совета по защите докторских и кандидатских диссертаций, доктор технических наук

Т.И. Гузеева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Поиск путей совершенствования технологий в области переработки техногенных отходов становится все более актуальным с развитием традиционных и новых отраслей промышленности. Повышенного внимания требуют технологии переработки и вторичного использования опасных для человека и окружающей среды тяжелых металлов и их соединений. В этом аспекте переработка техногенных отходов предприятий практически всех отраслей промышленности, в том числе и химической, имеет особую значимость. Как правило, переработке подлежат материалы, состоящие из комплекса химических соединений, не встречающихся совместно в естественной природной среде, что требует разработки и освоения новых технологий.

Отработанные щелочные аккумуляторы, основными компонентами которых являются весьма ценные, но токсичные соединения никеля и кадмия, в полной мере относятся к таким видам техногенных отходов.

Гидрометаллургическая переработка активной массы оксидноникелевого электрода является предпочтительной в сравнении с известными пирометаллургическими методами. Наряду с высокими экономическими показателями гидрометаллургическая переработка позволяет минимизировать воздействие вредных производственных факторов на окружающую среду, вернуть в производственный цикл наиболее ценный компонент щелочного аккумулятора гидрат закиси никеля (ГЗН). Наряду с положительными факторами применения гидрометаллургического метода существует и ряд проблем, требующих своего разрешения, и к наиболее существенным из них можно отнести следующие.

1. Необходимость повышения экономических показателей процесса регенеративного производства ГЗН за счет снижения потерь никеля на разных стадиях передела, совершенствования технологических процессов.

Основные потери никеля происходят при механическом извлечении активной массы из положительного электрода, на операциях сернокислотного выщелачивания никеля из активной массы и очистки сульфатного раствора от примесей. В зависимости от применяемого способа механического извлечения массы величина потерь никеля составляет от 4 до 7 %. Потери возрастают при очистке извлеченной активной массы от железа магнитной сепарацией. Устанавливаются ограничения по содержанию железа в 1,5-3,0% в массе, поступающей на выщелачивание, для снижения потерь никеля на последующей операции очистки раствора NiSO_4 от железа. Потери никеля на стадии выщелачивания не превышают 2-4 % однако в отличие от предыдущих, эти потери относятся к невозвратным. В зависимости от способа проведения операции очистки сульфатного раствора от железа величина потерь никеля на данной стадии может достигать 5-10%.

2. Утилизация отрицательных электродов – железо-кадмиевых, кадмиевых.

Исходный Cd-содержащий материал – активная масса отрицательных электродов щелочных аккумуляторов - в общем случае состоит из некоторого соотношения оксидов кадмия и железа CdO/Fe_3O_4 . При промышленной переработке аккумуляторов проблематично произвести отделение электродов, содержащих смесь CdO и Fe_3O_4 , от электродов с чистой железной или кадмиевой активными массами. По этой причине метод пирометаллургической отгонки кадмия не будет достаточно эффективным с точки зрения экономики процесса – в печь-дистиллятор будут поступать массы с усредненным достаточно низким показателем по содержанию кадмия. Проблематичным в этом случае может оказаться и сам процесс дистилляции, поскольку содержащееся в исходной шихте железо (III) будет препятствовать процессу восстановления кадмия.

В литературе отсутствуют сведения, о каких либо универсальных методах регенерации компонентов активных масс отрицательных Cd-содержащих электродов, разработка таких методов остается актуальной задачей. В то же время применение гидрометаллургического метода позволяет решить как экологические проблемы по утилизации Cd-содержащих материалов, так и возратить в производственный цикл компоненты отрицательных электродов.

Цель работы.

Целью работы является создание производства по комплексной переработке отработанных щелочных аккумуляторов в ЗАО «Кузбассэлемент» на основании анализа существующих технологий, исследования и оптимизации процессов регенеративного получения ГЗН, исследования процессов и разработки технологии по регенеративной гидрометаллургической переработке активных масс отрицательных Cd-содержащих электродов, выполнения проектных и монтажных работ, отработки технологических параметров процессов в опытно-промышленных, промышленных условиях.

Задачи исследования.

Разработка технологии переработки оксидоникелевых электродов с целью максимального снижения потерь никеля на стадиях передела.

- экспериментальное определение оптимальных способов отделения положительного электродного материала (ПЭМ) от железной составляющей на стадиях физико-механических операций;

- исследование влияния различных факторов на процесс сернокислотного выщелачивания никеля из ПЭМ;

- экспериментальное определение оптимальных технологических параметров процесса очистки растворов сульфата никеля: от железа в зависимости от соотношения концентраций Fe и Ni в исходных растворах; от примесей кальция и магния при различных способах утилизации результирующих растворов – производство ГЗН, производство никеля сернокислого;

- определение влияния способов очистки растворов сульфата никеля на электрохимические характеристики ГЗН.

- утилизация железистого кека в виде оксида железа (III).

На основании проведенных исследований создано производство по комплексной переработке отработанных щелочных аккумуляторов. Годовой экономический эффект при производстве 240 тонн гидрата закиси никеля составляет 33, 36 млн.рублей.

Основные положения диссертации отражены в следующих работах:

1. Холин Ю.Ю., Дмитриенко В.П., Песецкий В.И. Разработка технологии гидрометаллургической переработки активных масс отрицательных электродов щелочных аккумуляторов. // Электрохимическая энергетика. Саратов: 2006, т.6, вып. 4, с. 216 - 226.
2. Холин Ю.Ю., Песецкий В.И., Дмитриенко В.П. Извлечение активной массы положительного электрода в процессе переработки щелочных аккумуляторов.// Электрохимическая энергетика. Саратов.: 2007, т.7, вып. 3, с. 68-72.
3. Дмитриенко В.П., Жерин И.И., Холин Ю.Ю., Песецкий В.И. Оптимизация процессов переработки положительных активных масс щелочных аккумуляторов.// Электрохимическая энергетика. Саратов.: 2007, т.7, вып. 4, с.183-188
4. Kholin Yu.Yu., Pesetsky V.I., Dmitrienko V.P. Complex regenerative processing of alkaline batteries. 8 th International Conference «Advanced batteries and accumulators» [A.V.A.-8], June, 2007, Brno University of technology, Brno, Czech Republic. P. 207-211
5. Дмитриенко В.П., Холин Ю.Ю. Регенерация активных масс в производстве щелочных аккумуляторов // Тез. докл. IV межд. науч. практич. конференции Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности. Изд-во ТПУ.: Томск 2007. с.123.
6. Положит. решение № 2006139111. Способ очистки раствора сульфата никеля от железа./ Холин Ю.Ю.
7. Положит. решение № 2006134396. Способ извлечения никеля из отработанных щелочных аккумуляторов ламельной конструкции./Холин Ю.Ю
8. Положит. решение № 2006134395. Способ выщелачивания никеля из порошка ламелей щелочных аккумуляторов. / Холин Ю.Ю., Латовина Г.И., Абабкова Е.В., Кошелева О.В.
9. Положит. решение № 2007101556. Способ изготовления компонентов активных масс отрицательных электродов при их регенеративной переработке. / Холин Ю.Ю., Дмитриенко В.П., Песецкий В.И.
10. Холин Ю.Ю., Крупин А.И., Дмитриенко В.П., Жерин И.И. Материалы 17 Научно-технической конференции по источникам тока «Интербат» г.Санкт-Петербург, 1-3 октября 2007. с 57-58.
11. Жерин И.И., Дмитриенко В.П., Холин Ю.Ю. // Известия ТПУ, 2007 (статья принята к публикации).

извлечения никеля из электрода с 70% до 98%. Среднестатистическое содержание железа в ПЭМ составляет 5,3-6,4% масс. к никелю.

2. Сравнительно высокая степень извлечения никеля (96,59%) обеспечивается применением разработанного гидрометаллургического метода переработки активной массы оксидноникелевых электродов. Установлено, что технология двухстадийной очистки раствора сульфата никеля от железа позволяет производить гидрометаллургическую переработку исходного ПЭМ с содержанием железа до 14% масс. к Ni, а потери никеля при очистке раствора сульфата никеля от железа не превышают 0,6% от его исходного количества. Остаточное содержание железа в очищенном растворе сульфата никеля не превышает 0,15% масс. к Ni.

3. Исследованы два способа ведения процесса выщелачивания Ni – добавление H_2SO_4 конц. в водную суспензию ПЭМ, внесение ПЭМ в раствор H_2SO_4 . Проведенные изменения технологических параметров, аппаратного оформления процесса (внедрение схемы реактор - нутч-фильтр - ресивер, изменение конструкции реактора) позволили достичь следующих показателей: время проведения процесса – 2,5 часа; средний показатель извлечения никеля в раствор после операций выщелачивания и фильтрования – 99,38%.

4. Экспериментально изучены процессы очистки раствора $NiSO_4$ от Ca и Mg методом осаждения фтористых солей Ca и Mg и методом перевода никеля в карбонат раствором кальцинированной соды. Применение метода осаждения фтористых солей в технологии регенеративного получения ГЗН является экономически целесообразным. Карбонатный метод может использоваться в производстве никеля серноокислого, поскольку позволяет производить очистку никеля от сульфата натрия.

5. Проведены исследования процессов разделения оксидов железа и кадмия методами пиро- и гидрометаллургии.

5.1. Пирометаллургический метод. Низкие степени извлечения Cd из шихты оставляют нерешенной проблему утилизации Cd-содержащих отходов.

5.2. Гидрометаллургический метод. Разработан метод разделения Cd и Fe из смеси их оксидов, позволяющий вернуть в производство щелочных аккумуляторов основные компоненты отрицательных масс – $Cd(OH)_2$, Fe_2O_3 . Определена технология, включающая проведение следующих операций:

- выщелачивание металлов (Cd, Fe) серной кислотой;
- очистка сульфатного раствора от нерастворимого остатка фильтрованием;
- перевод металлов (Cd, Fe) в гидроксиды реакцией с раствором NaOH;
- окисление $Fe(OH)_2$ до $Fe(OH)_3$ реакцией с кислородом воздуха;
- перевод $Fe(OH)_3$ в Fe_2O_3 увеличением температуры пульпы до 85°C;
- перевод гидроксида кадмия (II) в гидроксосульфат реакцией с H_2SO_4 ;
- фильтрование Fe – Cd пульпы с целью очистки от примесей Ca, Mg, Mn;
- водная репульпация Fe – Cd кека, выщелачивание Cd серной кислотой;
- утилизация раствора $CdSO_4$ в виде $Cd(OH)_2$ реакцией с NaOH;

Разработка гидрометаллургической технологии регенеративной переработки отрицательного электродного материала (ОЭМ) отработанных щелочных аккумуляторов:

- проведение сравнительного анализа методов гидрометаллургической и пирометаллургической переработки ОЭМ щелочных аккумуляторов;
- разработка метода гидрометаллургического разделения исходных оксидов железа и кадмия;
- определение наличия сопутствующих примесей и способов их удаления;
- изучение возможности использования регенерируемых веществ – гидроксида кадмия (II) и оксидов железа в качестве компонентов ОЭМ.

Научная новизна.

Впервые предложен метод регенеративной переработки активной массы оксидноникелевых электродов, состоящий из комплекса физикомеханических и гидрометаллургических операций, при котором среднее извлечение никеля в очищенный от примесей раствор сульфата никеля составляет 96,59%.

Впервые разработан и применен метод гидрометаллургической регенеративной переработки активных масс отрицательных электродов, позволяющий вернуть в производство щелочных аккумуляторов исходные компоненты – гидроксид (оксид) кадмия (II), оксид железа (III).

Практическая значимость.

На предприятии - изготовителе щелочных аккумуляторов ЗАО «Кузбассэлемент» создано специализированное производство, перерабатывающее все виды выведенных из эксплуатации никель-кадмиевых, никель-железных аккумуляторов ламельной конструкции независимо от типа применяемой в отрицательном электроде активной массы. Регенерируемые гидроксид кадмия и гидрат закиси никеля используются в производстве аккумуляторов.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

- технология переработки оксидноникелевых электродов с целью возвращения в производство щелочных аккумуляторов гидрата закиси никеля;
- технология регенерации кадмия из отрицательного электродного материала с целью возврата кадмия в производственный цикл и улучшения экологической обстановки.

Личный вклад автора заключается в формулировке основных направлений исследований, организации и проведении исследовательских работ и в обработке результатов, в организации и проведении работ по созданию в ЗАО «Кузбассэлемент» производства переработки активных масс.

Организованы и проведены проектные, пусконаладочные работы. Составлены и отработаны технологические регламенты.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 3 статьях, получены положительные решения по 4 заявкам на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, приложений и списка литературы. Работа изложена на 165 страницах,

содержит 32 рисунка и схемы, 27 таблиц. Библиографический материал насчитывает 101 наименование.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы были представлены:

- 8 th International Conference «Advanced batteries and accumulators» [A.V.A.-8], June, 2007, Brno University of technology, Brno, Czech Republic.

- IV Международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» Томск, июнь 2007г.

- 17 Научно-техническая конференция по источникам тока «Интербат», г.Санкт-Петербург, 1-3 октября 2007 г.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирован перечень основных проблем, требующих разрешения в процессе создания производства по регенеративной переработке щелочных аккумуляторов.

Первая глава содержит анализ публикаций освещающих основные способы утилизации отработанных щелочных аккумуляторов. Особое место отведено анализу переработанных никель- и кадмий-содержащих материалов. Приводится обоснование сформулированных задач и способов их решения.

Во второй главе приведено описание созданного в 2004 г в ЗАО «Кузбассэлемент» опытно-промышленного производства по переработке щелочных аккумуляторов (для определения направлений исследований). Приведено обоснование компоновочных и технологических решений, выбора технологического оборудования. Дано описание химии процессов.

Определены основные направления исследовательских работ по совершенствованию технологии производства:

1. Сокращение потерь никеля на стадиях передела.
2. Определение способа очистки раствора сульфата никеля от кальция и магния.
3. Переработка отрицательных масс – железных, железокадмиевых – гидрометаллургическим методом с получением $Cd(OH)_2$, Fe_2O_3 .

Третья глава. В первой части главы проводится теоретический анализ процесса получения очищенных от примесей растворов сульфата никеля как совокупности технологических физикомеханических и гидрометаллургических операций. Обсуждаются применяемые критерии построения существующих технологических линий, основным из которых является введение ограничений по содержанию железа в полупродукте – положительном электродном материале, поступающем с операций физикомеханического извлечения никельсодержащего материала из аккумулятора на операции гидрометаллургического передела. Показаны причины такого ограничения:

ет следующий химический состав (% масс.): Cd – 73,0-75,0; Fe – не более 0,1; Ca – не более 0,2; Mg, Mn – следовые количества; SO_4^{2-} – не более 0,5.

Выводы к главе IV.

1. При разделении кадмия и железа из смеси их оксидов пирометаллургическим методом степень извлечения кадмия из исходной шихты составляет:

- 92,4% при восстановлении водородом;
- 88,9% при восстановлении коксовой крошкой; параллельно протекает реакция окисления кадмия оксидом железа (III), что приводит к уносу оксида кадмия (II) в виде аэрозолей из зоны дистилляции;

- имеет место высокое остаточное содержание кадмия в шихте (8-12% масс. Cd к Fe)

2. При гидролитическом осаждении железа (III) из растворов сульфата кадмия и железа величина pH гидролиза изменяется от 2,8 ... 4,0 до 4,3 ... 5,1 при этом происходит увеличение концентрации ионов кадмия в растворе и уменьшается степень разделения металлов.

3. Оптимальными условиями процесса окисления Fe (II) → Fe (III) в гидратной пульпе гидроксидов металлов являются: температура $45 \pm 5^\circ C$; избыток NaOH 3-5 г/л; использование в качестве окислителей пероксида водорода и кислорода воздуха (время процесса составляет 2,5-3 часа и 20-22 часа соответственно).

4. Повышение температуры раствора до $80-85^\circ C$ приводит к необратимому превращению гидроксидов железа (II и III) в оксиды FeO, Fe_2O_3 ; это ограничивает температуру окисления Fe (II) → Fe (III).

5. При сернокислотном избирательном выщелачивании кадмия из гидроксидной пульпы восстановление железа (III) и его переход в жидкую фазу предотвращается добавлением в раствор пероксида водорода (до 1 мл на 1 г гидроксида кадмия (II), при этом pH изменяется до конечного значения 3,5; сопутствующие примеси Ca, Mg, Mn переходят в раствор сульфата кадмия.

6. Получение очищенного от примесей раствора сульфата кадмия проводится через стадию образования гидросульфата Cd при 10-15%-ном дефиците серной кислоты при pH=7 – 7,5; выщелачивание кадмия проводится из репульпируемого Fe-Cd кека, полученного после фильтрования первого раствора, до конечного значения pH=3,0-5,0.

7. Электрохимические характеристики активных масс, приготовленных на основе полученного гидроксида кадмия и оксида железа показывают целесообразность их применения в производстве щелочных аккумуляторов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Физикомеханические операции. Предложенное изменение дисперсного состава положительной активной массы ее термической обработкой при проведении реакции разложения $Ni(OH)_2$ до NiO позволяет увеличить степень

а) при использовании в качестве восстановителя коксовой крошки

1. Образование оксида углерода $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ (6)
2. Восстановление кадмия $CO + CdO \rightarrow Cd + CO_2$ (7)
3. Образование оксида углерода $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ (8)
4. Окисление Cd, $Cd + Fe_2O_3 \rightarrow CdO + 2FeO$ (9)
5. Восстановление оксида железа $3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$ (10)

б) При использовании в качестве восстановителя водорода:

1. Восстановление оксида кадмия $CdO + H_2 \rightarrow Cd + H_2O$ (11)
2. Восстановление оксидов железа $3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$ (12)
- $Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$ (13)

Показано, что присутствие железа, как при использовании коксовой крошки, так и водорода препятствует процессу восстановления и возгонки кадмия, следствием является высокое остаточное содержание кадмия в шихте.

Приведены результаты и анализ опытно-промышленных испытаний гидрометаллургического разделения кадмия и железа.

Показана возможность получения очищенного от примесей Ca, Mg и Mn Fe-Cd кека состава Fe_2O_3 , $Cd_2(OH)_2SO_4$. Последующее разделение очищенных от примесей металлов производится водной репульпацией Fe-Cd кека и серно-кислотным выщелачиванием кадмия по реакции:



Селективность разделения металлов обеспечивается строго стехиометрическим дозированным (дискретным) расходом серной кислоты, расчет необходимого количества которой производится непосредственно при проведении процесса. Переход железа в жидкую фазу в конце процесса предотвращается добавлением в раствор пероксида водорода. Характер изменения кислотности раствора по времени в зависимости от количества вносимых реагентов показан на рис. 5.

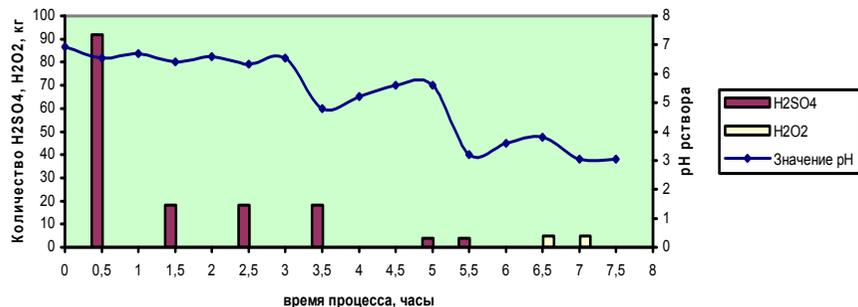


Рисунок 5. Расход серной кислоты и пероксида водорода по времени реакции выщелачивания кадмия при устанавливаемых значениях кислотности раствора.

Очищенный фильтрованием раствор сульфата кадмия утилизируется реакцией с раствором NaOH. Получаемый в результате гидрат оксида кадмия име-

1. Потери никеля при очистке раствора $NiSO_4$ при гидролизном осаждении Fe (III) в интервале значений $pH=3,0-5,7$ на соосаждение основных солей никеля с железистым кеком, составляющие до 3,5 г Ni на 1г Fe выводимого из раствора;

2. Зависимость остаточного содержания железа в растворе $NiSO_4$, прошедшего очистку методом гидролизного осаждения Fe (III), от количественного соотношения концентраций Fe и Ni в исходном растворе вследствие одновременного протекания реакции восстановления ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} , не осаждаемых при $pH = 3,0-5,7$;

Обсуждается возможность устранения указанных причин в ходе проведения непосредственно процесса очистки растворов от железа, что позволяет снять ограничение на содержание железа в исходном материале и, следовательно, ведет к снижению потерь никеля на стадиях физикомеханических операций.

Результатом проведенного теоретического анализа является конкретизация планируемых исследований по следующим направлениям:

1. Определение условий для проведения процесса постадийной очистки раствора $NiSO_4$ от железа, при котором часть железа с минимальным содержанием никеля выводится из раствора в результате первого осаждения Fe (III). Доочистка раствора $NiSO_4$ проводится одним из двух методов:

- удалением остаточного железа из раствора повышением значения pH до нейтрального;

- предварительным окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} в низких значениях pH раствора с последующим повторением реакции гидролизного осаждения железа.

2. Определение достаточности степени разделения железа и никеля на стадиях физикомеханических операций при условии максимального извлечения никеля.

3. Определение оптимальных режимов выщелачивания никеля из ПЭМ с учетом возможного увеличения железной составляющей в исходном материале, поступающем на гидрометаллургическую стадию процесса.

В экспериментальной части главы дано описание объектов исследований, методов проводимых экспериментов и аналитического контроля. Обсуждаются результаты, полученные в ходе проведения экспериментальных работ.

Экспериментальная часть состоит из четырех разделов:

1. Извлечение ПЭМ из оксидноникелевых электродов.
2. Выщелачивание никеля из ПЭМ.
3. Очистка растворов сульфата никеля от железа.
4. Очистка растворов сульфата никеля от примесей кальция и магния.

Очистка растворов сульфата никеля от железа. Приведено описание шести серий экспериментов.

В первой серии экспериментов изменение и стабилизация кислотности растворов $NiSO_4$ производились добавлением раствора соды при перемешивании,

барботаже воздухом и $t=70-80^{\circ}\text{C}$. Смешивание растворов производилось в течение 30 минут при контроле кислотности среды. Предварительно в сульфатный раствор добавлялся пероксид водорода из расчета 0,2 мл на 100 мл раствора. При достижении заданного значения pH в интервале 1,95-6,98 подачу соды прекращали, осадок отделяли фильтрованием, анализировали полученный кек и фильтрат на содержание Fe и Ni. Осаждение железа производилось из растворов с исходным содержанием Fe к Ni (% масс.): 2,18; 5,12; 10,2, для этого приготовленный раствор с определенным соотношением Fe/Ni разделялся на несколько объемов (10-11 частей), в каждом из которых осаждение заканчивалось при определенном конечном значении pH. На рис.1 приведены результаты анализов железистых кеков, полученных при различной конечной кислотности растворов в диапазоне значений $\text{pH}=1,95-6,8$ для раствора с исходным содержанием Fe к Ni 10,2% масс.

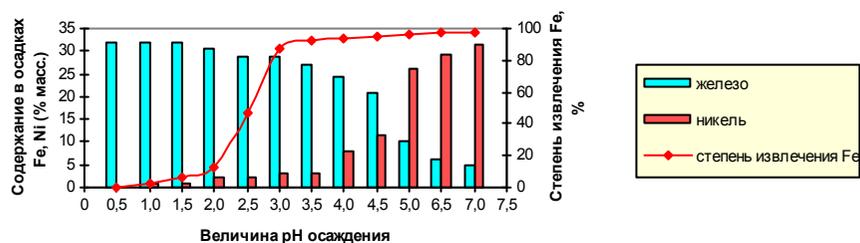


Рис. 1. Состав осадков по никелю и железу, степень извлечения железа из сульфатных растворов в зависимости от величины pH осаждения при проведении реакции гидролизного осаждения железа (III). Содержание Fe в исходных растворах сульфата никеля 10,2 % масс. к Ni.

Увеличение количества соосаждаемого никеля при снижении кислотности сульфатного раствора от величины $\text{pH}=3$ и выше наряду с незначительным увеличением количества осаждаемого железа вполне закономерно, поскольку в момент введения раствора Na_2CO_3 в слабокислый сульфатный раствор в течение некоторого периода времени существуют условия для протекания реакции образования основных солей никеля. Обратная реакция растворения солей происходит тем быстрее, чем ниже значение pH. Дальнейшее увеличение pH среды снижает скорость перехода никеля в раствор, а при нейтральных значениях pH условия для такого перехода отсутствуют.

Из представленных данных (рис.1) следует, что в интервале значений $\text{pH}=3,0-3,5$ гидролизу подвергается 86-88% железа при относительно невысоком соосаждении никеля (11-12% масс. Ni к Fe в осадке). Удаление из раствора осадка, полученного при этих условиях, позволяет провести повторное осаждение железа в более щелочных значениях pH (вторая серия экспериментов). Выводимый из раствора кек второго осаждения может использоваться как оборотный осадок и объединяться с исходным материалом на начальной стадии процесса - выщелачивании (третья серия экспериментов).

- средний показатель извлечения никеля в раствор после операций выщелачивания и фильтрования – 99,38%.

7. Экспериментально изучены процессы очистки раствора сульфата никеля от примесей кальция и магния методом осаждения фтористых солей Ca и Mg и методом перевода никеля в карбонат раствором кальцинированной соды.

Методы позволяют произвести качественную очистку раствора сульфата никеля от Ca и Mg при этом электрохимические характеристики получаемого ГЗН не зависят от способа очистки раствора сульфата никеля от примесей Ca и Mg, а аппаратное оформление метода осаждения фтористых солей на 50-60% ниже по стоимости аппаратного оформления карбонатного метода.

В четвертой главе рассмотрены вопросы регенерации кадмия из отрицательного электродного материала. Глава состоит из двух частей.

В теоретической части дан анализ возможности проведения пирометаллургического процесса разделения Cd и Fe из смеси их оксидов с применением в качестве восстановителя водорода. Проводится обоснование разделения металлов методом гидрометаллургии. Показано, что основной проблемой при гидрометаллургическом разделении Cd и Fe является близость химических свойств кадмия к двухвалентному железу. Стандартные электродные потенциалы (E°) для $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{\circ}$ и $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}^{\circ}$ относительно водородного электрода соответственно составляют – 0,440 В и – 0,403 В. Процесс разделения может быть проведен при окислении Fe^{2+} до Fe^{3+} ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\circ}} = - 0,036\text{В}$), в этом случае необходимо удерживать железо в степени окисления +3 при отделении кадмия. Перевод двухвалентного железа в трехвалентное может проводиться из раствора солей кадмия и железа превращением металлов в гидроксиды и окислением $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ кислородом в водном растворе. Отмечено, что характер образования пульпы металлов (гидратной или оксидной по железу) зависит от температурного режима ведения процесса. Выщелачивание кадмия из гидратной пульпы может осуществляться снижением значения pH раствора до величины менее 7 серной кислотой, при этом в качестве промежуточного продукта при нейтральных значениях pH идет образование основных солей кадмия типа $\text{Cd}_x(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z$. В зависимости от количества добавляемой в раствор кислоты по отношению к кадмию и от выбранных условий ведения процесса образование основных солей может быть преобладающим, что вполне приемлемо для предварительного отделения от железа и кадмия сопутствующих примесей (Ca, Mg, Mn) их переводом в жидкую фазу и фильтрованием. Выделенный осадок повторно репульпируется водой для проведения операции сернокислотного выщелачивания кадмия.

В экспериментальной части приведены методики экспериментов, используемые материалы, методы аналитического контроля, результаты исследований процессов пиро- и гидрометаллургического разделения железа и кадмия.

На основании исследования процессов пирометаллургического разделения Cd и Fe приведены последовательности протекающих реакций:

длительной эксплуатации аккумулятора, вследствие этого происходит сцепление массы с внутренней шероховатой поверхностью ламели;

- изменение дисперсного состава активной массы, при предварительном проведении термического разложения Ni(OH)₂ до NiO, позволяет повысить извлечение никеля при последующем механическом разрушении электрода;

- степень извлечения никеля при термической обработке электродов составляет 88,6% (без термической обработки 70%), совершенствование отдельных узлов при проектировании барабанного грохота позволило повысить степень извлечения до 98%, при этом потери никеля составляют: а) при отделении ПЭМ от ламельной ленты – 1,8%; б) на операции магнитной сепарации – 0,2%.

5. Результаты исследований процессов очистки раствора сульфата никеля от железа и извлечения ПЭМ из оксидоникелевых электродов позволили отказаться от отделения электродов с высоким коррозионным износом на стадии физикомеханических операций, среднестатистический показатель содержания железа при этом в ПЭМ составил 5,3-6,4% масс. к никелю.

6. Исследованы способы ведения процесса выщелачивания никеля: 1) добавлением концентрированной серной кислоты в водную суспензию ПЭМ и 2) внесением ПЭМ в раствор серной кислоты.

6.1. Добавление серной кислоты в водную суспензию ПЭМ:

- при общем времени проведения процесса 6 часов степень выщелачивания никеля не превышает 96%, низкая степень выщелачивания обусловлена образованием в применяемом реакторе осадочного слоя (состоящего из графита и крупнодисперсных частиц оксида никеля), в результате чего скорость реакции, лимитируемая в завершающей стадии процесса внешней диффузией, замедляется;

- на начальном этапе при взаимодействии с кислотой мелкодисперсного оксида никеля, оседание которого предотвращается механическим перемешиванием и барботажом, реакция протекает в кинетической области;

- переход реакции из кинетической в диффузионную область, определяемый по увеличению концентрации кислоты в реакционном объеме, может сопровождаться неконтролируемым ускорением процесса, что ведет к дальнейшему развитию реакции по механизму теплового взрыва.

6.2. Внесение ПЭМ в раствор серной кислоты:

- реакция преимущественно протекает в кинетической области, степень выщелачивания никеля составляет 98%;

- скорость диффузии значительно выше скорости реакции лимитируемой скоростью подачи ПЭМ в раствор.

6.3. Проведенные на основании исследований изменения аппаратурно-технологического оформления процесса позволили достичь следующих показателей:

- время проведения процесса – 2,5 часа;

- средний показатель степени выщелачивания – 99,49%;

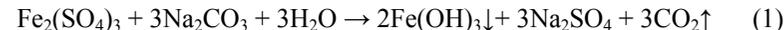
В табл. 1 приведены составы исходных растворов, фильтратов и осадков повторного осаждения, полученных в результате постадийного осаждения железа во второй серии экспериментов.

Таблица 1.

Распределение железа и никеля в фильтратах и осадках второго осаждения при различном соотношении концентраций Fe и Ni в исходных растворах.

№	Содержание в исходном растворе, г/л		Содержание в первом фильтрате, г/л		Содержание во втором фильтрате, г/л		Содержание во втором осадке, % масс.		pH, первое осаждение	pH, второе осаждение
	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe		
1	99,5	4,08	90	0,60	88	0,036	14,2	3,7	3,08	6,5
2	98,0	4,74	89,3	0,63	88	0,036	15,0	3,6	3,15	6,5
3	90,5	10,8	81,5	1,26	79	0,052	16,4	2,8	3,24	6,8
4	85,6	14,2	74,4	1,48	70	0,121	17,2	3,1	3,30	7,0
5	85,1	16,6	74,0	1,91	68	0,167	16,8	2,5	3,35	7,0

Анализ осадков второго осаждения (табл.1) показал присутствие Fe (II) (при преобладающем количестве Fe(OH)₃), не осаждаемого в данных значениях pH из однокомпонентных растворов FeSO₄ (pH < 7,0), следовательно, в данном случае можно говорить о соосаждении Fe(II), сопутствующее началу реакции осаждения никеля. При осаждении первого железистого кека в интервале значений pH=3,08-3,35 (табл.1) реакция гидролиза железа описывается уравнением:

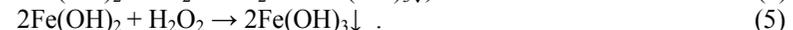
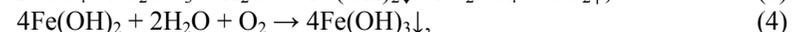
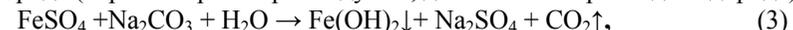


При втором осаждении в интервале значений pH=6,5-7,0 железо в растворе присутствует в виде ионов Fe²⁺, предложена следующая последовательность протекания реакций:

1. При добавлении раствора соды в реакцию вступают ионы Ni²⁺ (преобладающего металла) с образованием карбоната никеля по реакции:



2. Непременным условием реакции осаждения железа является присутствие кислорода (барботаж раствора воздухом, добавление пероксида водорода):



Из раствора NiSO₄ осаждение Fe (II) по реакции (3) возможно при условии предварительного протекания реакции (2), так как гидролиз Fe²⁺ протекает в более щелочных значениях pH раствора в сравнении с реакцией образования NiCO₃. Поскольку в процессе осаждения никеля по реакции (2) участвует незначительное количество ионов Ni²⁺ (начало реакции осаждения Ni), очевидно, что протеканию реакции (3) предшествует адсорбция ионов Fe²⁺ на поверхности образовавшегося в результате реакции (2) NiCO₃, что и является определяющим фактором для возможности последовательного протекания реакций (3-5). Реакции (4, 5) в данном случае конкурируют с реакцией обрат-

ного перехода в раствор Fe (II), образованного в результате реакции (3) и нестабильного в данных условиях (рН<7,0). Анализ осадков из проб, отобранных в процессе стабилизации рН в опытах 4, 5 (табл.1) показал увеличение доли Fe к Ni от следовых количеств в начальный момент реакции до 18,0% и 14,9% соответственно при завершении процесса. Это подтверждает предложенное описание протекания реакций (3-5) по адсорбционному механизму.

Результаты третьей серии экспериментов (табл.2) позволяют сделать вывод о возможности применения второго Fe-Ni кека в качестве оборотного осадка. В данных опытах для получения раствора с требуемым предельным содержанием железа (не более 0,2% масс. к Ni) ограничением является количественное содержание Fe к Ni в исходном растворе, близкое к выбранному значению 14,2% масс., при этом величина остаточного Fe к Ni во втором фильтрате в опытах 2-5 стабилизируется на уровне 0,15-0,16% масс.

Таблица 2.

Распределение Fe и Ni в фильтратах и осадках повторного осаждения при использовании второго Fe-Ni кека в качестве оборотного осадка.

№	Содержание в исходном растворе, г/л		Содержание в первом фильтрате, г/л		Содержание во втором фильтрате, г/л		Содержание во втором осадке, % масс.		рН, первое осаждение	рН, второе осаждение
	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe		
1	93	13,2	88	1,57	86	0,10	16,2	3,31	3,08	6,84
2	90	14,36	86	1,68	84	0,13	14,7	3,64	3,14	6,80
3	89	14,19	86	1,70	83	0,14	17,1	3,88	3,12	6,87
4	91	14,8	88	1,65	85	0,13	14,2	3,71	3,12	6,85
5	90	14,6	86	1,65	84	0,13	16,4	3,78	3,10	6,88

Удаление первого осадка Fe(OH)₃ позволяет вновь создать условия протекания реакции Fe²⁺ → Fe³⁺ увеличением рН среды до сильноокислых значений в присутствии кислорода (четвертая серия опытов) с последующим повторением реакции гидролизного осаждения железа. Процесс может быть повторен многократно для достижения результата по степени очистки раствора от железа (табл. 3).

Таблица 3.

Распределение железа и никеля в фильтратах и осадках при постадийном осаждении железа в интервале рН 2,35 ...2,95.

Наименование раствора	Содержание в растворе, г/л		рН осаждения	Содержание в осадке, г		Масса осадка, г
	Ni	Fe		Ni	Fe	
1. Исходный раствор	73	16,35	2,62	0,09	10,3	19,78
2. Фильтрат после первого осаждения	70	4,93	2,35	0,04	2,80	5,36
3. Фильтрат после второго осаждения	68	2,07	2,48	0,03	0,95	1,85
4. Фильтрат после третьего осаждения	64	1,05	2,95	Сл.	0,70	1,35
5. Фильтрат после четвертого осаждения	62	0,21	-	-	-	-

В табл. 4 приведен баланс никеля на операциях получения раствора сульфата никеля, очищенного от примесей.

Таблица 4.

Баланс никеля на операциях получения раствора NiSO₄

№	Наименование материалов	Количество Ni, %
1.	Отходы ламелей	2,0
2.	Осадок после выщелачивания	0,61
3.	Железистый кек	0,30
4.	Осадок фтористых солей	0,5
	Всего потерь	3,41
5.	Раствор сульфата никеля	96,59

Выводы к главе III.

1. При очистке раствора сульфата никеля от железа с применением кальцинированной соды при гидролизе железа (III) происходит соосаждение никеля, начиная с рН=1,95 и экспоненциально возрастает до рН=7,0; содержание никеля в осадке постоянно для каждого значения рН осаждения и не зависит от соотношения концентраций металлов в растворе.

2. Определены режимы постадийного осаждения железа:

- осаждение первого железистого кека производится в интервале значений рН = 3,0-3,3, при этом в осадок переходит 86-88% железа (III), соосаждение никеля составляет 11-12% от количества осажденного железа;

- осаждение второго железоникелевого кека (являющегося оборотным) производится в интервале значений рН = 6,5-7,0, при этом из раствора выводится 92-96% от остаточного количества железа, содержание никеля в осадке составляет до 6-7 г на 1 г железа (до 5% от исходного количества никеля).

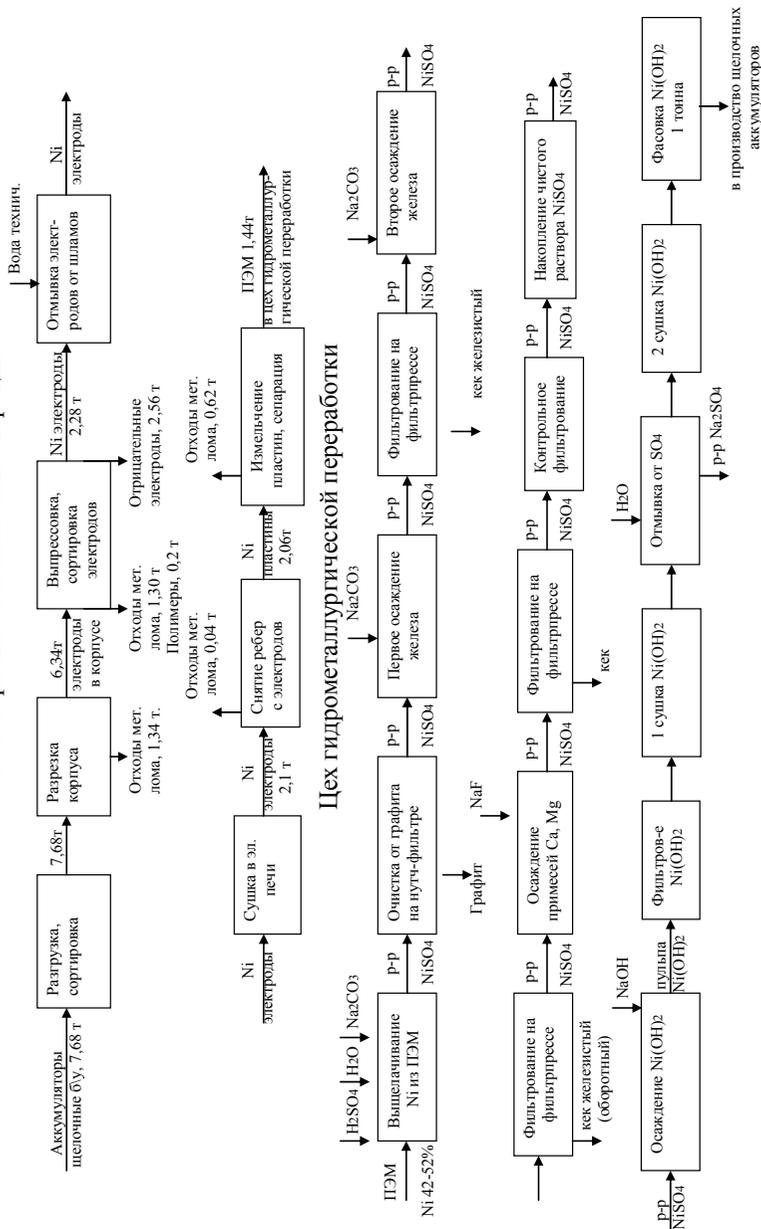
- при содержании Fe к Ni в исходном ПЭМ не более 14% (масс.) требуемая степень очистки раствора от железа (Fe к Ni < 0,2% масс.) достигается приведенным методом постадийного осаждения железа.

3. При очистке раствора сульфата никеля от железа с применением аммиака установлено, что степень соосаждения никеля в сравниваемых интервалах кислотности растворов (рН= 3,0...3,3) при сопоставимых количественных соотношениях Fe/Ni в начальных растворах существенно ниже, чем при применении кальцинированной соды и составляет 3-4% от количества осажденного железа (III); из раствора выводится до 98,7% железа (III); для практического применения метода требуется проведение дополнительных исследований по очистке результирующего раствора от примесей Ca и Mg.

4. Исследованы способы извлечения положительного электродного материала из ламельного электрода, в ходе выполнения работ определено:

- максимально возможное извлечение никеля при использовании различных методов механического разделения составляет 88%, причиной низкой степени разделения является цементация активной массы, происходящая при

Участок физикохимических операций



Цех гидрометаллургической переработки

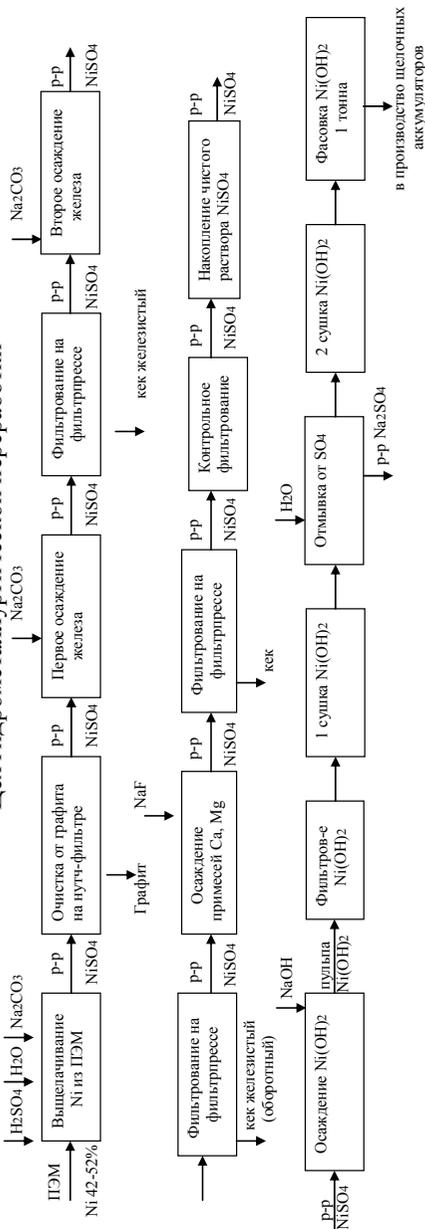


Рис. 4. Технологическая схема производства переработки щелочных аккумуляторов

Результаты показывают возможность удаления 68% Fe из раствора уже при первом осаждении. При последующем снижении pH наблюдается реакция достаточно полного окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, поскольку при повторном осаждении (опыт 2) в осадок переходит 41,7% от оставшегося железа при значении $pH=2,35$, что согласуется с данными первой серии экспериментов.

В пятой серии экспериментов снижение кислотности производилось от начальной величины $pH=1,5$ добавлением в сульфатный раствор металлов (Ni, Fe) аммиака до стабилизации pH в интервале значений 3,2 – 3,38. На рис. 2 представлены данные потерь никеля на соосаждение с первым железистым кеком.



Рис. 2. Зависимость величины потерь Ni на соосаждение с первым железистым кеком от содержания Fe (% масс. к Ni) в исходном растворе (аммиачное осаждение).

Процесс осаждения второго кека производился как растворами аммиака, так и кальцинированной соды в интервале значений $pH=6,5-7,5$. Применение в качестве буферного раствора аммиака показало возможность значительного увеличения железной составляющей в соотношении концентраций Fe/Ni в начальных сульфатных растворах при достижении приемлемых результатов по степени очистки ($Fe \text{ к } Ni < 0,2\% \text{ масс.}$). При этом потери никеля на соосаждение ниже в 2,5 – 3 раза в сравнении с первым осаждением железа из раствора NiSO4 с применением раствора кальцинированной соды в сопоставимых концентрациях железа в растворах NiSO4.

В шестой серии опытов, как и в предыдущей, в качестве буферного применялся раствор аммиака. Осаждение железа проводилось в одну стадию в интервале значений pH растворов 4,2-8,11. Содержание Fe к Ni в растворе составляло 42,5% масс. Достаточно полное разделение металлов было произведено в щелочных значениях pH растворов, но при этом соосаждение никеля при $pH=7,74-8,11$ дало результирующие потери Ni из раствора $65,8 \pm 3\%$.

Извлечение положительного электродного материала из оксидно-келевых электродов.

Здесь приведены результаты исследовательских работ по извлечению ПЭМ из ламельного оксидноникелевого электрода (ОНЭ).

На основании исследований предложен метод, при котором электроды перед дроблением подвергаются прокатке в печи при температуре, превышающей температуру разложения $Ni(OH)_2$ (230°C). Получаемый в результате оксид никеля легко отделяется от ламели, проведение последующего сернокис-

лотного выщелачивания Ni не ухудшается. Показаны причины загрязнения железом получаемого ПЭМ: срок и условия эксплуатации аккумулятора, коррозионный износ электродов, методы извлечения ПЭМ из электрода.

Приведено описание разработанного технологического процесса извлечения ПЭМ из оксидоникелевого электрода:

- отмывка электродов проточной водой для удаления шламов;
- прокалка электродов в течение 10-12 часов при температуре 270 -350°C;
- измельчение электродов и отделение ПЭМ от железной составляющей последовательно в барабанном грохоте и на магнитном сепараторе.

Приведен химический состав извлекаемого ПЭМ (% масс.): Ni (+Co) – 42-52; С (графит) - 16-18; Fe – 0,7- 6,0, в том числе в виде оксидов; Ва – 2,0 – 2,5; K₂CO₃ – до 5; Са – до 1,2; Mg – до 0,7; Si, Al, Zn, Cu – не более 0,05 суммарно.

Выщелачивание никеля из положительного электродного материала.

Исследованы два способа ведения процесса выщелачивания никеля: 1) подача серной кислоты в водную суспензию ПЭМ; 2) подача ПЭМ в раствор серной кислоты.

В качестве недостатка способа 1 отмечается длительность ведения процесса после загрузки в реактор компонентов. Проведенные анализы показали возрастание степени выщелачивания Ni с момента окончания загрузки кислоты в течение последующих 4 часов с 85% до 96% при времени процесса 6 часов.

Выделены три стадии протекания реакции:

- на начальном этапе при взаимодействии с кислотой мелкодисперсных частиц оксида никеля, оседание которых предотвращается механическим перемешиванием и барботажем, реакция протекает в кинетической области;
- переход реакции из кинетической в диффузионную область, определяемый по увеличению концентрации кислоты в реакционном объеме, может сопровождаться неконтролируемым ускорением процесса, что ведет к дальнейшему развитию реакции по механизму теплового взрыва.
- на завершающем этапе реакция могла лимитироваться как скоростью диффузии реагента к поверхности находящейся в осадочном слое частицы оксида никеля, так и скоростью протекания реакции на границе раздела фаз вследствие низкой концентрации кислоты в реакционном объеме.

Дополнительно исследовались условия, влияющие на скорость протекания реакции выщелачивания никеля. Эксперименты проводились путем внесения массы ПЭМ в растворы серной кислоты с переменным значением концентрации моногидрата. Количество вносимого ПЭМ для каждого опыта определялось таким образом, чтобы отношение Ni / SO₄²⁻ было эквивалентно 1/4. В этих условиях можно пренебречь изменением концентрации кислоты (ΔСН₂SO₄) в ходе проведения процесса, т.е. принять СН₂SO₄ = const. Тогда, исключив протекание реакции в диффузионной области созданием условий, близких к идеальному перемешиванию, можно определить скорость протекания реакции в кинетической области процесса, а также влияние на скорость

реакции устанавливаемых в конце процесса значений концентрации серной кислоты (рис. 3).

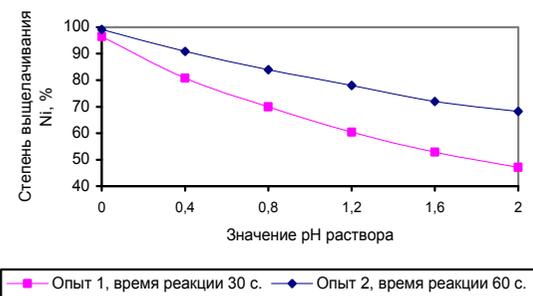


Рис. 3. Зависимость степени выщелачивания никеля из ПЭМ раствором серной кислоты от pH раствора и времени реакции.

серной кислоты в растворах происходит уменьшение скорости реакции. Тем не менее, скорость реакции в исследуемых интервалах pH высока в сравнении со скоростью протекания реакции в диффузионной области.

По результатам исследований определены условия процесса выщелачивания, внесены изменения в конструкцию реактора, в аппаратно - технологическое оформление процесса. Подача ПЭМ в раствор серной кислоты производится с рассеиванием порошка над поверхностью раствора. Интенсивное перемешивание и барботаж раствора предотвращают оседание частиц NiO. По окончании реакции производится декантация раствора, осветленный слой выводится из реактора через нутч-фильтр в накопительные ресиверы, далее проводится выгрузка и промывка на нутч-фильтре нерастворимого остатка.

Очистка растворов сульфата никеля от примесей кальция и магния.

В данном разделе дано описание исследовательских работ проведенных с целью сравнения методов удаления примесей Са и Mg из раствора NiSO₄. Приведено обоснование применения метода очистки раствора NiSO₄ фторидом натрия для технологии получения ГЗН. Определены степени очистки раствора NiSO₄ от Са и Mg (менее 0,2% масс. и 0,06% масс. к Ni соответственно), а также технологические параметры и условия проведения процессов, влияние способа удаления примесей на электрохимические характеристики ГЗН. Показано влияние качества воды, используемой на операции отмывки ГЗН от сульфат-ионов, на содержание указанных примесей в ГЗН.

Технологические параметры процессов получения раствора сульфата никеля, очищенного от примесей.

В разделе приведена разработанная на основании исследовательских работ и внедренная технологическая схема процессов переработки щелочных аккумуляторов с получением в качестве готового продукта ГЗН (рис.4).