

Козуб С. Н.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ВЫБОР СЫРЬЯ ТЕХНОЛОГИИ ВТОРИЧНОГО КАДМИЯ

Рассмотрены основные источники сырья и конечные продукты, содержащие кадмий. Проанализированы их характеристики, возможности использования в технике и производстве. Рассмотрены тенденции рынка и законодательного регулирования технологии кадмия. Показано, что наиболее перспективным путем ее развития является создание технологий вторичной переработки кадмийсодержащих продуктов, а основной группой таких продуктов — вторичные источники тока.

Ключевые слова: кадмий, токсичность, производство кадмия, никель-кадмиевые элементы питания, утилизация.

1. Введение

Кадмий является одним из элементов, который широко используется в производстве и не имеет природных источников сырья с высокой концентрацией. Он является одним из важнейших химических элементов, широко используемых в химии, химической технологии, машиностроении, металлургии, медицине, электронике и других областях деятельности человека [1, 2]. В то же время, кадмий является одним из токсичных элементов [3, 4], в результате чего, разработчики новых технологий постоянно находятся под давлением возможности прекращения исследований, которые могут стать невостребованными в любой момент из-за ограничительных мер в области окружающей среды.

Такая неопределенность влияет не только на развитие новых перспективных технологий с участием соединений кадмия, но и на технологии утилизации уже накопленных кадмиевых отходов, что в свою очередь усугубляет проблему загрязнения ими окружающей среды. Именно поэтому одной из важнейших задач является объективная оценка развития рынка кадмия на ближайшие годы, что позволит произвести реальные экономические расчеты технологий, выбрать наиболее рациональные пути решения задач утилизации или переработки накопленных и вновь образующихся промышленных и бытовых отходов.

2. Объект, цель и задачи исследования

Объект исследования — современное состояние рынка кадмийсодержащих продуктов, его структура, состав и характеристики наиболее важных групп продуктов, которые могут быть возвращены в производственный цикл.

Основной целью работы является повышение экологической безопасности технологии кадмия, разработка рекомендаций по ее усовершенствованию и развитию с учетом тенденций развития техники и изменений законодательства.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- провести анализ тенденций развития рынка продуктов, содержащих кадмий, обращая особое внима-

ние на возможные изменения в технологиях, которые могут привести к снижению потребности в нем, и законодательным шагам по ограничению в его использовании;

- изучить структуру производимых продуктов, содержащих кадмий, их состав и возможность их повторного использования в качестве сырья для производства;

- выбрать группу продуктов, которые являются ключевой при создании технологии вторичной переработки кадмийсодержащих веществ и приведут к наиболее значительному эффекту в защите окружающей среды, повышении безопасности производства и будут наиболее экономически выгодны.

3. Анализ современного технико-экономического состояния технологии кадмия

В группе переходных металлов кадмий и его соединения обладают одними из наиболее интересных свойств, в результате чего металлический кадмий и его соли широко применяют в металлургии, атомной, ювелирной, военной, медицинской, стекольной, полупроводниковой, электронно-оптической и других отраслях промышленности [4]. Широко известно применение кадмия при нанесении антикоррозионных покрытий, создании антифрикционных сплавов, фотоэлектрических и электронно-оптических приборов, фотоэлементов и аккумуляторов (табл. 1) [5]. В результате, ввиду незаменимости свойств соединений кадмия, даже несмотря на его токсичность, уровень мирового промышленного использования этих соединений составляет около 19000 т, и тенденции к его значительному сокращению пока не наблюдается [5–7].

Основное производство кадмия обеспечивают страны азиатского региона (около 60 %), страны Южной и Северной Америки (около 20 %), Европы (10 %) (табл. 2). В последние годы наблюдается тенденция увеличения производства кадмия в России (до 4,5 % от мирового объема в 2009 г.). Кроме того по оценочным данным [8, 9], около 200 т кадмия ежегодно производит Северная Корея, а также по 10–30 т в год — Аргентина, Италия и Украина (табл. 2).

Таблица 1

Основные области применения соединений кадмия и наиболее важные для промышленности соединения кадмия

Название	Соединения кадмия
Никель-кадмиевые аккумуляторы	$Cd(OH)_2$
Пигменты	$CdSe, CdS$
Покрyтия	$Cd(BF_4)_2, CdI_2, CdO, CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$
Стабилизаторы для пластмасс	$CdO, Cd(C_{12}H_{22}O_2)_2, Cd(C_{18}H_{36}O_2)_2$
Подшипники (втулки)	Cd, Al, Si
Твердые припои	Cd, Cu, Zn или Ag
Кадмиевая медь	$0,1 + 1,5 \% Cd$
Катализаторы для органического синтеза	$(C_2H_5)_2Cd, (C_6H_5)_2Cd, CdCO_3 \cdot 1/2H_2O, CdWO_4, Cd(H_2PO_4)_2$
Химические полупродукты	$Cd(NO_3)_2, CdO$
Реагенты для вакуумного осаждения	$(CH_3)_2Cd$
Красители для стекла, керамики, пластмасс и др.	$Cd(NO_3)_2, CdO, CdSe, CdS, Cd(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$
Щетки электромоторов	CdF_2
Электроконтакты	$14 \% \text{ max. } Cd$ в виде CdO
Электрохимические покрытия	$Cd(BF_4)_2, CdI_2, CdO, CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$
Плотные среды для разделения минералов	$2Cd \cdot B_2O_3 \cdot WO_3 \cdot 18H_2O$
Управляющие стержни ядерных реакторов	CdF_2
Люминофоры	$nCdO \cdot mB_2O_3, CdF_2, CdO, Cd_3(PO_4)_2, Cd(PO_3)_2, Cd_2SiO_4, CdC_{12} \cdot 5H_2O, CdWO_4, CdS, CdSe, CdTe$
Фотопроводники	$CdSe, CdS$
Фотодетекторы	$CdAs, CdI_2, CdSe, CdxHg(1-x)Te$
Выпрямители	$CdSe$
Сцинтиляционные счетчики излучения	$CdWO_4$
Полупроводники	$CdSb, CdAs, Cd_3P_2, CdSe$
Солнечные элементы	$CdTe, Cd_2SeTe, CdxHg(1-x)Te$
Припои	Cd с металлами
Стандартные электрохимические ячейки (элемент Вестона)	$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$
Тепловые приемники излучения	$CdAs, CdxHg(1-x)Te$
Термоэлектрические генераторы	$CdSb$

Таблица 2

Основные производители кадмия (т/год)

Страна / год	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Китай	2800	4080	3790	4210	4300	4300
Южная Корея	2362	2582	3320	2846	2900	2300
Казахстан	1900	2000	2000	2100	2100	2100
Япония	2233	2297	2287	1933	2116	1990
Мексика	1615	1653	1401	1617	1605	1580
Канада	1880	1727	2090	1388	1300	1150
Россия	532	621	690	810	800	840
Индия	489	409	457	583	599	700
США	1480	1470	723	735	777	700
Нидерланды	493	494	524	495	530	530
Болгария	356	319	363	459	460	460
Германия	640	640	640	400	400	400
Польша	356	408	373	421	420	410
Норвегия	141	153	125	269	178	260
Австралия	347	358	329	351	330	330
Перу	532	481	416	347	371	275
Бразилия	187	200	141	200	200	200
Другие	257	208	231	236	214	275
Всего	18600	20100	19900	19400	19600	18800

Таблица 3

Структура потребления кадмия (в % от общего количества в пересчете на металл)

Годы	2000	2003	2007
Элементы питания	75,1	77,9	83,0
Покрyтия	8,0	8,1	8,0
Пигменты	12,0	12,1	7,0
Пластик	3,7	1,5	1,2
Другое	0,9	0,6	0,8

Эти выводы подтверждаются сравнением тенденций продаж никель-кадмиевых элементов питания с другими наиболее распространенными видами вторичных источников питания: свинцово-кислотными, литий-ионными и никель-металлогидридными (табл. 4).

Таблица 4

Продажи аккумуляторных батарей (млн. долларов США)

Рынки, год	Свинцово-кислотные	Литий-ионные	Никель-металлогидридные	Никель-кадмиевые	Другие
Мировой, 2000	21600	2160	1080	1890	270
Мировой, 2010	23850	4950	13000	2250	450

Анализ структуры потребления кадмия промышленностью показывает (табл. 3), что наибольшее количество кадмия идет в качестве сырья для производства вторичных источников питания. Причем, если такие сектора экономики как производство пигментов, производство стабилизаторов полимеров, сокращают производство продукции с содержанием кадмия, то производство вторичных источников питания после непродолжительного сокращения стабилизировалось и в настоящее время даже наблюдается небольшой его рост.

В результате, несмотря на повышение продаж других типов вторичных источников питания в 2007 г. США импортировали 43 млн. собственно никель-кадмиевых аккумуляторов и в несколько раз больше их количества было импортировано в виде предустановленных частей электронной аппаратуры.

Следует также отметить, что в связи с различным соотношением цен на отдельные источники питания (литий-ионные аккумуляторы намного дороже никель-кадмиевых) объемы продаж никель-кадмиевых источников питания бытового назначения по весу металлов, использованных в них, остаются самыми высокими по сравнению с другими системами (табл. 5), и начиная с 2003 года, количество произведенных никель-кадмиевых аккумуляторов практически не снижается (рис. 1).

Таблица 5

Объемы продаж аккумуляторов

Года	Ni/Cd		Ni/MH		Li-ион		Li-пол	
	млн. \$	T	млн. \$	T	млн. \$	T	млн. \$	T
1985	500	12500	—	—	—	—	—	—
1986	650	16250	—	—	—	—	—	—
1987	850	21250	—	—	—	—	—	—
1988	1100	27500	—	—	—	—	—	—
1989	1150	28750	—	—	—	—	—	—
1990	1350	33750	—	—	—	—	—	—
1991	1600	40000	50	417	—	—	—	—
1992	1700	42500	100	833	—	—	—	—
1993	2000	50000	300	2500	—	—	—	—
1994	2000	50000	800	6667	150	250	—	—
1995	2000	50000	1000	8333	400	667	—	—
1996	1900	47500	900	7500	1400	2333	—	—
1997	1800	45000	950	7917	1800	3000	—	—
1998	1850	46250	1000	8333	2200	3667	—	—
1999	1650	41250	1180	9833	2500	4167	100	100
2000	1500	37500	1200	10000	2900	4833	200	200
2001	1360	34000	950	7917	2140	3567	220	220
2002	1200	30000	900	7500	2400	4000	300	300
2003	1100	27500	900	7500	3000	5000	350	350
2004	1100	27500	850	7083	3700	6167	500	500
2005	1080	27000	900	7500	4000	6667	600	600
2006	1050	26250	900	7500	4200	7000	700	700
2007	1050	26250	950	7917	4400	7333	820	820
2008	1080	27000	980	8167	4500	7500	950	950

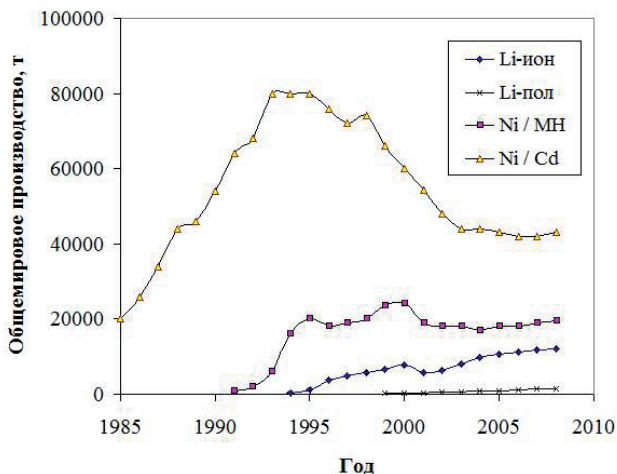


Рис. 1. Объемы производства вторичных источников питания различных типов для электронных устройств бытового назначения

Такая ситуация на рынке связана с уникальными эксплуатационными характеристиками никель-кадмиевых аккумуляторов (отсутствие разогрева при зарядке-разрядке, очень высокий ток разряда, низкий саморазряд, большое количество рабочих циклов, возможность восстановления свойств и др.).

В результате, они широко используются, как в промышленности, так и в приборах бытового назначения [1, 2]. При этом, промышленные источники питания, имеют достаточно большие размеры и предусматривают возможность дальнейшей их переработки, после завершения их срока службы. Отличием бытовых элементов питания от промышленных являются их малые размеры и разбросанность (размытость) между большим количеством пользователей, что препятствует развитию технологий их переработки.

По данным USSG [8] доля утилизированных промышленных батарей составляла в 2007 г. около 80 %, при доле утилизированных бытовых НКА от 5 до 21 %. При этом, доля промышленных источников питания составляла всего не более 20 % от всех никель-кадмиевых вторичных источников питания (рис. 2), поэтому общая доля утилизированного кадмия, содержащегося в источниках питания составила не более 30 %.

Следует отметить, что проблема утилизации вторичных источников питания является не только технологической, но также и экологической, поскольку уникальные физико-химические свойства соединений этого химического элемента являются одновременно и источником вредного влияния на окружающую среду и в частности на здоровье человеческого организма [8–17].



Рис. 2. Распределение никель-кадмиевых аккумуляторов по виду использования

Поэтому, начиная с 90-х годов XX века, принимается целый ряд нормативных актов, ограничивающих использование и производство материалов и изделий из них, содержащих кадмий и его соединения, а также стимулирующих более безопасные заменители таких материалов [7].

В результате таких шагов, доля возвратного кадмия в промышленности постоянно возрастает. Так, для США доля вторичных источников питания на основе кадмия, переработанных промышленностью, составляла в 2007 г. около 27 % (табл. 6). В некоторых странах Европы степень утилизации источников питания всех типов достигла даже более высоких показателей (%):

Бельгии — 59, Швеции — 55, Австрии — 44, Германии — 39, Нидерландах — 32, Франции — 16.

Анализ мирового рынка источников питания указывает, что как производители, так и потребители осознали невозможность полной замены никель-кадмиевых аккумуляторов, как для промышленных, так и для бытовых приборов. В результате, основные усилия в настоящее время направлены на развитие технологий безопасной эксплуатации и утилизации отработанных источников питания. Так, директивами ЕС определено, что к 2012 году, степень утилизации источников питания должна составлять не менее 25 %, а к 2016 году доля утилизированных источников питания должна возрасти до 45 %.

Таблица 6

Объемы возвратного кадмия в США

Год	Количество кадмия, подлежащего утилизации	Количество утилизованного кадмия	Количество кадмия, на хранение	Количество кадмия у пользователей
1996	3800	390	1600	1800
1997	3800	400	1600	1800
1998	3300	470	1300	1500
1999	3400	480	1400	1500
2000	3500	510	1400	1600
2001	3400	520	1400	1500
2002	3600	560	1500	1500
2003	3800	700	1500	1600
2004	3900	700	1600	1600
2005	3500	720	1400	1400
2006	3100	770	1000	1300
2007	3100	840	960	1300

Анализ мирового экологического законодательства также приводит к выводу что, несмотря на принятие законодательных актов, ограничивающих использование и применение материалов, содержащих соединения кадмия, в ближайшей перспективе реального ограничения их производства не предвидится.

4. Выбор оптимального сырья технологии вторичного кадмия

Таким образом, проведенный анализ структуры производимых продуктов, содержащих кадмий, показывает, что основные мощности по производству кадмия предназначены для получения вторичных источников питания (более 80 %), причем более 85 % металла из них не возвращается в производство. Легко подсчитать, что это составляет около 13 тыс. т ежегодно, причем в отличие от рудного сырья, в котором доля кадмия обычно не превышает 0,03 %, концентрация кадмия в отработанных источниках питания достигает 30 %, что делает их ценнейшим промышленным сырьем.

В то же время анализ имеющейся информации указывает также на то, что в настоящее время отсутствуют экономически эффективные и экологически безопасные технологии переработки такого вида сырья, поэтому количество переработчиков отработанных аккумулято-

ров относительно невелико. По состоянию на 2008 год, существуют всего три программы по сбору и переработке отработанных аккумуляторов: RBRC — для США и Канады, Battery Association — в Японии, CollectNi-Cad — для ЕС.

Еще более сложная ситуация с переработкой отработанных источников питания в Украине. Приблизительная оценка показывает, что только в г. Харькове ежегодно при смене батарей в детских игрушках, радиотелефонах, медицинских приборах выбрасывается до 1 т никель-кадмиевых аккумуляторов. При этом наряду с кадмием в отработанных аккумуляторах содержится до 35 % никеля.

Такое высокое содержание кадмия и никеля в сырье указывает на то, что затраты на извлечение ценных металлов из аккумуляторов могут быть меньше затрат на добычу, обогащение минерального сырья и его переработку.

Это позволяет рассматривать отработанные аккумуляторы не только как отходы промышленности, но и как ценное вторичное сырье, а технология их переработки может рассматриваться в качестве основной с возможностью использования для переработки всех остальных видов сырья при небольших изменениях.

5. Выводы

В результате проведенной работы были проанализированы основные тенденции рынка производства кадмийсодержащих веществ, которые позволили установить, что после определенного спада, объемы их производства в количественном (весовом) выражении стабилизировались и даже имеют тенденцию к небольшому росту. Показано, что в настоящее время возвращается в технологический цикл всего 12 % кадмия при годовых объемах производства около 18 тыс. т. Большая часть складывается или попадает в окружающую среду.

Анализ структуры рынка кадмийсодержащих продуктов позволил определить, что наиболее важной группой продуктов являются вторичные электрохимические источники тока бытового назначения, доля которых будет в ближайшем обозримом будущем только возрастать [18, 19]. Это означает, что разработка технологии переработки данного вида сырья будет востребованной и экономически выгодной по крайней мере в среднесрочной перспективе.

Показано, что более 80 % всего вырабатываемого кадмия расходуется на производство вторичных источников тока, при чем из них только 15 % кадмия на сегодняшний день возвращается в производственный цикл. Именно поэтому основное внимание должно быть сосредоточено на разработке технологии переработки никель-кадмиевых аккумуляторов, которые являются основной группой промышленных и бытовых отходов. Это позволит вернуть до 10000 т всего добываемого в мире кадмия в производственный цикл, с одновременным снижением такого же количества токсичных отходов.

Таким образом, технология по утилизации никель-кадмиевых аккумуляторов бытового назначения является не только экономически выгодной и экологически необходимой, но и позволит обеспечивать полный технологический цикл производства никель-кадмиевых аккумуляторов, что делает эту технологию перспективной на много лет вперед.

Литература

1. Коровин, Н. В. Новые химические источники тока [Текст] / Н. В. Коровин. — К.: Энергия, 1978. — 194 с.
2. Варламов, Р. Г. Малогабаритные источники тока [Текст] / Р. Г. Варламов, В. Р. Варламов. — М.: Радио и связь, 1988. — 194 с.
3. Наумов, А. В. Обзор мирового рынка кадмия [Текст] / А. В. Наумов // Известия вузов. Цветная металлургия. — М.: Книга, 2006. — № 1. — С. 18–23.
4. Козуб, С. Н. Современное состояние аналитической химии кадмия [Текст] / С. Н. Козуб, А. А. Лавренко, Г. И. Гринь, П. А. Козуб и др. // Вісник НТУ «ХПІ». — 2008. — № 10. — С. 28–35.
5. Козуб, С. Н. Токсичность кадмия и методы воздействия его на окружающую среду [Текст] / С. Н. Козуб, А. А. Лавренко, П. А. Козуб, Г. И. Гринь и др. // Вісник НТУ «ХПІ». — 2008. — № 41. — С. 65–71.
6. Щербов, Д. П. Аналитическая химия кадмия [Текст] / Д. П. Щербов, М. А. Матвеев. — М.: Наука, 1973. — 256 с.
7. U. S. Geological Survey. Cadmium statistics [Text] // In: Historical statistics for mineral commodities in the United States. — U. S. Geological Survey, Reston, 2002. — 26 p.
8. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. COD 2000/0159 [Text] // Official Journal C 365 E. — 1998. — P. 195–197.
9. U. S. Geological Survey. Cadmium [Text] // In: Minerals Yearbook. — U. S. Geological Survey, Reston, 2002. — 198 p.
10. European Commission. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles [Text]. — 2000. — P. 34–43.
11. European Commission. Commission welcomes agreement on Waste Electrical and Electronic Equipment and the Restriction of Hazardous Substances [Text]. — Brussels, 2002. — P. 2–12.
12. Hansen, E. Heavy Metals in Waste. European Commission [Text] / E. Hansen. — Brussels, 2002. — 156 p.
13. Guidance document on cadmium and its compounds [Text] / Baltic marine environment protection commission. — Helsinki: HELCOM, 2009. — 62 p.
14. Risk Reduction Monograph No. 5: Cadmium [Text] // OECD Environment Monograph Series No. 104. — Paris, 1994. — 195 p.
15. Scoullou, M. Heavy metals in waste [Text] / M. Scoullou, G. Vonkeman, I. Thornton. — Denmark, 2002. — 86 p.
16. Cadmium. Environmental Health Criteria 134 [Text] / World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS). — Geneva, Switzerland, 1992. — 250 p.
17. Cadmium-environmental aspects. Environmental Health Criteria 135 [Text] / World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS). — Geneva, Switzerland, 1992. — 290 p.
18. Guidelines for Drinking Water Quality [Text] / World health organization. — Geneva, 1993. — Vol. 1. — 25 p.
19. Хрусталева, Д. А. Аккумуляторы [Текст] / Д. А. Хрусталева. — М.: Изумруд, 2003. — 224 с.

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ТА ВИБІР СИРОВИНИ ТЕХНОЛОГІЇ ВТОРИННОГО КАДМІЮ

Розглянуто основні джерела сировини та кінцеві продукти, які містять кадмій. Проаналізовано їх характеристики, можливості використання в техніці та у виробництві. Розглянуто тенденції ринку та законодавчого регулювання технології кадмію. Показано, що найбільш перспективним шляхом її розвитку є створення технологій вторинної переробки продуктів, які містять кадмій, а основною групою таких продуктів — вторинні джерела струму.

Ключові слова: кадмій, токсичність, виробництво кадмію, нікель-кадмієві елементи живлення, утилізація.

Козуб Светлана Николаевна, кандидат технических наук, старший преподаватель, кафедра медицинской и биоорганической химии, Харьковский национальный медицинский университет, Украина, e-mail: s.kozub@inbox.ru.

Козуб Светлана Миколаївна, кандидат технічних наук, старший викладач, кафедра медичної та біоорганічної хімії, Харківський національний медичний університет, Україна.

Kozub Svetlana, Kharkov National Medical University, Ukraine, e-mail: s.kozub@inbox.ru

УДК 536.71

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.38138

Артеменко С. В.**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ПОЛИАМОРФНЫХ СИСТЕМАХ**

В работе исследованы фазовые равновесия и критические линии полиаморфных систем на основе модифицированного уравнения состояния Ван-дер-Ваальса с несколькими критическими точками. Разработана адекватная модель фазовых равновесий в бинарных полиаморфных системах, включая равновесия жидкость — жидкость в однокомпонентных системах и оценку критических линий в бинарной смеси.

Ключевые слова: равновесие жидкость — жидкость, критические линии, мультикритические точки, метастабильные состояния.

1. Введение

Возникновение и развитие технологий, в которых используются высокие давления и метастабильные состояния, привлекли внимание к термодинамическому поведению нового класса материалов — полиаморфных

флюидных систем. Опубликованные в последнее десятилетие экспериментальные данные о наличии фазовых переходов жидкость — жидкость в однокомпонентных системах (углерод, фосфор, азот, кремний и др.) при высоких давлениях, вызвали значительный интерес к еще нерасшифрованным явлениям полиаморфизма.