

Технология переработки никель-кадмиевых аккумуляторов - один из примеров эффективности и объединения теоретических и экспериментальных исследований для разработки малых технологий. В книге приведен полный цикл исследований, включающий анализ рынка сырья и возможных продуктов его переработки, изучение существующих технологий в этой области, проведение предварительных теоретических исследований и планирование экспериментальных работ, математическую обработку экспериментальных данных, создание математических моделей для расчета материальных потоков и поиска оптимальных производственных режимов, оценку экономических характеристик производства. Для аспирантов книга может служить основой для построения правильной структуры научной работы в области химических технологий, для ученых - примером использования термодинамических расчетов для прогнозирования поведения сложных химических систем, планирования экспериментальных работ и математической обработки экспериментальных данных, для технологов - источником исходными данными для создания действующего производства.

Переработка малогабаритных НКА

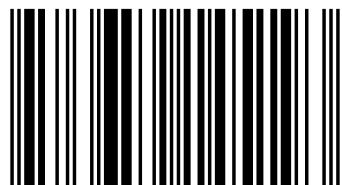


Павел Анатольевич Козуб
Светлана Николаевна Козуб

Исследования и ТЕХНОЛОГИИ

Переработка малогабаритных никель-кадмиевых аккумуляторов

1993 - Харьковський політехнічний інститут, кафедра хімічної технології неорганічних речовин, каталіза і екології, інженер хімік-технолог. 1997 г кандидат технічних наук. 1997 - научный сотрудник. 2000 - доцент. 2000 - Лионский университет, магистр, экологический менеджмент. 2000 - учредитель частной фирмы СИТ. 2008-2011 докторант НТУ "ХПИ".



978-3-659-14519-3

Козуб, Козуб

LAP
LAMBERT
Academic Publishing

**Павел Анатольевич Козуб
Светлана Николаевна Козуб**

Исследования и технологии

**Павел Анатольевич Козуб
Светлана Николаевна Козуб**

Исследования и технологии

**Переработка малогабаритных никель-
кадмиевых аккумуляторов**

LAP LAMBERT Academic Publishing

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-14519-3

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2015 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ	
МАЛОГАБАРИТНЫХ НККА	5
Проблемы и перспективы переработки кадмиевых отходов.....	5
Существующие методы переработки никель-кадмиевого сырья.....	15
Методы механической переработки.....	16
Пирометаллургические методы	17
Гидрометаллургические методы перевода металлов в растворимое состояние	18
Методы извлечения кадмия из растворов.....	20
СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
МАЛОГАБАРИТНЫХ НККА	23
Механическое строение основных видов бытовых НККА.....	23
Оболочка	25
Отрицательный электрод.....	26
Положительный электрод.....	28
СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ РЕАГЕНТОВ, ИСХОДНЫХ И	
КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ	
ПЕРАБОТКЕ НККА	32
Физико-химические свойства кадмия и его соединений	32
Физико-химические свойства никеля и его соединений.....	36
Физико-химические свойства железа и его соединений.....	39
Возможные реагенты для технологии переработки НККА.....	43
ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	
ЧАСТЕЙ НККА С КИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ	48
Методика теоретического исследования взаимодействий реагентов.....	48
Возможность образования оксидов азота	50
Взаимодействие металлов с кислотой.....	56
Теоретические основы осаждения железа, кадмия и никеля.....	66

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ПРОЦЕССУ РАСТВОРЕНИЯ ЧАСТЕЙ НКК	73
Методика проведения экспериментальных исследований	73
Химизм процесса растворения.....	77
Экспериментальные исследования кинетики процесса растворения твердой фазы в азотнокислых растворах	92
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ОСАЖДЕНИЮ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ	106
Методика изучения процесса осаждения соединений металлов.....	106
Кинетика взаимодействия карбоната натрия с растворами нитратов	107
Осаждение железа	108
Осаждение кадмия.....	110
Осаждение никеля	111
ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ	114
Технологический режим стадии растворения	114
Принципиальная технологическая схема	120
Основное оборудование.....	122
Опытно-промышленные испытания технологии	124
Технико-экономические характеристики технологии.....	126
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	129

ВВЕДЕНИЕ

История развития человечества в общих чертах повторяет пути эволюции животного и растительного мира, со всеми вытекающими из этого процесса особенностями. Как в живой природе, появляются новые технологии, которые через определенное время заменяются более совершенными. Как и в природе, часть технологий являются однодневками-мутантами, другие служат людям тысячелетиями, хотя и кажутся более простыми и менее эффективными.

Одним из таких особенностей эволюционного процесса является появление технологических динозавров – огромных заводов, централизованного теплоснабжения и гигантов электроэнергетики, использование для личных потребностей автомобилей повышенной мощности, массовое использование одноразовых предметов потребления (кульки, посуда), применение минеральных удобрений в сельском хозяйстве, стероидов в животноводстве и т.д. В результате, такое бурное развитие какой-либо технологии после определенного периода ее использования приводит к обратному процессу – осознанию возникших проблем и возникновению, в связи с этим, желания полного уничтожения такой «опасной для общества или окружающей среды» технологии.

Как и в природе, вокруг технологий-монстров появляется большое количество вспомогательных технологий и технологий паразитов, которые практически бесполезны для обычных людей, но кормят большое количество людей. Вокруг огромных горно-обогачительных комбинатов, строятся металлургические гиганты и огромные машиностроительные заводы, шахты и химические заводы, которые дают работу большому количеству научных сотрудников решающих «совершенно необходимые» задачи возникших экологических и социальных проблем региона.

В то же время, технологии, которые необходимы для повседневного использования, для каждого человека и, которые не исчезают на протяжении гораздо большего времени, чем большие технологии-однодневки, не могут принести большой прибыли в короткой перспективе и потому их развитие обычно проходит через работу энтузиастов или малых коллективов, однако после внедрения их в повседневную жизнь, положительный эффект становится очевиден.

Одна из таких малых технологий – технология переработки никель-кадмиевых вторичных источников питания, которые несмотря на содержание в них токсичного кадмия еще используются в промышленности и в ближайшее

время перспективы уменьшения их производства не наблюдаются.

Более того, после определенной эйфории в отношении новых никель-металл-гидридных и литиевых источников тока производители электронных устройств осознали, что более перспективным путем защиты окружающей среды является не замена обладающих уникальными свойствами никель-кадмиевых батарей другими видами источников тока, а создание более безопасных технологий их производства, использования и переработки.

Так, использование отработанных аккумуляторов, образующиеся в больших количествах в электронной промышленности, которые, как правило, содержат сразу несколько ценных компонентов: кадмий, никель и железо, в количествах достаточных для их эффективного извлечения может стать не только полезным, но и выгодным делом, которое, однако, на настоящем этапе развития химических технологий имеет определенные сложности.

Существующие методы извлечения ценных компонентов из промышленных отходов, предполагают извлечение только одного или двух компонентов, в то время как большинство отработанных аккумуляторов содержат, как правило, соединения нескольких металлов и концентрация каждого из них непостоянна. Ситуация еще более усложняется тем, что металлы, входящие в состав отработанных аккумуляторов обладают очень схожими химическими свойствами.

В результате, из-за отсутствия относительно дешевых технологий переработки отработанных кадмиевых отходов многие предприятия отказываются от дорогостоящей переработки аккумуляторов и направляют их в места захоронения. Для этого требуются огромные площади и большие затраты на содержание и эксплуатацию накопителей отходов. При этом вопрос охраны окружающей среды не решается. В отходах могут образоваться водорастворимые формы тяжелых металлов, которые отравляют близлежащие территории, образуют сложные смеси при совместном захоронении с другими отходами, что еще более усложняет проблему будущей их утилизации.

Поэтому важным и экономически обоснованным является разработка эффективной и экологически безопасной технологии переработки отработанного аккумулятора электронной промышленности, которая включает в себя знание процессов перевода компонентов аккумулятора в растворимое состояние, изучение химизма, кинетики и равновесной растворимости, как индивидуальных компонентов, так и их смеси, изучение процессов разделения и получения соединений компонентов аккумулятора в чистом виде.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МАЛОГАБАРИТНЫХ НКА

Проблемы и перспективы переработки кадмиевых отходов.

Кадмий является одним из важнейших химических элементов, широко используемых в химии, химической технологии, машиностроении, металлургии, медицине, электронике и других областях деятельности человека [1].

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. Широко известно применение кадмия при нанесении антикоррозионных покрытий, создании антифрикционных сплавов, фотоэлектрических и электронно-оптических приборов, фотоэлементов и аккумуляторов (табл.1). [2-6]

Таблица 1

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

Название 1	Соединения кадмия 2
Никель-кадмиевые аккумуляторы	$Cd(OH)_2$
Пигменты	$CdSe, CdS$
Покрытия	$Cd(BF_4)_2, CdI_2, CdO, CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$
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 припой	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	$2Cd \cdot B_2O_3 \cdot WO_3 \cdot 18H_2O$

Продолж. табл. 8

1	2
Управляющие стержни ядерных реакторов	CdF ₂
Люминофоры	nCdO•mB ₂ O ₃ , CdF ₂ , CdO, Cd ₃ (PO ₄) ₂ , Cd(PO ₃) ₂ , Cd ₂ SiO ₄ , CdC ₁₂ •5H ₂ O, CdWO ₄ , CdS, CdSe, CdTe
Фотопроводники	CdSe, CdS
Фотодетекторы	CdAs, CdI ₂ , CdSe, Cd xHg(1-x)Te
Выпрямители	CdSe
Сцинтиляционные счетчики излучения	CdWO ₄
Полупроводники	CdSb, CdAs, Cd ₃ P ₂ , CdSe
Солнечные элементы	CdTe, Cd ₂ SeTe, CdxHg(1-x)Te
Припои	Cd с металлами
Стандартные электрохимические ячейки (элемент Вестона)	CdSO ₄ •8/3H ₂ O
Тепловые приемники излучения	CdAs, Cd xHg(1-x)Te
Термоэлектрические генераторы	CdSb

В то же время, следует отметить, что объемы использования соединений кадмия в различных отраслях человеческой деятельности различны, а объемы их непостоянны, что приводит к постоянным колебаниям в мировом спросе на кадмий. Однако, в целом, ввиду незаменимости свойств соединений кадмия, уровень мирового промышленного использования этих соединений имеет тенденцию к увеличению [7-10].

Проведенный на основании данных посылок анализ литературных источников показал, что начиная с 2000 г мировой объем производства кадмия составляет около 19000 т, и тенденции к его значительному сокращению пока не наблюдается (Табл. 2).

Таблица 2

Объемы производства соединений кадмия

Годы	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Объем	20.3	20.0	17.8	18.4	18.6	20.1	19.9	19.4	19.6	18.8

Основное производство кадмия обеспечивают страны азиатского региона (около 60 %), страны Южной и Северной Америк (около 20 %), Европы (10 %) (табл. 3). В последние годы наблюдается тенденция увеличения производства кадмия в России (до 4.5 % от мирового объема в 2009 г.). Кроме того по оценочным данным, около 200 т кадмия ежегодно производит Северная Корея, а также по 10-30 т в год – Аргентина, Италия и Украина.

Таблица 3

Основные производители кадмия (т/год)

Страна / год	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Китай	2800	4080	3790	4210	4300	4300
Корея, южн	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

Анализ структуры потребления кадмия промышленностью показывает (табл. 4), 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.

Таблица 4

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

Годы	2000	2003	2007
Элементы питания	75.1	77.9	83.0
Покрытия	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. 5).

Таблица 5

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

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. 6), и начиная с 2003 года, количество произведенных никель-кадмиевых аккумуляторов практически не снижается (см. рис. 1).

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]. 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.

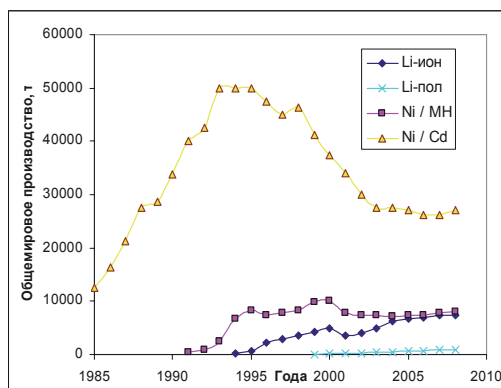


Рис. 1. Объемы производства вторичных источников питания различных типов для электронных устройств бытового назначения.

Таблица 6

Объемы продаж аккумуляторов

Года	Ni / Cd		Ni / MH		Li-ион		Li-пол	
	млн. \$	Т	млн. \$	Т	млн. \$	т	Млн. \$	Т
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

По данным USSG [10] 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 утилизованного кадмия, содержащегося в источниках питания составила не более 30 %.



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

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 [10-19].

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 [10].

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. 7). 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 7

Объемы возвратного кадмия в США

Год	Количество кадмия, подлежащего утилизации	Количество утилизированного 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.

Таким образом, в настоящее время, 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 на то, что в настоящее время отсутствуют экономически эффективные и экологически безопасные технологии переработки такого вида сырья, поэтому количество переработчиков отработанных аккумуляторов 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, CollectNiCad – 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 [2]. 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, что позволяет рассматривать отработанные аккумуляторы не только как отходы промышленности, но и как ценное вторичное сырьё.

Именно поэтому, базируясь на анализе имеющихся источников, можно утверждать, что именно вторичные электрохимические источники тока бытового назначения в настоящее время являются, и будут являться в ближайшем будущем основным видом промышленных отходов, содержащих кадмий, и доля таких отходов будет не только не уменьшаться, но даже возрастать [19], а разработка технологии переработки данного вида сырья будет востребованной и экономически выгодной.

Однако, именно малогабаритные источники питания бытового назначения являются наиболее сложными в переработке. Малые размеры и требования к безопасности использования никель-кадмиевых аккумуляторов бытового назначения приводят к организационным проблемам при их сборе, усложнению технологии их переработки за счет необходимости классификации их по размерам, освобождения от органической оболочки, возможности варьирования состава в зависимости от фирмы-производителя [20].

Так, несмотря на то, что в 2008 году наибольшие мощности по производству НКА имели три мировых производителя: BYD Co., Ltd. (Китай), Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. (Япония) (ранее Panasonic Corp.) и Sanyo Electric Co., Ltd. (Япония), количество брендовых имен, под которыми продаются никель-кадмиевые аккумуляторы на отечественном рынке значительно больше: GP Batteries Int. Ltd., VARTA, GAZ, KONNOC, METABO, EMM, Advanced Battery Factory, Panasonic/Matsushita Electric Industrial, ANSMANN, SAFT, La Crosse, Duracell, Maxell, Toshiba, Philips, SONY, HW, Rabliks, Sinter, Avalanche, Golden Power, VIPOW, TDK, Ригель, Кузбасс, Наша Сила, Энергия.

Это усугубляется большим разнообразием типоразмеров (табл. 8), а также

наличием высокопрочной металлической герметичной оболочкой, которая покрывается слоем пластика или краски.

Таблица 8

Основные типоразмеры бытовых никель-кадмиевых аккумуляторов

Тип аккумуляторов	Номинальная мощность, mAh	Размер, мм		Вес аккумулятора, г
		Диаметр	Высота	
1	2	3	4	5
1/3AAA	60	10.1	15.0	4
1/3AAA	70	10.1	15.0	5
2/3AAA	200	10.5	29.0	6
2/3AAA	250	10.5	29.0	6
AAA	250	10.1	43.1	11
AAA	300	10.1	43.1	12
AAA	350	10.1	43.1	13
1/2AA	300	13.9	24.5	10
1/3AA	150	14.0	16.0	10
1/3AA	160	14.0	16.0	10
1/3AA	180	14.0	16.0	8
2/3AA	300	14.0	28.5	11
2/3AA	350	14.0	28.5	11
2/3AA	400	14.0	28.5	11
2/3AA	450	14.0	28.5	11
4/3AA	1200	14.0	65.0	31
4/5AA	600	14.0	42.0	20
4/5AA	700	14.0	42.0	20
7/5AA	1200	14.0	65.0	20
AA	500	14.0	48.5	18
AA	600	14.0	48.5	20
AA	650	14.0	48.5	20
AA	700	14.0	48.5	21
AA	750	14.0	48.5	21
AA	800	14.0	48.5	23
AA	900	14.0	48.5	24
AA	1000	14.0	48.5	24
1/2A	500	16.5	28.0	19
1/2A	550	16.5	28.0	20
2/3A	600	16.5	28.0	20
2/3A	700	16.5	28.0	20
2/3A	750	16.5	28.0	20
4/3A	1800	16.5	66.5	45
4/5A	1000	16.5	42.5	27
4/5A	1100	16.5	42.5	27
4/5A	1200	16.5	42.5	27
A	1000	16.5	50.0	33

Продолж. табл. 8

1	2	3	4	5
A	1200	16.5	50.0	32
A	1400	16.5	50.0	32
C	1500	25.2	48.5	56
C	1800	25.2	48.5	63
C	2400	25.2	48.5	70
C	2500	25.2	48.5	70
C	2800	25.2	48.5	75
C	3000	25.2	48.5	80
4/5SC	1100	21.9	33.5	40
4/5SC	1200	21.9	33.5	40
SC	1200	22.1	42.5	40
SC	1300	22.1	42.5	42
SC	1400	22.1	42.5	42
SC	1500	22.1	42.5	49
SC	1700	22.1	42.5	49
SC	1800	22.1	42.5	48
SC	1900	22.1	42.5	50
SC	2000	22.1	42.5	50
SC	2200	22.1	42.5	50
SC	2300	22.1	42.5	52
SC	2400	22.1	42.5	52
4/3SC	2200	22.0	49.5	56
4/3SC	2300	22.0	49.5	60
4/3SC	2400	22.0	49.5	62
4/3SC	2800	22.0	49.5	70
1/2D	2200	32.2	36.0	75
1/2D	2300	32.2	36.0	77
1/2D	2400	32.2	36.0	100
1/2D	2500	32.2	36.0	100
D	1400	32.2	58.5	70
D	2500	32.2	59.0	110
D	3000	32.2	59.0	120
D	4000	32.2	59.0	130
D	4500	32.2	59.0	130
D	5000	32.2	59.0	145
4/3D	9000	32.2	88.5	210
F	7000	32.2	90.0	195
F	7500	32.2	90.0	200
F	8000	32.2	90.0	200

Следует отметить, что, несмотря на большое количество публикаций посвященных вторичным источникам питания, они практически не содержат количественной информации относительно их строения и состава, основной причиной чего является отсутствие желания производителей раскрывать особенности своей продукции. В то же время, как показал анализ имеющейся информа-

ции, большинство исследуемых батарей наиболее крупных производителей имеют приблизительно одинаковую структуру, практически полностью копирующую структуру и состав лидеров производства никель-кадмиевых аккумуляторов и отличаются лишь мелкими особенностями.

Так, практически все аккумуляторы снабжаются оболочкой из мягкого железа, покрытой пластиковой оболочкой на основе поливинилхлорида. Внутренняя часть аккумуляторов практически всех производителей никель-кадмиевых аккумуляторов представляет собой сочетание пластин из никель-железного сплава с расположенными между ними электродными массами, содержащими гидроксиды никеля и кадмия. Основные различия по литературным данным проявляются в составе сепарирующей перегородки и наличии в электролите ионов калия, натрия и лития.

Таким образом, основываясь на данных производителей можно утверждать, что основой всей технологии переработки никель-кадмиевых аккумуляторов будут являться реакции с тремя элементами: кадмием, никелем и железом.

Существующие методы переработки никель-кадмиевого сырья

Проведенный анализ физико-химических свойств соединений кадмия, никеля и железа позволяет более осознано подойти к анализу существующих методов и технологий переработки кадмий-содержащего сырья (рис. 3) [21].

Отдельной группой методов, не предполагающей химической обработки сырья являются методы магнитной сепарации, флотации, измельчения и т.д. [22, 23], основанные только на физико-химических свойствах компонентов сырья. Преимуществом их является относительная простота и отсутствие дополнительных реагентов. Основным недостатком – малая селективность и эффективность [24].

Летучесть соединений кадмия и растворимость в железных расплавах является основой пирометаллургических методов переработки кадмиевого сырья. Преимуществом таких методов также является простота. Недостатками являются высокое энергопотребление и сложность оборудования.

Именно поэтому наибольшее распространение получили гидromеталлургические методы переработки сырья [25]. В этой группе методов на первом этапе происходит селективное выщелачивание или неселективное растворение

сырья, а на втором – селективное извлечение соответствующих солей [25, 26].

Основным преимуществом таких методов является их простота, основным недостатком – малая производительность и необходимость использования дополнительных реагентов.



Рис. 3 Основные методы переработки кадмийсодержащего сырья.

Следует отметить, что несмотря на разнообразие методов переработки кадмийсодержащего сырья, в настоящее время все же не существует единой технологии переработки никель-кадмиевых аккумуляторов [27], что требует более детального анализа существующих методов, выяснения причин такого положения дел и поиска возможностей решения поставленной в работе задачи – разработки эффективной и экологически чистой технологии переработки никель-кадмиевых источников питания.

Методы механической переработки

Наиболее простыми и легкими в технологии по извлечению кадмия и никеля из отработанных батарей являются методы механического измельчения [28], поскольку раздробленные батареи можно разделять на грубую и мелкую

фракцию, при чем грубая фракция делится на магнитную и немагнитную [31, 32]. Далее происходит выщелачивание этой фракции при 363 К и извлечение кадмия.

Авторы патента [33] предлагают растворять отходы никель-кадмиевых аккумуляторов в серной кислоте, после чего грубые компоненты отделяют механически на магнитном фильтре. В данном случае осаждаются редкоземельные металлы, которые находятся в отходах. Кадмий и никель извлекаются с помощью электролиза.

Аналогом такой работы является способ [34], в которой также используют окислитель, но потом нагревают до температуры 873 К, выдерживают в течение получаса и охлаждают. Далее эту массу подвергают магнитной сепарации для разделения на магнитную и немагнитную фракцию. Немагнитная фракция плавится для получения металлического кадмия, а магнитная фракция расплавляется до получения железо-никелевого сплава.

Авторы метода [35] предлагают скрап отработанных аккумуляторов преобразовать в гомогенную массу, различающуюся магнитными свойствами. Данный метод позволяет извлекать кадмий и никель в чистой форме. Механическим разделением достигается высокая эффективность и повышенная степень извлечения кадмия.

Проведенный анализ показывает, что в большинстве методов присутствует наряду с операциями измельчения и магнитной сепарации операции химической переработки с помощью высоких температур и водных растворов, поэтому такие методы можно рассматривать только как вспомогательные к химическим методам переработки сырья.

Пирометаллургические методы

При пирометаллургических методах извлечения кадмия и никеля из отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов в специальную печь помещают отработанные аккумуляторы и нагревают до 1173 К. Испаряющийся кадмий направляется в камеру, совмещенную с печью, и конденсируется. Кристаллический кадмий и никель-железные остатки извлекаются из печи для дальнейшей переработки [36, 37].

Аналогом такой работы является способ [38], в которой еще используют и вакуумную дистилляцию. Кроме того, при условиях нагревания до 1273 К и давлении паров 10-100 Па время дистилляции составляет 1-10 часов и кадмий

получается достаточно высоко чистым, а отходы могут быть возвращены в цикл.

В патенте [39] используют пиролиз для удаления органических веществ, после которой следует конденсация. При этом пиролиз проходит в атмосфере, требующей добавки до 12 % кислорода и при температуре печи до 773 К. Испарение кадмия происходит при температуре 1173 К в присутствии восстановительного газа.

Авторы способа [40] после нагревания отходов никель-кадмиевых аккумуляторов до высоких температур с помощью газификации извлекают кадмий и пластик, а разломанные остатки батарей подвергаются выщелачиванию кислотой, которые потом фильтруются для получения осадков. После сжигания измельченные отработанные аккумуляторы смешивают с водным раствором уксусной кислоты и воду удаляют с помощью дистилляции. Образуется осадок, содержащий ацетаты металлов. Воду, остатки и окислитель смешивают таким образом, чтобы ионы железа перешли в форму основного ацетата $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}$, который нерастворим в воде и удаляется фильтрацией [41, 42].

Пирометаллургический метод позволяет также отделять кадмий от ртути [43] и цинк от кадмия, при чем данный метод не содержит выбросы в окружающую среду [44 – 47].

Как видно из вышеприведенного текста, пирометаллургические методы не могут использоваться самостоятельно без последующих гидрометаллургических методов, поскольку практически все они требуют последующего перевода ценных компонентов из твердой фазы в раствор. Кроме того, недостатком пирометаллургического метода является использование высоких температур и невозможность разделения компонентов если они находятся в виде металлов, а не оксидов. Поэтому использование гидрометаллургических методов можно рассматривать как более перспективное направление переработки никель-кадмиевых аккумуляторов.

Гидрометаллургические методы перевода металлов в растворимое состояние

В третьей группе методов переработки сырья предусматривается непосредственная обработка сырья растворами щелочей и кислот [26, 48, 49].

Для данного метода чаще всего используют раствор карбоната аммония,

для образования водорастворимого аммиачного комплекса [50], растворы серной [51 – 55] и азотной кислот [56 – 60].

В патенте [51] авторы предлагают проводить предварительную переработку отработанных аккумуляторов охлаждением жидким газом, дроблением, магнитной сепарацией, воздушной фильтрацией и электролитическим разделением. Фракция, которая содержит электролит, обрабатывается серной и азотной кислотой для растворения отдельных элементов, которая затем извлекается обработкой ионообменными смолами.

В методе [52] нейтрализованный шлам от никель-кадмиевых аккумуляторов обрабатывают серной кислотой и получают осадок соединений кадмия при $\text{pH}=0,5 - 2$.

Аналогом является способ [54], авторы которого предлагают процесс извлечения и разделения никеля, магния, кобальта из раствора сульфата никеля, который получается из отходов никель-металлогидридных и никель-кадмиевых аккумуляторов. Процесс извлечения заключается в размельчении положительного электрода этих аккумуляторов в серной кислоте для получения жидкого экстрагента, регулирование pH до 4,5-5,0; разделение по фракциям для перевода магния и кобальта в органическую фазу с помощью 2-этилгексил-фосфонат-моно эфира и керосина. Оставшийся никель в водной фазе отмывается и сушится.

Шлам, который содержит в себе никель, кадмий и кальций авторы патента [55] предлагают вначале с помощью подкисления удалить ионы кальция, затем отделить кадмий в виде сульфида кадмия и осадить карбонат никеля.

В патентах [56 – 58] авторы предлагают извлекать кадмий и железо с помощью азотной кислоты, приводящей к полному растворению данных металлов. Железо удаляют с помощью выщелачивания, а кадмий с помощью электролиза.

В методе [59] предлагают никель-кадмиевые отходы обработать азотной кислотой, после этого полученную суспензию разделяют на жидкую и твердую фазу. Из жидкой фазы осажается металл, а твердая фаза промывается еще раз водой и разделяется на жидкую и твердую фазу. Из жидкой фазы снова осажается металл.

Процесс утилизации электрохимических элементов, содержащих ртуть и кадмий, предполагает обработку азотной кислотой. Элементы питания вначале подвергаются механической и термической дезинтеграции [60]. Элементы под-

вергаются воздействию высокой температуры от 773 до 873 К в восстановительной атмосфере и ртуть собирается и дистиллируется или механическая дидинтеграция элементов проводится при температуре до -423 К и потом разрушается механически [61]. Затем подвергается выщелачиванию азотной кислотой, а ртуть отделяется испарением и электролизом, а кадмий – электролизом и после отделения нерастворившихся веществ, серебро осаждается и отделяется в виде хлорида серебра.

Таким образом, все эти методы могут быть охарактеризованы как методы перевода нерастворимых неорганических соединений и металлов в растворимое состояние, что требует в дальнейшем раздельного извлечения ионов металлов из полученного раствора. Кроме того, практически все рассмотренные методы предполагают либо селективное растворение отдельных металлов, либо специальные методы подготовки сырья, что требует усложнения технологического цикла. Наиболее частыми реагентами для перевода соединений кадмия в раствор используются серная, соляная и азотная кислоты.

Методы извлечения кадмия из растворов

Данные методы позволяют селективно извлекать нужные компоненты из растворов. Извлечение никеля, кадмия происходит с помощью обработки раствора посредством отмывания частиц в растворе, который осаждает металлы, отмывке раствора и извлечение из них металлов [62]. Кадмий, цинк, медь, серебро и золото могут быть извлечены из растворов цианирования с помощью отмывки: растворами, содержащими гипохлорид соды, эти вещества осаждаются как оксиды или гидроксиды.

Кадмиевые отходы выщелачивают водным раствором карбоната аммония. Другие металлы, содержащиеся в отходах, удаляются экстракцией растворителя. Карбонат кадмия осаждается из остаточного раствора с помощью аммиака [63]. Последующее удаление аммиака и углекислого газа из остатка приводит к осаждению кадмия в виде карбоната кадмия или гидроксида кадмия. Никель может быть извлечен из органических растворов экстракцией с серной кислотой.

Промышленные отходы, содержащие кадмий, цинк и свинец, отделяют от жидкого раствора. Дальнейшая переработка всех потоков происходит с помощью электролиза. [64].

Авторы патента [65] предлагают извлекать металлы из выщелоченных

окисленных руд, содержащих медь, железо, цинк, кадмий и другие переходные металлы. Вначале с извлечением оксидных руд с помощью водного раствора инертного по отношению к кислотной или основной породе, содержащей амины или карбоксилаты аммония и карбонаты и затем, на втором этапе, осаждение солей металла стандартными методами, освобожденный от металла раствор, используется после регенерации, с обычным оборудованием в области гидрометаллургии и химической инженерии.

В патенте [66] авторы предлагают извлекать кадмий из больших количеств водных растворов, которые получаются при переработке цветных и ценных металлов. Так как ион меди благороднее, чем кадмий, то растворяют 1/1000 к 1/10000 молярного отношения к кадмию и к цинку. Поддерживают $\text{pH}=1-4$ и кадмий выпадает в осадок.

В патенте [67] описывается метод извлечения вредных металлов из сточных вод и шламов. Метод извлечения металлов, таких как цинк, никель, медь, кадмий и хром заключается в следующем: в водно-содержащую смесь гидроксидов с помощью селективного осаждения в присутствии иона железа добавляют шлам. В растворе остаются ионы цветных металлов, затем отделяют осадок и осаждают цветные металлы из раствора.

Авторы патента [68] предлагают получать кадмий из растворов. Процесс предназначен для селективного извлечения кадмия, молибдена, цинка, никеля и других металлов из отходов в процессе получения фосфорной кислоты, где металлосодержащий раствор контактирует с органофосфенным экстрагентом для осаждения металлов для последующей сепарации из раствора. Сепарация может быть эффективна, если ее повысить механически или с помощью поглощения водно-несмешивающимся органическим растворителем, таким как керосин, для последующего извлечения соединений металлов. Степень извлечения металлических веществ определяется концентрацией органофосфена, который может быть селективно подобран для извлечения серии металлов по стадиям.

Для извлечения кадмия из кадмийсодержащей смеси, в состав которой входит цинк и никель, предлагается использовать в качестве растворителя экстрагирующую комбинацию трисобутилфосфин сульфид и 3,5-дизопропил салициловую кислоту [69], железистый фторидно-органический экстрагент [70], моноиофосфатную кислоту [71], водно-растворимый органический полимерный очиститель [72], водно-нерастворимый четвертичный аммоний тиоцианат [73].

Таким образом, проведенный анализ патентных источников показывает, что в настоящее время не предложено промышленно-важных методов извлечения никеля, кадмия и железа из растворов, содержащих одновременно все три металла. Существующие методы в основном направлены на извлечение только одного из металлов, при этом, зачастую усложняя процесс разделения оставшегося после этого раствора, либо предполагают использование дополнительных реагентов, приводящих к загрязнению существующего раствора органическими соединениями или дополнительными ионами.

СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОГАБАРИТНЫХ НКА

Механическое строение основных видов бытовых НКА

При проведении анализа существующих технологий переработки кадмиевого сырья было установлено, что определяющим в выборе метода переработки является две основных составляющих – физико-механические и физико-химические свойства сырья [74].

Одной из наибольших проблем утилизации никель-кадмиевых аккумуляторов является их большое разнообразие и отсутствие фактических и объективных данных по их строению. Данные производителей зачастую являются либо закрытыми для печати, либо искаженными со стороны производителя, что усложняет поиски оптимальных решений для создания технологии переработки наиболее используемых видов никель-кадмиевых аккумуляторов.

Именно поэтому основное внимание в исследованиях было сосредоточено на сборе информации о видах никель-кадмиевых аккумуляторов, их механической структуре и составе, представленных в первую очередь на украинском рынке.

Так было выяснено, что в настоящее время лидерами по продажам никель-кадмиевых аккумуляторов для бытовых устройств являются GP, Panasonic, Philips, Наша Сила, которые выпускают элементы питания преимущественно размеров типа AAA, микропальчиковые AA, пальчиковые, половинные (табл. 8, рис. 3).

При аккуратной разборке аккумуляторов можно выделить отдельные части, практически без повреждений, разделяющиеся механически.

Все виды исследованных аккумуляторов имеют металлическую оболочку, с толщиной стенки около 0.2-0.25 мм, в которой и находится электродная масса с положительным и отрицательным электродом (рис. 4). Следует отметить достаточно высокую механическую прочность оболочки, ее герметичность и практическую невозможность извлечения из нее внутренней части без повреждений, как оболочки, так и внутренней части.



Рис. 3. Основные виды никель-кадмиевых аккумуляторов, представленных на украинском рынке



Рис. 4 Строение никель-кадмиевого аккумулятора.

Внутренняя часть представляет собой скрученные в виде спирали ленты

из тонкой перфорированной сетки, выполняющей роль отрицательного электрода, электродной массы, непосредственно соприкасающейся с этой сеткой, и губчатой металлической ленты с внедренной электродной массой, выполняющих роль положительного элемента. Для предотвращения непосредственного контакта между положительным и отрицательным электродами между ними находится мембрана из пористого органического материала.

В зависимости от фирмы-производителя и емкости аккумуляторов могут меняться размеры электродов (толщина, длина, ширина) и структура материала органической мембраны, однако это не приводит к значительным изменениям в механическом строении бытовых никель-кадмиевых аккумуляторов.

Таким образом, приведенные выше исследования еще до изучения детального состава отдельных частей никель-кадмиевых аккумуляторов позволяют сделать определенные выводы относительно технологии переработки никель-кадмиевых аккумуляторов.

Во-первых, разнообразие размеров изделий и надежность их оболочки не позволяет использовать методы автоматизированной механической разборки на отдельные компоненты, за исключением методов простого измельчения.

Во-вторых, в аккумуляторах имеется четкая внутренняя механическая структура, что может быть использовано для технологии их переработки. Так было бы рациональным создание технологии, основанной на раздельной переработке оболочки и внутренней части.

В-третьих, внутренняя часть, несмотря на возможность механического разделения отдельных частей, имеет высокую степень их интегрированности и потому вероятней всего будет наиболее рациональным их совместная переработка без предварительного механического разделения.

В-четвертых, послойная структура внутренней части с наличием органической мембраны, возможно, будет замедлять процесс взаимодействия минеральной составляющей внутренней части аккумулятора с химическими реагентами, на что необходимо обратить особое внимание при дальнейшей разработке технологии переработки никель-кадмиевых аккумуляторов.

Оболочка

Оболочка никель-кадмиевых аккумуляторов является одним из основных проблем при их переработке, поскольку именно она определяет как возможность, так и себестоимость их последующей переработки [75].

Для выбора наиболее рациональных методов переработки отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов были проанализированы образцы оболочек аккумуляторов различных производителей, которые показали, что во всех случаях в качестве материала оболочки используется чистое железо.

Это подтверждается данными рентгено-флуоресцентного и рентгено-структурного анализов, которые указывают, на то, что содержание примесей в составе оболочки не превышает 1-2 % (рис. 5).

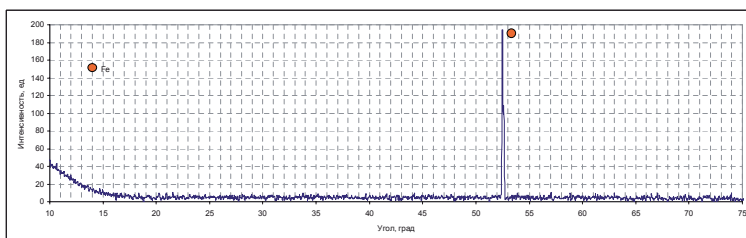


Рис. 5. Данные рентгеноструктурного анализа оболочки никель-кадмиевого аккумулятора.

Анализ также показал, что наличие перемычек между отдельными элементами сборок (по 2-6 шт) не вносит других элементов в состав сырья, поскольку они также выполнены из железа и скреплены методом контактной сварки.

Отрицательный электрод

Конструктивно отрицательный электрод выполнен в виде перфорированной металлической ленты с нанесенной на нее электродной массой. Толщина электродной массы составляет 0.3-0.7 мм в зависимости от емкости аккумулятора и фирмы производителя.

Как видно по структуре отрицательного электрода (рис. 6) электродная масса практически не содержит открытых пор, что снижает скорость растворения, как самой электродной массы, так и металлической сетки, находящейся внутри электродной массы.

Состав методом РФА и РДМ показал, что металлическая лента представляет собой сплав никеля и железа с содержанием железа около 5-15 % ат, в зависимости от фирмы-производителя. Количество остальных элементов не превышает 1 % (рис. 7).

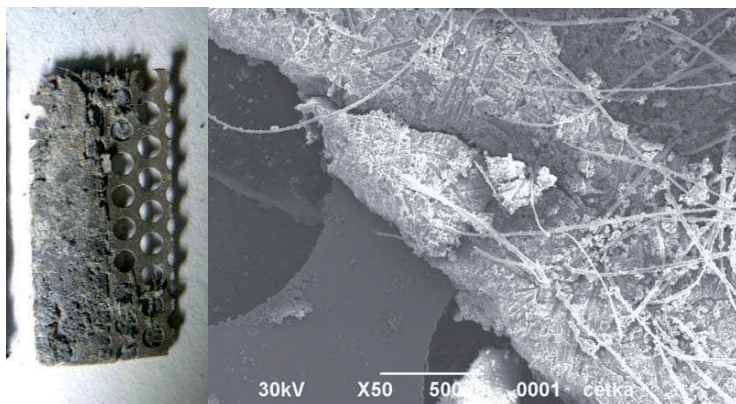


Рис. 6. Структура отрицательного электрода

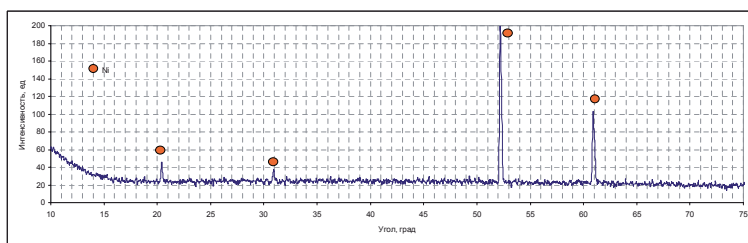


Рис. 7. Рентгенограмма отрицательного электрода.

В то же время, отрицательная электродная масса представляет, в основном, соединения кадмия с небольшой примесью соединений никеля (до 7%), попадающие в массу вероятней всего за счет частичного перехода в нее никеля из отрицательного (сетки) и положительного электродов. Так средний состав электродной массы соответствовал $95\% \pm 3\%$ кадмия и $5\% \pm 3\%$ никеля при пересчете на сумму этих металлов. Других металлов методом РФА обнаружено не было (рис. 8).

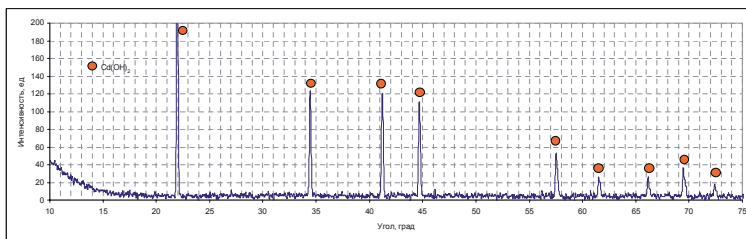


Рис. 8. Рентгенограмма отрицательной электродной массы.

Энергодисперсионный анализ на рентгеновском микроскопе JSM-800 подтвердил соотношения между этими двумя металлами, а также показал наличие калия в некоторых образцах с соотношением $K/Cd=0.2$ моль/моль.

Проведенный анализ методом РДМ показал, что преимущественной фазой являются гидроксид и оксид кадмия, в зависимости от состояния аккумулятора, однако на суммарное количество металла это не оказывает заметного влияния (табл. 9).

Таблица 9

**Состав отрицательного электрода,
полученный методом энергодисперсионного анализа**

Элементы	Fe	Ni	Cd	K	O
% масс.	-	3	73	6	18

Изучение отработанных и свежих аккумуляторов не показало значительных отличий в составе их электродных масс, за исключением немного меньшего содержания никеля в электродной массе и меньшей влажности (на 2-5%) для отработанных никель-кадмиевых элементов.

Положительный электрод

В отличие от отрицательного электрода, положительный электрод не может быть механически разделен на металлическую и минеральную составляющие. Это связано, прежде всего, с тем, что металлическая составляющая представляет собой губчатую пористую структуру из металлического никеля, в которую внедрена минеральная составляющая (рис. 9).

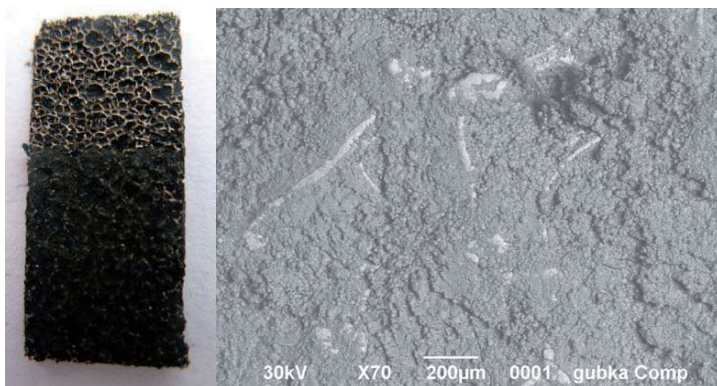


Рис. 9. Структура положительного электрода.

Анализ металлической составляющей положительного электрода методом РФА показал, что он состоит из чистого никеля, а электродная масса содержит никель (96 % от массы всех металлов) с примесью соединений кадмия (остальное), которые вероятней всего, как и для отрицательной электродной массы появляются в нем за счет диффузии через пористую перегородку в процессе эксплуатации.

Проведенный энергодисперсионный анализ подтвердил эти данные, а также указал на наличие в электродной массе калия, приблизительно в тех же соотношениях к никелю, как и для отрицательной электродной массы (табл. 10).

Рентгенофазовый анализ отдельно минеральной и металлической составляющих показал, что первая представлена преимущественно гидроксидом никеля, а металлическая составляющая представлена практически чистым никелем (рис.10, 11).

Таблица 10

**Состав отрицательной электродной массы,
полученный методом энергодисперсионного анализа**

Элементы	Fe	Ni	Cd	K	O
% масс.	-	58	4	6	29

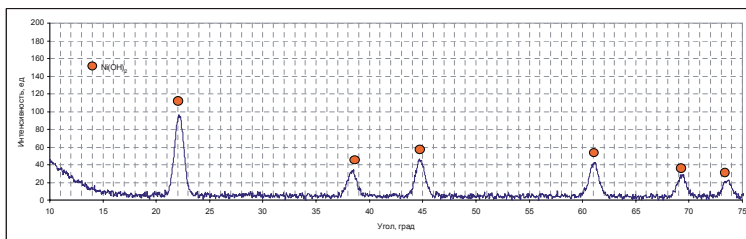


Рис. 10. Рентгенофазовый анализ минеральной составляющей положительного электрода.

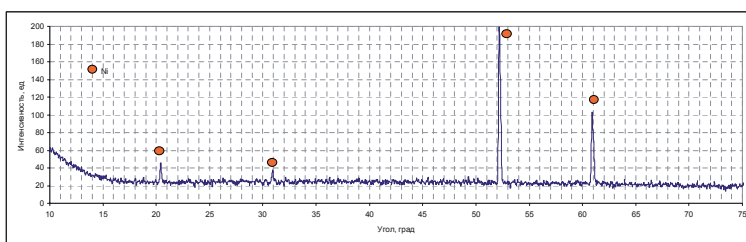


Рис. 11. Рентгенофазовый анализ металлической составляющей положительного электрода.

Следует отметить, что, несмотря на наличие двух четко отличных фаз в положительном электроде, их можно рассматривать как достаточно монолитную и малопористую структуру, которая препятствует быстрому доступу жидкой фазы к металлической составляющей и внутрь электродной массы.

Как и для отрицательного электрода, влажность положительного электрода отработанных никель-кадмиевых элементов меньше и в некоторых случаях может снижаться с 3-5 до 0,2 %.

Наконец, следует отметить, что анализ элементов питания различных производителей показал относительно небольшие отличия в составе отдельных частей и практически полное отсутствие (менее 1 %) примесей других металлов (табл. 11), а также отсутствие статистически значимых отличий между отработанными и новыми вторичными источниками питания по физико-химическим свойствам отдельных компонентов, которые могли бы повлиять на технологию их переработки.

Таблица 11

Средний состав частей никель-кадмиевого аккумулятора

Часть аккумулятора	Железо, %	Никель, %	Кадмий, %
Оболочка	100	-	-
Отрицательный электрод	47,222	51,027	1,751
Положительный электрод	4,215	85,213	10,572
Отрицательная электродная масса	-	6,581	93,419

Таким образом, из-за особенностей механического строения никель-кадмиевого аккумулятора, использование только химических методов их переработки является более перспективным по сравнению с сочетанием механических методов и химических, а процесс переработки никель-кадмиевых аккумуляторов наиболее целесообразно проводить с помощью полного перевода соединений железа, кадмия и никеля в растворимое состояние с последующим их селективным извлечением из полученных растворов.

СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ РЕАГЕНТОВ, ИСХОДНЫХ И КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ПЕРАБОТКЕ НКА

Как было показано выше, основными компонентами никель-кадмиевых аккумуляторов являются три металла – железо, никель и кадмий.

С одной стороны, они относятся к различным группам периодической системы, что предполагает некоторое различие в их свойствах [76, 77]. Так, например, железо четко проявляет поливалентные свойства, в то время как никель и кадмий существуют в растворах только в двухвалентном состоянии [78]. Растворимость железа и никеля в щелочных растворах падает, в то время как растворимость соединений кадмия возрастает [79, 80]. Наличие ионов аммония в щелочных средах приводит к росту растворимости как соединений кадмия, так и соединений никеля [81, 82].

С другой стороны, эти три элемента относятся к группе d-элементов, что предполагает и схожесть их свойств [83]. Все три элемента образуют сложные катионы с водой [84], имеют приблизительно одинаковые растворимости основных солей в водных растворах, схожим образом реагируют с кислотами и щелочами [85]. Это усложняет возможности их селективного выделения из растворов.

Следует отметить, что свойства соединений этих металлов достаточно хорошо изучены [88, 89], что упрощает решение поставленной задачи, позволяя сделать определенные выводы касательно разработки технологии переработки никель-кадмиевых аккумуляторов даже без предварительного проведения сложных экспериментальных работ.

Физико-химические свойства кадмия и его соединений

Кадмий образует ограниченное число природных соединений. Основной его минерал – это гринокит, гексагональный CdS (77,6 % Cd) [76, 90]. Гринокит не образует естественных скоплений и встречается обычно лишь в виде землянистой корочки на цинковых минералах, особенно на сфалерите [91]. В самом сфалерите кадмий часто присутствует в виде изоморфной примеси (до 2-5 %) и придает ему характерный желтый цвет, красная разновидность сфалерита, включающая до 5 % Cd, носит название пршибрамита [91, 92]. Известны еще два сульфида кадмия – кубический – хоулит и аморфный, содержащий воду,

ксантохроит [93]. Очень редки другие минералы кадмия: монтепонит – CdO (87,5 % Cd), отавит – CdCO₃ (65,3 % Cd) и кадмоселит – CdSe (47,00 % Cd) [94 – 97]. Кадмий содержится в галените, метациннабарите, тимманите, торианите и примерно в 50 других минералах [96, 98]. В различных типах изверженных пород и пегматитов присутствует $1 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-5}$ % кадмия [96].

Гидротермальные цинковые и свинцово-цинковые руды обычно содержат $n \cdot 10^{-3}$ % кадмия, находящегося главным образом в сульфидных минералах [97, 99]. Наиболее частое содержание кадмия в промышленных полиметаллических рудах находится в пределах 0,01 – 0,05 %. Также кадмий обнаружен в морской воде, минеральных источниках, золе каменных углей и др. [92].

Основное сырье для получения кадмия – отходы цинкового, свинцового и медного производств: пыли при обжиге цинковых концентратов, пыли свинцово-плавильных печей, медно-кадмиевые кеки цинковых электролитных заводов, остатки литопонного производства [100]. Для извлечения кадмия из вышеперечисленных продуктов на цинкоэлектролитных и свинцовых заводах имеются кадмиевые цехи [92, 99].

Сам кадмий – серебристо-белый металл, который на воздухе быстро тускнеет из-за образования тонкой оксидной пленки [101]. Плотность металлического кадмия при 0 К равняется 9,65 г/см³; в нормальных условиях для литого кадмия она составляет 8,604, а у кованного – 8,690 г/см³, плотность металла ниже точки его плавления – 8,37 г/см³ [92, 102].

Кадмий существует в трех различных модификациях, неразличимых структурно при рентгенометрическом исследовании. Хорошо изучена только низкотемпературная α -модификация. Взаимный переход модификаций происходит очень медленно, поэтому обычно имеется смесь всех трех форм [92, 102].

Твердость чистого кадмия по шкале Мооса равна 2,0; модуль Юнга равен $6,93 \cdot 10^{11}$ дин/см². При 353 К кадмий становится хрупким и может быть истолчен в порошок.

При комнатной температуре кадмий устойчив и лишь немного тускнеет под действием воздуха и воды, поэтому его широко применяют для антикоррозионных покрытий. Но эти покрытия не противостоят механическому износу из-за мягкости кадмия [103]. При нагревании кадмий легко соединяется с галогенами и не вступает в реакцию ни с азотом, ни с водородом [102]. Легко воспламеняется высокодисперсный металл [104].

Кадмий хорошо растворим в ртути, легко образует сплавы с другими ме-

таллами и многочисленные соединения от Me_3Cd до MeCd_{13} . С частью этих соединений кадмий вступает как «металл II рода» [102, 105].

При комнатной температуре кадмий воду не разлагает. Если взять порошкообразный кадмий в воде в присутствии воздуха, то будет образовываться водород и немного пергидроля. Сульфиды кадмия образуются при нагревании сухого сернистого газа с кадмием. Сероводород на кадмий при комнатной температуре не действует даже при длительном контакте в присутствии воздуха.

Разбавленная серная и соляная кислоты медленно растворяют кадмий при нагревании. При этом выделяется водород [92]. Азотная кислота растворяет кадмий с образованием аммиака [103]. Насыщенный раствор нитрата аммония легко растворяет кадмий с образованием нитритов. При нагревании кадмий легко соединяется с фосфором, серой, селеном и теллуром. Но при этом не растворим в едких щелочах.

Осадить кадмий из раствора можно с помощью алюминия, цинка и железа, а сам кадмий выделяет медь и некоторые другие благородные металлы из их растворов.

Оксид кадмия CdO – аморфное вещество или кристаллы с кубической решеткой ($a=0,46918$ нм, $z=4$) от зеленовато-желтого до темно-коричневого и черного цвета. Легко взаимодействует с кислотами, поглощает CO_2 из воздуха, с расплавами щелочей образует соли – кадматы. Легко восстанавливается водородом, углеродом, оксидом углерода. Получают CdO сжиганием паров металлического кадмия, прокаливанием $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или CdCO_3 . Материал электродов, компонент катализаторов органического синтеза, шихты для получения специальных стекол, смазочных материалов. Токсичен, ПДК $0,1$ кг/м^3 .

Сульфид кадмия CdS - кристаллы от лимонно-желтого до оранжево-красного цвета, кристаллическая решетка гексагонального типа ($a=0,41368$ нм, $c=0,67163$ нм, $z=2$). Сульфид кадмия полупроводник, в сульфиде кадмия растворяется кадмий. Сульфид кадмия не растворим в воде, разлагается концентрированной соляной, азотной и серной кислотами. Получают сульфид кадмия взаимодействием паров Cd и S , осаждением из раствора под действием H_2S или Na_2S , реакциями между кадмий- и сераорганическими соединениями. В природе сульфид кадмия встречается в виде минерала гринокита. Сульфид кадмия – активная среда в полупроводниковых лазерах, материал для изготовления фотоэлементов, солнечных батарей, фотодиодов, светодиодов, пигмент для художественных красок, стекла и керамики. Токсичен, ПДК $0,1$ мг/м^3 .

Хлорид кадмия CdCl_2 – белое жемчугоподобное вещество или бесцветные кристаллы с гексагональной решеткой ($a=0,385$ нм, $c=1,746$ нм, $z=3$). Хлорид кадмия растворим в воде, спирте, не растворен в серном эфире и ацетоне. Гигроскопичен. В водных растворах хлорид кадмия слабо гидролизован. При подщелачивании их выпадают осадки гидроксихлоридов. С хлоридами щелочных металлов и аммония хлорид кадмия образует двойные хлориды. Хлорид кадмия получают при взаимодействии кадмия с концентрированной соляной кислотой. Хлорид кадмия – компонент электролита в кадмиевых гальванических элементах, протрава при крашении и печатании тканей, компонент сорбентов для газовой хроматографии, катализаторов органического синтеза. Токсичен, ПДК $0,2$ мг/м³.

Нитрат кадмия – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ – бесцветные кристаллы, гигроскопичны. При температуре выше, чем 573 К нитрат кадмия разлагается до CdO , NO_2 и O_2 . Растворим в этаноле и ацетоне. Растворимость в воде представлена в таблице 12.

Таблица 12

Растворимость нитрата кадмия в воде

Температура, К	273	298	373
Растворимость, г в 100г растворителя	122,7	158,4	681,2

Дигидрат и тетрагидрат – бесцветные кристаллы. Тетрагидрат при нагревании выше чем 332 К (температура плавления) обезвоживается до дигидрата, а потом до безводной соли.

Нитрат кадмия и его гидраты получают взаимодействием кадмия, его оксида или карбоната кадмия с разбавленной азотной кислотой. Нитрат кадмия используют как пигмент для фарфора, стекла, также является основным компонентом в составах в фотографии, является промежуточным продуктом в синтезе высокочистого оксида кадмия.

Сульфат кадмия – CdSO_4 – бесцветные кристаллы, которые растворяются в воде и не растворяются в органических растворителях. При температуре 1073 К разлагается с образованием оксисульфата. Сульфат кадмия можно выкристаллизовать из водных растворов в виде гидрата $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$, который является устойчивым на воздухе и обезвоживается до моногидрата при нагревании.

Карбонат кадмия – CdCO_3 – кристаллы белого цвета. Из раствора выде-

ляется в виде белого осадка карбонатами щелочных металлов и обычно загрязнен основной солью $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Соли аммония препятствуют выделению, но при кипячении аммиак удаляется в виде газа и происходит полное осаждение. При действии NaHCO_3 осаждается не основная, а средняя соль. При кипячении с водой гидролитическое разложение карбоната кадмия увеличивается. Разлагается при температуре 773 К на CdO и CO_2 . Растворим в разбавленных минеральных кислотах, растворах цианида и аммиака [106].

Физико-химические свойства никеля и его соединений

Никель – металл серебристого цвета с немного коричневатым оттенком. При комнатной температуре никель устойчив к воздействию кислорода, воды и галогенов, при выше чем 773 К на воздухе он окисляется и разлагает воду, выделяя при этом водород [107]. Сам по себе никель – малоактивный металл, но порошкообразный никель слабо пирофорен. В разбавленных серной и соляной кислотах никель растворяется медленно, а в концентрированной азотной кислоте никель покрывается оксидной пленкой – кислота пассивирует металл. На никель также не действуют щелочи, сода и поташ ни в водных растворах, ни в расплавах. Но при этом он взаимодействует с окисью углерода, образуя карбонилы.

При повышении температуры металлический никель поглощает водород, также применяется в качестве катализатора при гидрировании органических соединений. Для никеля существуют гидриды: NiH , NiH_2 , NiH_4 [108].

Для никеля характерно несколько оксидов: NiO , NiO_2 , Ni_3O_4 [109] и гидроксидов $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

Оксид никеля – NiO – светлый зеленовато-желтый порошок, при нагревании растворим в азотной кислоте и в растворе аммиака. После прокалики при высокой температуре не растворяется в щелочах и минеральных кислотах. Обладает слабыми свойствами. Не растворим в воде, восстанавливается (водородом, углеродом, алюминием и др.) до металла. С оксидами других металлов дает двойные оксиды, например типа шпинели BaNiO_2 .

Получают окись никеля с помощью нагревания соли никеля (II) при температуре 1273 К или же окислением никеля при нагревании на воздухе или в среде кислорода.

Двуокись никеля – NiO_2 – вещество черного цвета, одно из прочных кислородных соединений никеля. Тяжело растворяется в минеральных кислотах,

выделяя при этом кислород или хлор. С гидроксил-ионом ион никеля образует ряд соединений различного состава (в зависимости от условий), проявляя склонность к образованию основных солей [110].

Ni_3O_4 – порошок черно-коричневого цвета. В серной и азотной кислоте растворяется с выделением кислорода, а в соляной кислоте – с выделением хлора.

Для никеля характерно несколько гидроокисей: $Ni(OH)_2$, $Ni(OH)_3$.

Гидроокись никеля (II) – $Ni(OH)_2$ – порошок зеленого цвета, при температуре выше чем 473 К разлагается на NiO и H_2O [111]. В кислотах и NH_4OH она растворяется хорошо. Осадить $Ni(OH)_2$ в виде кристаллов можно из водных растворов солей никеля (II) при добавлении растворимых в воде гидроксидов металлов. На электрохимическом окислении $Ni(OH)_2$ в щелочном растворе основано применение гидроксидов никеля в щелочных железоникелевых или никель-кадмиевых аккумуляторах.

Гидроокись никеля (II) в присутствии сильных окислителей (хлор, бром) в щелочной среде переходит в гидроокись никеля (III) - $Ni(OH)_3$. Также известны гидроокиси никеля (III) другого состава $Ni_xO_y(OH)_z$ [109]. Такая гидроокись получена в двух модификациях: 1) β -модификация. У нее нет кристаллической структуры, при взаимодействии с воздухом переходит в соединение $Ni_3O_2(OH)_4$. 2) γ -модификация имеет кристаллическую структуру. Оба соединения растворимы в серной кислоте с выделением кислорода, при нагревании разлагаются. Гидроокиси никеля образуются при действии окислителей в щелочной среде и можно выделить ее под действием перекиси водорода в слабоуксуснокислой среде на соли никеля [112]. Этот способ используется в качественном анализе при обнаружении никеля.

Нитрат никеля $Ni(NO_3)_2$ – кристаллы зеленого цвета. При нагревании разлагается до $Ni(NO_2)_2$, а при высоких температурах до NiO . Растворимость в воде представлена в таблице 13.

Таблица 13

Растворимость нитрата никеля в воде

Температура, К	273	298	323	348
Растворимость, г в 100г растворителя	79,2	100	139,2	180,1

Нитрат никеля применяют для получения других соединений никеля и никельсодержащих катализаторов, как компонент электролитов для нанесения

никелевых покрытий на металлы, в производстве цветной керамики.

Галогениды никеля – NiCl_2 , NiF_2 , NiBr_2 – устойчивы на воздухе при комнатной температуре, при прокаливании окисляются до NiO . Дихлорид никеля – кристаллы желтого или коричневого цвета, гигроскопичен, растворяется в этаноле, гликоле, воде. Из водных растворов при различных температурах может кристаллизоваться в гексагидрат, тетрагидрат, дигидрат. Дихлорид никеля и его гидраты применяют как компонент электролитов для рафинирования никеля и для никелирования, для получения порошка никеля и как компонент термочувствительных красок [113].

Сульфат никеля – NiSO_4 – кристаллы желтого или лимонного цвета, разлагается при высокой температуре на NiO и SO_3 . Растворимость сульфата никеля приведена в таблице 14.

Образует гидраты, один из важнейших – никелевый купорос $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [114]. Может кристаллизоваться из водных растворов α -форма гексагидрата при 323 К, а при 353 К – его β -форма. Если температура выше 353 К, то образуется устойчивый моногидрат $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который при температуре до 573 К обезвоживается.

Таблица 14

Растворимость сульфата никеля в воде

Температура, К	273	303	323	372
Растворимость, г в 100г растворителя	21,4	29,94	33,39	43,42

В природе сульфат никеля встречается в виде минерала моренозита, ретгерсита и никельгексагидрата. Сульфат никеля применяют в качестве компонентов электролитов в гальванотехнике для нанесения покрытий на металлы, для получения чистого электролитического никеля и как фунгицид [113].

Фосфаты никеля. Фосфат-ионы с солями никеля образуют аморфный осадок переменного состава. Осадок растворим в минеральных кислотах, в уксусной кислоте и в гидроксиде аммония. Известны несколько соединений никеля: ортофосфат никеля $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, аммоний-никельфосфат $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, аммоний-никельдиметафосфат $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Никеля карбонат – NiCO_3 – кристаллы, зеленого (плотность 4390 кг/м^3) или желтого цвета (плотность 4360 кг/м^3). Обе формы по своей структуре идентичны. Разлагается при нагревании выше 573 К. Не растворим в воде, растворах карбонатов, гидрокарбонатов щелочных металлов, органических растворите-

лях. Кипящей водой не разлагается, устойчив к действию минеральных кислот и царской водки. В концентрированном растворе аммиака растворяется очень медленно. Получают действием NaHCO_3 на раствор NiCl_2 с выдержкой в автоклаве под давлением 12 МПа CO_2 при 523 К (зеленая форма), или при 473 К (желтая форма), нагреванием суспензии гидрокарбоната никеля под давлением до 30 МПа CO_2 при 673 К, обезвоживанием гидратов карбонатов никеля [115].

Важнейшие комплексные соединения никеля – амины [116]. Никель с аммиаком образует несколько комплексных соединений с максимальным координационным числом 6. Наиболее характерны гексааммины и акватетраммины с соответствующими катионами $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Водные растворы таких соединений имеют голубой цвет, разлагаются при кипячении растворов и под воздействием кислот, образуются в растворах при аммиачной переработки никелевых и кобальтовых руд. В практике химического анализа часто используют образование аммиакатов никеля [117].

Физико-химические свойства железа и его соединений

Железо – наиболее распространенный элемент в природе. Известно около 300 минералов железа. Важнейшие рудные минералы железа – это магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , гетит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сидерит FeCO_3 , ильменит FeTiO_3 . Сам металл блестящий, серебристого цвета, умеренной химической активности. Жидкое железо хорошо растворяет ванадий, хром, платину, алюминий, медь, марганец, никель, кобальт, кремний, титан и не растворяет серебро, висмут, свинец. Азот в маленьких концентрациях реагирует слабо, а в больших образуются нитриды железа Fe_2N [118]. Водород железо способно поглощать при травлении кислотами. Адсорбируясь на дефектах структуры, водород снижает прочность и пластичность железа.

Железо применяют как материал в электромашинах, в качестве пластин аккумуляторов, его используют для нанесения тончайших пленок, как катализатор. Из губчатого железа выплавляют высококачественные стали [119]. Железный порошок используют для сварки [120].

При нагревании железо реагирует с галогенами, например, с хлором образуется летучее соединение FeCl_3 . При нагревании в инертной атмосфере разлагается на дихлорид FeCl_2 и Cl_2 . При температуре 373 К в токе сухого водорода восстанавливается до FeCl_2 и до металла, если повысить температуру. Окис-

ляет кальций, алюминий, сероводород, магний и др. Образует оксохлорид FeOCl . С аммиаком образуется $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и другие аммиакаты. С аммонием и хлоридами металлов I и II образует комплексные хлориды – $\text{Na}[\text{FeCl}_4]$.

В природе трихлорид может быть в виде минерала молизита. Безводный FeCl_3 получают при действии сухого Cl_2 на Fe до 773 К или соляной кислотой на Fe_2O_3 при 773 К, раствор FeCl_3 хлорированием раствора FeCl_2 . Трихлорид железа используют как коагулянт при очистке воды, как катализатор и реагент в органическом синтезе, как исходное вещество для получения других соединений железа.

Дихлорид – FeCl_2 – бесцветные кристаллы, на воздухе окисляются и желтеют. Растворим в воде, этаноле, ацетоне. Не растворяется в диэтиловом эфире. В водных растворах слабо гидрализован. Из водного раствора при невысокой температуре кристаллизуется гексагидрат, при температуре 343 К – тетрагидрат, выше – дигидрат, который переходит в моногидрат при 393 К.

При нагревании безводный FeCl_2 на воздухе окисляется до FeCl_3 и FeOCl . Восстановить до металла можно с помощью сухого водорода при температуре 573 К. Получают безводный FeCl_2 при действии газообразного хлористого водорода на стружку железа либо восстановлением FeCl_3 водородом. FeCl_2 применяют как катализатор в органическом синтезе и для получения FeCl_3 [121].

Оксид FeO хорошо растворяется в кислотах, растворах щелочей, но не растворяется в воде. Легко окисляется, пиррофорен, но при прокаливании пиррофорность и химическая активность снижаются. В природе встречается редко в виде минерала иоцита. Получается восстановлением Fe_2O_3 водородом либо CO или при прокаливании в атмосфере азота $2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Оксид железа (II) является промежуточным продуктом в производстве железа, компонент керамики и термостойких эмалей.

Сесквиоксид Fe_2O_3 существует в трех полиморфных модификациях: α - минерал гематит, модификация наиболее устойчивая, γ – маггемит и δ модификация. Оксид железа (III) растворим в соляной и серной кислотах, слабо растворяется в азотной кислоте.

Fe_3O_4 – оксид железа (II, III). При нагревании разлагается, отличается высокой электрической проводимостью. Растворяется в кислотах с образованием солей $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$. Если его прокалить при 1473 К, то природный магнетит не растворяется в кислотах и их смесях. Окисляется на воздухе при нагревании до Fe_2O_3 . Получают действием водяного пара на раскаленное железо, восстанов-

лением Fe_2O_3 , окислением FeO . Fe_3O_4 материал для электродов при электролизе хлоридов щелочных металлов, компонент активной массы щелочных аккумуляторов.

Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется при действии щелочи на водные растворы солей железа (II), быстро окисляется до $\text{FeO}(\text{OH})$. Растворяется в воде, в кислотах, растворах щелочей. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ промежуточный продукт при получении оксидов железа и активной массы железоникелевых аккумуляторов. Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – слабое основание, амфотерен. При окислении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в щелочной среде сильными окислителями образуются соли не существующей железной кислоты H_2FeO_4 – ферраты. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ используется в качестве компонента поглотительной массы для очистки газов, является катализатором в органическом синтезе.

Моносουλфид FeS – кристаллы темного цвета, существует в нескольких кристаллических модификациях [122]. Не растворим в воде, разлагается в разбавленных кислотах с выделением H_2S . На воздухе моносουλфид легко окисляется до FeSO_4 . В природе встречается в виде минералов пирротина и троилита. FeS получают нагреванием железа с серой при 873 К, также при действии H_2S на Fe_2O_3 при высоких температурах. Моносουλфид используют для получения H_2S .

Дисульфид FeS_2 – кристаллы золотистого цвета, существует в двух модификациях. В вакууме при нагревании диссоциирует на пирротин и серу [122]. Не растворим в воде, разлагается азотной кислотой. На воздухе или в кислороде сгорает с образованием Fe_2O_3 и SO_2 . Дисульфид получают прокаливанием FeCl_3 в токе сероводорода. Дисульфид используют как сырье для получения серы, железа, серной кислоты, сульфатов железа [123].

Сульфат железа (II) FeSO_4 – кристаллы, бесцветные, гигроскопичные. Растворимы в воде, из водного раствора можно выкристаллизовать гептагидрат, затем тетрагидрат и моногидрат в зависимости от интервала температур. Безводный сульфат железа (II) получают прокаливанием пирита FeS_2 , дегидратацией гептагидрита в вакууме или в среде водорода. Кристаллогидраты получают из травильных растворов металлообрабатывающих заводов и из сбросных растворов титанового производства. FeSO_4 применяется в качестве компонента электролита в гальванотехнике, используют для получения пигментов и как восстановитель [124].

Сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – кристаллы желтого цвета, гигроскопич-

ные [113]. Хорошо растворяются в воде, ацетоне. Не растворяются в этаноле. Из водного раствора также можно выкристаллизовать ряд кристаллов: нонагидрат, тетрагидрат, моногидрат и др. С аммиаком $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ образует аммиакат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{NH}_3$, с сульфатами щелочных металлов и аммония – квасцы $\text{M}^1\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а также комплексные сульфаты $\text{M}^1_3[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При нагревании нонагидрат превращается в тетрагидрат, затем в моногидрат, после чего – в безводный $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, который при 873 К разлагается на Fe_2O_3 и SO_3 . Сульфат железа (III) получают прокаливанием FeS_2 с NaCl на воздухе, а сам раствор $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ получают взаимодействием Fe_2O_3 с 80 % серной кислотой. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ применяют для сплавов меди с алюминием, в качестве компонента электролита в гальванотехнике, для получения пигмента Fe_2O_3 , как коагулянт при очистке воды.

Ортофосфат железа (II) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ – кристаллическое вещество, в природе встречается в виде минерала графтонита. $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ получают осаждением из водных растворов FeSO_4 фосфатом натрия с последующим обезвоживанием образующихся кристаллогидратов. $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ кристаллизуется из водных растворов в форме октагидрата $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который при нагревании переходит в тетрагидрат $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и обезвоживается при 453 К. Все фосфаты железа (II) при нагревании легко окисляются кислородом воздуха до фосфатов (III). $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ растворяется в минеральных кислотах и не растворяется в воде.

Ортофосфат железа (III) FePO_4 – кристаллы желтого цвета, не растворимы в воде, растворимы в соляной и серной кислотах. Из водных растворов кристаллизуется в виде дигидрата $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который обезвоживается при 533 К. В природе встречается в виде минералов штрэнгита (ромбический) и меташтрэнгита (моноклинный). FePO_4 получают взаимодействием NaNH_2PO_4 с раствором соли железа (III).

Известны нитраты железа (II) и железа (III), существующие в виде кристаллогидратов. Гексагидрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – кристаллы зеленого цвета. Нонагидрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – кристаллы фиолетового цвета, более устойчивое соединение, чем гексагидрат. В водном растворе гидратируется. Гексагидрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – кристаллы бесцветные, гигроскопичные. Все кристаллогидраты хорошо растворимы в воде, ацетоне, эфире, этаноле.

Гидраты нитрата железа (III) получают при взаимодействии железных стружек в разбавленной азотной кислоте в токе воздуха или взаимодействием между $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в водном растворе. Гидраты нитрата железа приме-

няют в качестве коагулянта при очистке сточных вод, для синтеза оксидных катализаторов.

Возможные реагенты для технологии переработки НКА

Как было показано выше, основными составляющими отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов, являются соединения железа, никеля и кадмия. При этом их разделение механически является нецелесообразным [125], поскольку оно не гарантирует высокую степень разделения этих элементов, при этом требуя дополнительных затрат на оборудование и энергоресурсы. Именно поэтому в качестве основного метода переработки был рассмотрен полный перевод в растворимое состояние неорганической составляющей отработанных элементов питания и затем последующим селективным извлечением каждого из металлов из полученного раствора.

Как было установлено выше при анализе имеющихся технологий, использование щелочных сред для перевода никеля и кадмия в раствор возможно, однако, учитывая, что в составе никель-кадмиевого аккумулятора имеются сплавы никеля и железа (отрицательный электрод), чистый никель в виде никелевой губки (положительный электрод), чистое железо (оболочка), такой подход будет неэффективным, поскольку потребует в этом случае дополнительных технологических решений для разделения металлических никеля и железа, а также предварительного механического измельчения элементов питания для доступа к минеральной составляющей щелочных растворов.

В то же время, все три металла, имеют электродный потенциал выше потенциала водорода [76, 78, 63], что позволяет использовать для их перевода в растворимое состояние кислотные среды.

Таким образом, в качестве наиболее подходящего реагента следует рассматривать одну из сильных минеральных кислот, среди которых наиболее технологичными являются соляная, азотная, серная и фосфорная [22, 23, 25, 26, 28, 30, 31]. Использование органических кислот является не технологичным, поскольку потребует усложнения технологии вследствие необходимости проведения дополнительных мероприятий по выделению их из отработанных растворов и промывных вод, а также природоохранных мероприятий.

Следует отметить, что каждая из рассматриваемых кислот имеет свои достоинства и недостатки при использовании в технологическом процессе.

Так, соляная кислота обладает высокой летучестью и агрессивностью к

оборудованию, что не позволяет ее использовать при температурах выше 323 – 333 К в растворах больших концентраций, а снижение концентраций растворов будет приводить к снижению производительности оборудования.

Недостатком серной кислоты является вязкость растворов и падение растворимости сульфатов с повышением концентрации кислоты и температуры, в результате чего при растворении может происходить пассивация металла и процесс растворения также резко замедлится. Кроме того, серная кислота является реактивом, требующим лицензирования, что также будет негативно влиять на экономические показатели производства.

Фосфорная кислота обладает меньшей вязкостью по сравнению с серной, что должно положительно влиять на кинетику диффузионных процессов, однако она является многоосновной, что позволяет ей образовывать ряд фосфатов и полифосфатов, обладающих низкой растворимостью. Это при определенных условиях также ингибирует процесс растворения. Кроме того, смесь фосфатов трех переходных металлов достаточно трудно поддается дальнейшей переработке.

Недостатком азотной кислоты является возможность образования оксидов азота при взаимодействии с металлами, что требует специальных методов защиты персонала и окружающей среды. Кроме того, нитраты переходных металлов настолько растворимы в водных растворах, что их выделение в твердом виде достаточно затруднительно.

Однако среди всех приведенных технологических особенностей выбранных кислот наиболее важным является скорость растворения металлов в ней, поскольку именно она определяет производительность технологии и размеры основных аппаратов.

Для этого были проведены экспериментальные исследования (табл. 15), которые показали, что наилучшие кинетические показатели при равных концентрациях и температурах (20 % масс., 353 К) обеспечивают соляная и азотная кислоты.

При этом, растворы азотной кислоты показали наиболее высокие кинетические показатели, а учитывая более приемлемые технологические характеристики азотной кислоты по сравнению с соляной, именно она была выбрана в качестве основного реагента для создания технологии переработки никель-кадмиевых аккумуляторов.

Следующей и не менее важной стадией является разделение соединений

металлов, находящихся в растворе, в виде соединений, пригодных для дальнейшего их использования в промышленности. При этом данная стадия также должна обеспечивать минимальную себестоимость, простоту реализации и минимальную опасность для окружающей среды.

Таблица 15

**Время растворения отдельных частей аккумулятора
в растворах минеральных кислот при температуре 353 К.**

Кислота 20 % масс.	Время растворения оболочки, мин	Время растворения внутренней части, мин
H ₂ SO ₄	310	1650
H ₃ PO ₄	200	840
HCl	50	200
HNO ₃	15	40

Наиболее целесообразным решением проблемы отдельного выделения соединений железа, никеля и кадмия из азотнокислых растворов являются методы реагентного осаждения, поскольку они являются менее энергозатратными и более простыми в аппаратном оформлении по сравнению с методами перекристаллизации, особенно учитывая склонность нитратов к образованию кристаллогидратов и вязких растворов [22 – 25, 27, 28, 29].

При этом как показывает анализ, наиболее приемлемыми осадителями с технологической точки зрения являются щелочные соединения либо карбонаты, образующие с переходными металлами соединения, которые затем достаточно легко могут быть переработаны в любые необходимые для промышленности соли (сульфаты, хлориды, ацетаты, нитраты, фосфаты), а прокаливанием в оксиды [125].

В качестве возможных реагентов рассматривались гидроксиды щелочных металлов, гидроксид и оксид кальция, карбонат калия, карбонат и гидрокарбонат натрия [85, 86, 87].

Для ограничения круга реагентов, используемых для осаждения были проведены предварительные исследования, которые позволили выявить технологические особенности каждого из реагентов.

Таблица 16

**Особенности осаждения соединений железа, никеля и кадмия
из азотно-кислых растворов**

Осадитель	Особенности
1	2
Гидроксид натрия	Аморфные осадки, при старении гидроксид никеля плохо растворяется в слабых кислотах, при высоких рН в раствор переходит кадмий, конечный раствор – нитрат натрия, загрязненный нитратами кадмия и никеля, гидроксидом натрия. Осадок гидроксидов тяжело поддается последующему разделению.
Гидроксид калия	Аморфные осадки, при старении гидроксид никеля плохо растворяется в слабых кислотах, при высоких рН в раствор переходит кадмий, конечный раствор – нитрат калия загрязненный нитратами кадмия и никеля, гидроксидом калия. Осадок гидроксидов тяжело поддается последующему разделению.
Гидроксид кальция (гашенная известь)	Хорошо осаждающиеся осадки гидроксидов, при старении гидроксид никеля плохо растворяется в слабых кислотах, рН не превышает 10, в осадках присутствуют значительные количества непрореагировавшего реагента, конечный раствор – нитрат кальция загрязненный нитратами кадмия и никеля. Может быть очищен методом перекристаллизации. Осадок гидроксидов тяжело поддается последующему разделению.
Оксид кальция (гашенная известь)	Хорошо осаждающиеся осадки, при старении гидроксид никеля плохо растворяется в слабых кислотах, рН не превышает 10, большое количество непрореагировавшего реагента, конечный раствор – нитрат кальция загрязненный нитратами кадмия и никеля. Может быть очищен методом перекристаллизации. Осадок гидроксидов тяжело поддается последующему разделению.

1	2
Карбонат натрия (кальцинированная сода)	Хорошо осаждающиеся осадки карбоната кадмия и аморфного гидроксокарбоната никеля в смеси с оксидом железа, pH не превышает 11, практически полностью реагирует с раствором, возможно большое газовыделение при наличии свободной кислоты в растворе, практически полное осаждение солей никеля и кадмия. Конечный раствор – нитрат натрия, загрязненный карбонатом натрия. Может быть очищен нитратом кальция или перекристаллизацией. Осадки могут быть легко переработаны в соль практически любой кислоты.
Карбонат калия (поташ)	Аналогично предыдущему реагенту, но обладает большей стоимостью по сравнению с другими осадителями.
Гидрокарбонат натрия	Позволяет получить лучше фильтруемые осадки, однако обладает большей стоимостью по сравнению с карбонатом калия, приводит к большему выделению углекислого газа и имеет большие расходные коэффициенты.

Как видно из таблицы 16, наилучшими технологическими показателями обладает карбонат натрия, который и является основой разработанной технологии, хотя при необходимости он может быть заменен на другие подобные реагенты, что, однако, потребует принятия дополнительных технологических решений.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТЕЙ НКА С КИСЛЫМИ РАСТВОРАМИ

Методика теоретического исследования взаимодействий реагентов

Выбор подходящих с точки зрения технологии реагентов позволил уменьшить количество необходимых экспериментальных исследований, однако не позволил ответить на вопрос об оптимальных параметрах рассматриваемых химических процессов.

Учитывая наличие в сырье не менее шести основных соединений трех близких по свойствам элементов, а также двух анионов в растворе, возможные изменение температуры, проведение экспериментальных исследований без предварительных теоретических является очень сложным и потребует большого количества времени.

Более эффективным является предварительное изучение данной системы с помощью термодинамических методов анализа [127, 128], которые позволяют сделать предварительные выводы относительно возможного химизма, обосновать границы концентраций и температур, наиболее важных с точки зрения дальнейших экспериментальных исследований.

Оценка возможности взаимодействия между реагентами в твердой фазе и раствором производилась с помощью расчета энергии Гиббса возможных реакций между компонентами [129, 130]

$$\Delta G_p = \Delta G_p^0 + \sum RT \cdot \nu_i \cdot \ln(a_i) \quad (1)$$

Стандартная энергия Гиббса рассчитывалась для температур от 293 до 373 К, а в качестве активностей использовались значения концентраций.

Использование последних возможно, по двум причинам. Во-первых, изменение активности в ходе процесса на несколько порядков меньше изменения концентраций реагентов (в частности концентрации ионов водорода), а, во-вторых, в большинстве окислительно-восстановительных реакций не происходит изменения суммарного количества ионов, которые обладают близкими коэффициентами активности [130 – 138], в результате чего суммарная ошибка расчетов без учета коэффициентов активности не будет превышать 5 – 7 кДж/моль, при средних значениях энергии Гиббса около 100 – 200 кДж/моль [127, 133, 139].

Таким образом, для расчетов каждого из химических взаимодействий была использована система уравнений вида [132, 134, 140]

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S + \sum R \cdot T \cdot \nu_i \cdot \ln(x_i) \quad (2)$$

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \int \Delta C_p \cdot dT \quad (3)$$

$$\Delta S = \Delta S_{298}^0 + \int \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad (4)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{298,i}^0 \quad (5)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum \nu_i \cdot S_{298,i}^0 \quad (6)$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_i \cdot C_{p,i} \quad (7)$$

где

ΔG – энергия Гиббса реакции, кДж/моль;

ΔH – изменение энтальпии реагентов, кДж/моль;

ΔS – изменение энтропии реагентов, Дж/(моль·К);

T – температура, К;

R – газовая постоянная, кДж/моль;

ν_i – стехиометрические коэффициенты реакции;

x_i – текущие концентрации компонентов, моль/л;

ΔC_p – изменение энтальпий реагентов, Дж/(моль·К);

ΔH_{298}^0 – изменение стандартной энтальпии реагентов, кДж/моль;

ΔS_{298}^0 – изменение стандартной энтропии реагентов, Дж/(моль·К);

$\Delta H_{298,i}^0$ – стандартная энтальпия i -реагента, кДж/моль;

$S_{298,i}^0$ – стандартной энтропия i -реагента, Дж/(моль·К);

$\Delta C_{p,i}$ – энтальпия i -реагента, Дж/(моль·К).

Кроме расчета энергии Гиббса при проведении термодинамических расчетов [135, 136, 138, 141] учитывались стехиометрические ограничения на возможные взаимодействия.

Так, предполагалось, что реакции, в которых принимают участие более трех молекул, физически невозможны [134, 142 – 144] и могут быть представлены только в виде последовательности нескольких взаимодействий.

При изменении степени окисления более вероятны реакции, которые из-

меняют ее на меньшее количество единиц [145].

Реакции между веществами в твердой фазе при отрицательной энергии Гиббса протекают практически необратимо в сторону образования продуктов реакции [146, 147].

В то же время, положительная энергия Гиббса в реакции с участием твердой фазы еще не свидетельствует о невозможности ее протекания [148, 149]. При наличии жидких реагентов, взаимодействующих с продуктами реакции протекание твердофазной реакции как промежуточной становится возможным [150].

При взаимодействии твердой фазы с жидкостью количество структурных единиц твердой фазы взаимодействующих с жидкостью может достигать шести, поскольку они расположены на поверхности в определенном регулярном порядке.

Таким образом, из множества возможных комбинаций между веществами, находящимися в растворе и твердой фазе было отобрано для расчетов только относительно небольшое количество линейно-независимых реакций, позволяющих однозначно рассчитывать термодинамические показатели реакционной смеси и в то же время не противоречащие основам химической кинетики.

Возможность образования оксидов азота

Несмотря на высокую скорость растворения никель-кадмиевых аккумуляторов в растворах азотной кислоты, ее использование имеет одну существенную особенность: при определенных условиях возможно образования оксидов азота [151]. Поэтому основной целью данной стадии теоретических исследований явилось необходимость изучения причин появления оксидов азота, а также обоснования концентраций и температур, при которых это процесс будет отсутствовать.

Совершенно очевидным является тот факт, что единственно возможными восстановителями для появления оксидов азота в результате реакции являются железо, никель и кадмия в металлической форме, поэтому в качестве реакционной системы рассматривались подсистемы металл – вода (отсутствие окислительных свойств кислоты), а также металл – анион кислоты (учет окислительных свойств кислоты). Причем для железа рассматривалась возможность образования как двухвалентных, так и трехвалентных ионов. Реакции с переносом заряда через металл не рассматривались, поскольку скорость таких реакций в

связи с образованием оксидного слоя на поверхности металла намного меньше наблюдаемых скоростей растворения металла в кислотах.

В первую очередь были проведены расчеты термодинамических показателей [131, 145] возможных взаимодействий металлов и соединений азота, которые могут присутствовать в растворе или образовываться при взаимодействии раствора с металлами. При этом возможность взаимодействия рассматривалась не только с точки зрения энергии взаимодействия, но также исходя из структурных и кинетических характеристик реакций (табл. 17).

Как видно из таблицы (17), несмотря на большое количество, формально возможных реакций между реагентами, реально в растворе может протекать лишь ограниченное их количество.

Таблица 17

Термодинамические характеристики основных реакций в системе металл-азотнокислый раствор при концентрации азотной кислоты 1 моль/л и концентрации нитрит-ионов 0.1 моль/л

1	2	$\Delta H_{p,298}$	$\Delta S_{p,298}$	ΔG_p	Ограничения
		Дж	Дж	Дж	
		Моль	Моль·К	моль·К	
3	4	5	6		
1	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2 = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	-180421	-61.4	-166932	
2	$\text{NO}_3^- + \text{Fe} = \text{NO}_2^- + \text{FeO}$	-161540	27.7	-175918	наличие оксидной пленки
3	$\text{NO}_3^- + \text{Cd} = \text{NO}_2^- + \text{CdO}$	-155396	-2.3	-160407	
4	$\text{NO}_3^- + \text{Ni} = \text{NO}_2^- + \text{NiO}$	-136296	1.8	-142573	
5	$\text{NO}_3^- + 2\text{FeO} = \text{NO}_2^- + \text{Fe}_2\text{O}_3$	-190401	-37.9	-184246	
6	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	156751	179.8	101033	более 2-х реагентов
7	$2\text{NO}_3^- + \text{Fe}^{2+} = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{FeO}$	241491	226.4	171161	
8	$2\text{NO}_3^- + \text{Cd}^{2+} = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{CdO}$	257141	233.4	184631	
9	$2\text{NO}_3^- + \text{Ni}^{2+} = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{NiO}$	253061	265.8	170418	
10	$\text{NO}_3^- + \text{H}^+ = \text{HNO}_3$	43429	40.9	0	
11	$2\text{HNO}_3 + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-216539	-0.2	-156088	более 2-х реагентов, оксидная пленка
12	$2\text{HNO}_3 + \text{Fe} = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_2$	-221293	43.1	-174405	
13	$2\text{HNO}_3 + \text{Cd} = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{Cd}(\text{OH})_2$	-208458	25.1	-155930	
14	$2\text{HNO}_3 + \text{Ni} = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{Ni}(\text{OH})_2$	-177294	39.4	-129249	
15	$2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$	49942	156.0	63311	
16	$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ = \text{HNO}_2$	-13424	-0.8	0	
17	$\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$	78725	278.0	13822	

Продолж. табл. 17

1	2	3	4	5	6
18	$2\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	22811	153.4	-13223	более 2-х реагентов
19	$2\text{NO}_2 + \text{Fe}^{2+} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	128530	270.5	55850	
20	$2\text{NO}_2 + \text{Cd}^{2+} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{CdO}$	123201	207.1	70376	
21	$2\text{NO}_2 + \text{Ni}^{2+} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$	119121	239.4	56162	
22	$\text{H}_2 + 2\text{HNO}_2 = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-136430	214.0	-221362	
23	$\text{Fe} + 2\text{HNO}_2 = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NO}$	-141075	257.7	-239683	более 2-х реагентов, оксидная пленка
24	$\text{Cd} + 2\text{HNO}_2 = \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{NO}$	-127703	238.1	-212959	
25	$\text{Ni} + 2\text{HNO}_2 = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{NO}$	-97180	253.7	-194521	
26	$2\text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$	49945	156.0	-13216	
27	$\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NO} + \text{NO}_2$	40450	141.9	-6671	
28	$2\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	63261	295.3	-19894	более 2-х реагентов
29	$2\text{NO}_2 + \text{Fe}^{2+} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	168980	412.4	49179	
30	$2\text{NO}_2 + \text{Cd}^{2+} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{CdO}$	163651	349.0	63704	
31	$2\text{NO}_2 + \text{Ni}^{2+} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$	159571	381.3	49491	
32	$2\text{HNO}_2 = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	90392	297.9	-19887	
33	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-286765	-98.5	-257726	3 фазы: газ -ж.- газ
34	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Fe} = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{FeO}$	-267775	-9.0	-266749	3 фазы: газ-ж.-тв, оксидная пленка
35	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Cd} = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{CdO}$	-261619	-39.2	-251166	
36	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Ni} = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{NiO}$	-242391	-35.0	-233237	
37	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-210504	-51.2	-192661	3 фазы: газ -ж.- газ
38	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{Fe} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	-191511	38.3	-201684	3 фазы: газ-ж.-тв, оксидная пленка
39	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{Cd} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{CdO}$	-187420	-6.0	-183751	
40	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{Ni} = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$	-166130	12.3	-168172	
41	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	-186372	58.0	-208146	3 фазы: газ -ж.- газ
42	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 2\text{NO} + \text{FeO}$	-167379	147.5	-217170	3 фазы: газ-ж.-тв, оксидная пленка
43	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Cd} = 2\text{NO} + \text{CdO}$	-161226	117.4	-201587	
44	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Ni} = 2\text{NO} + \text{NiO}$	-141999	121.6	-183657	
45	$2\text{NO} + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-382980	-257.6	-298756	3 фазы: газ -ж.- газ
46	$2\text{NO} + \text{Fe} = \text{N}_2\text{O} + \text{FeO}$	-363991	-168.1	-307781	3 фазы: газ-ж.-тв, оксидная пленка
47	$2\text{NO} + \text{Cd} = \text{N}_2\text{O} + \text{CdO}$	-357834	-198.2	-292197	
48	$2\text{NO} + \text{Ni} = \text{N}_2\text{O} + \text{NiO}$	-338606	-194.0	-274267	
49	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-366194	-83.4	-340102	3 фазы: газ -ж.- газ
50	$\text{N}_2\text{O} + \text{Fe} = \text{N}_2 + \text{FeO}$	-347201	6.1	-349125	3 фазы: газ-ж.-тв, оксидная пленка
51	$\text{N}_2\text{O} + \text{Cd} = \text{N}_2 + \text{CdO}$	-341044	-24.0	-333541	
52	$\text{N}_2\text{O} + \text{Ni} = \text{N}_2 + \text{NiO}$	-321816	-19.8	-315612	
53	$2\text{HNO}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1.5\text{O}_2$	-32756	347.2	-133586	

Так, практически неосуществимыми можно считать реакции в газовой фазе между водородом и оксидами азота. Поскольку, во-первых, в гомогенной среде без катализатора они идут с очень невысокой скоростью, а во-вторых, они образуются на разных участках поверхности, и, следовательно, разделены между собой прослойкой жидкости, образуя трехфазную систему газ-жидкость-

газ, что также препятствует химическому взаимодействию между реагентами.

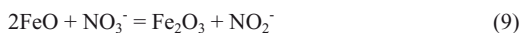
Аналогично, маловероятными являются реакции между металлом и оксидами азота, поскольку, доступ газа к металлу возможен только через слой жидкости, что также приводит к возникновению трехфазной системы твердая фаза – жидкость – газ.

Несмотря на очень низкую энергию Гиббса для реакций нитрат-ионов с металлами, данные реакции также можно считать маловероятными, поскольку при их протекании на поверхности металла будут образовываться оксиды, которые препятствуют дальнейшему протеканию этих реакций.

Наконец, взаимодействие между более чем двумя ионами или молекулами в жидкости также можно считать маловероятным.

Таким образом, реальный химизм процесса образования оксидов азота может быть описан относительно небольшим количеством химических взаимодействий.

При высокой концентрации кислоты, когда скорость растворения оксида на поверхности значительно выше скорости его образования, возможно образование нитрит-иона и соединений трехвалентного оксида железа [152, 153]



Однако снижение концентрации ионов водорода должно приводить к образованию на поверхности оксидной пленки и к практически полному прекращению протекания данных реакций.

В то же время выделение водорода за счет взаимодействия воды с металлом будет продолжаться, что может приводить к взаимодействию водорода с нитрат-ионом и образованием нитрит-иона. При этом, данная реакция может проходить как на межфазной границе газ-жидкость, так и при взаимодействии нитрат-иона с растворенным водородом



Находящиеся в равновесии с ионами молекулы азотной и азотистой кислот также могут реагировать между собой образуя оксиды азота и элементарный азот



Протекание последней реакции термодинамически возможно даже для очень малых концентраций растворенного водорода и азотистой кислоты, поэтому ее можно считать основной. Однако при повышении концентрации азотистой кислоты становятся возможными и другие реакции.

При этом, поскольку оксид азота (III) является термодинамически неустойчивым, реакция (17) является наиболее термодинамически вероятной с образованием более устойчивого оксида азота (IV)



А поскольку концентрация как азотной, так и азотистой кислот определяются равновесием их ионных форм, то проведенные термодинамические расчеты позволяют установить минимальные концентрации азотной кислоты и нитрит-иона при которых начнется выделение оксидов азота (табл. 18).

Таблица 18

Значения концентраций соединений азота в растворе, при которых наблюдается выделение оксидов азота в зависимости от pH и температуры

Т, К	pH	lg[HNO ₂]	lg[NO ₂]	lg[HNO ₃]	lg[NO ₃]
303	-1.00	-0.22	-3.49	-3.35	1.00
	-0.50	-0.22	-2.99	-4.35	0.50
	0.00	-0.22	-2.49	-5.35	0.00
	1.00	-0.22	-1.49	-7.35	-1.00
363	1.25	-0.22	-1.24	-7.85	-1.25
	-1.00	-1.51	-4.39	-2.11	1.00
	-0.50	-1.51	-3.89	-3.11	0.50
	0.00	-1.51	-3.39	-4.11	0.00
	1.00	-1.51	-2.39	-6.11	-1.00
	1.69	-1.51	-1.70	-7.49	-1.69

Повышение pH среды (уменьшение концентрации кислоты) делает азотистую кислоту более стабильной, в результате чего концентрация

нитрит-иона, при которой еще не наблюдается выделение оксидов азота, увеличивается. При этом существует минимальное значение pH, при котором выделение оксидов азота становится вообще невозможным, поскольку количества кислоты становится недостаточным для образования нитрит-ионов даже при полном восстановлении нитрат-ионов.

А поскольку образование нитрит-ионов возможно только из азотной кислоты, то можно рассчитать количество кислоты (в %), которое должно быть восстановлено для начала выделения оксидов азота (табл. 19).

Таким образом, проведенные термодинамические расчеты показывают, что выделение оксидов азота должно наступать при высоких концентрациях иона водорода в растворе, высоких концентрациях нитрат-иона и высоких температурах.

Таблица 19

Концентрация азотной кислоты, необходимой для появления оксидов азота над раствором при различных значениях pH раствора и температурах

T, K	pH	lg[HNO ₂]	lg[NO ₂ ⁻]	lg[HNO ₃]	lg[NO ₃ ⁻]	%масс.
303	-1.00	-0.21	-3.48	-3.35	1.00	0.0033
	-0.50	-0.21	-2.98	-4.35	0.50	0.033
	0.00	-0.21	-2.48	-5.35	0.00	0.33
	0.50	-0.21	-1.98	-6.36	-0.51	3.3
	0.70	-0.21	-1.78	-6.79	-0.74	8.25
	0.85	-0.21	-1.63	-7.13	-0.93	16.5
	1.00	-0.21	-1.48	-7.52	-1.17	33
	1.15	-0.21	-1.33	-8.12	-1.62	66
363	1.24	-0.21	-1.24	-9.83	-3.24	99
	-1.00	-1.50	-4.39	-2.11	1.00	0.00041
	-0.50	-1.50	-3.89	-3.11	0.50	0.0041
	0.00	-1.50	-3.39	-4.11	0.00	0.041
	1.00	-1.50	-2.39	-6.13	-1.02	4.1
	1.20	-1.50	-2.19	-6.56	-1.25	10.25
	1.35	-1.50	-2.04	-6.91	-1.45	20.5
	1.50	-1.50	-1.89	-7.34	-1.73	41
	1.65	-1.50	-1.74	-8.16	-2.39	82
	1.69	-1.50	-1.69	-9.49	-3.69	99

Учитывая, что оксиды азота появляются уже на первых секундах от начала реакции при общей продолжительности реакции около 1 часа, и предполагая, что при этом на образование нитрит-иона расходуется вся азотная кислота,

можно допустить, что образование оксидов азота происходит при наличии в растворе от 0.01 до 0.1 % нитрит иона по отношению к начальному количеству нитрат ионов. В результате таких допущений, возможно дать термодинамическую оценку области концентраций и температур, при которых будет происходить выделение оксидов азота при растворении металлов в азотной кислоте (рис. 12).

Таким образом, рассмотренные схемы взаимодействий между компонентами азотно-кислых растворов указывают на то, что образование оксидов азота не может рассматриваться в качестве основного механизма растворения металлов в азотной кислоте. Основной причиной образования оксидов азота является образование нитрит-иона, который может образовываться только при высоких концентрациях ионов водорода и выделении свободного водорода.

Уменьшение концентрации любого из этих реагентов будет снижать количество образующихся оксидов азота, а увеличение температуры повышает вероятность образования оксидов азота за счет снижения концентрации нитрит-ионов, при которой происходит выделение газообразных оксидов.

Поэтому снижение концентраций кислоты до значений менее 1 моль/л и температуры до значений менее 343 К должно приводить к практически полному прекращению выделения оксидов азота, однако не должно приводить к прекращению реакции взаимодействия металлов с раствором кислоты.

Взаимодействие металлов с кислотой

Поскольку, как было показано ранее, основным механизмом растворения металлов в кислоте является восстановление ионов водорода до элементарного водорода, а не восстановление азота нитрат-иона, то второй по важности задачей является расчет рабочих диапазонов концентраций реагентов, при которых

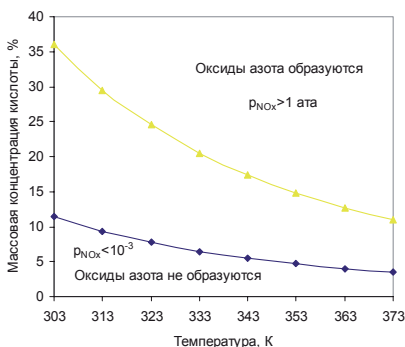


Рис. 12. Области возможного образования оксидов азота по термодинамическим данным.

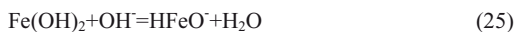
растворение металлов еще может протекать, а также ионных форм, в которых при этом могут существовать железо, кадмий и никель. Особенно важны теоретические расчеты становятся при уменьшении концентрации кислоты, когда становится возможным гидролиз солей с образованием нерастворимых оксидов и гидроксидов [155].

Поскольку согласно законам термодинамики поведение каждой из реакционных систем зависит только от концентраций компонентов, участвующих в реакции, то общая система из трех элементов (железо, кадмий и никель) была разделена на более простые подсистемы [155].

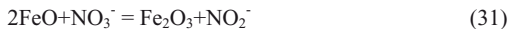
Наиболее сложным является подсистема железо-кислота, поскольку в отличие от никеля и кадмия, железо может существовать не только в двухвалентном, но также и в трехвалентном состоянии.

Анализ возможных взаимодействий с точки зрения стереометрии и стехиометрии показал, что для железа дополнительно необходимо учитывать реакции с участием твердых оксида и гидроксида железа, приводящие к образованию трехвалентного оксида, и двух гидроксидных форм.

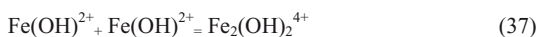
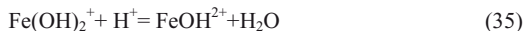
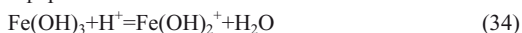
Таким образом, для двухвалентного железа система будет иметь вид



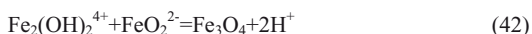
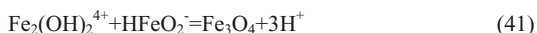
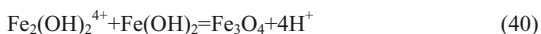
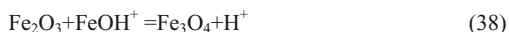
Для трехвалентного железа возможно также образование еще по крайней мере трех твердых веществ:



и четырех катионных форм:



Кроме того, в расчетах принималось во внимание возможность взаимодействия соединений двухвалентного и трехвалентного железа с образованием смешанного оксида Fe_3O_4 :



Такая система химических уравнений позволила провести расчеты, которые установили, что преобладающей ионной формой существования двухвалентного железа в кислом растворе является Fe^{2+} , однако при значениях pH более 4.5 доля FeOH^+ превышает 10 %, а при pH=6 становится преобладающей (табл. 20, 21). Для трехвалентного железа практически для всех значений pH наличие простого трехвалентного иона железа является менее вероятным по сравнению с кислородными ионными формами.

Этот факт является достаточно важным с точки зрения технологии, поскольку указывает на то, что при полном расходовании кислоты, следует ожидать почти в 1.5-2 раза меньшего расхода кислоты по сравнению с традиционно принятым.

Таблица 20

Концентрация ионных форм железа в зависимости от pH для 303 К

pH	Fe^{2+}	FeOH^+	HFeO_2^-	FeO_2^{2-}	Fe^{3+}	FeOH^{2+}	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	Fe(OH)_2^+
0	1.0	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-49}$	$2.0 \cdot 10^{-63}$	1.0	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$7.9 \cdot 10^{-23}$
1	1.0	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-46}$	$2.0 \cdot 10^{-59}$	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$8.9 \cdot 10^{-2}$	$3.5 \cdot 10^{-22}$
2	1.0	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-43}$	$2.0 \cdot 10^{-55}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-23}$
3	1.0	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-40}$	$2.0 \cdot 10^{-51}$	$4.5 \cdot 10^{-8}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$8.9 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-24}$
4	1.0	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-37}$	$2.0 \cdot 10^{-47}$	$4.5 \cdot 10^{-11}$	$4.5 \cdot 10^{-9}$	$8.9 \cdot 10^{-8}$	$3.5 \cdot 10^{-25}$
5	1.0	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-31}$	$2.0 \cdot 10^{-39}$	$4.5 \cdot 10^{-17}$	$4.5 \cdot 10^{-13}$	$8.9 \cdot 10^{-12}$	$3.5 \cdot 10^{-27}$
6	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-30}$	$2.2 \cdot 10^{-37}$	$4.5 \cdot 10^{-20}$	$4.5 \cdot 10^{-15}$	$8.9 \cdot 10^{-14}$	$3.5 \cdot 10^{-28}$

Анализ термодинамических показателей полученной системы химических уравнений показал, что образование оксида железа на поверхности металлического железа возможно при любых температурах и концентрациях двухвалентного железа в растворе.

Таблица 21

Концентрация ионных форм железа в зависимости от pH для 363 К

pH	Fe ²⁺	FeOH ⁺	HFeO ₂ ⁻	FeO ₂ ²⁻	Fe ³⁺	FeOH ²⁺	Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	Fe(OH) ₂ ⁺
0	1.0	6.0·10 ⁻⁶	1.5·10 ⁻⁴¹	2.7·10 ⁻⁵³	5.0·10 ⁻¹	6.9·10 ⁻²	1.3·10 ⁻¹	3.5·10 ⁻¹⁸
1	1.0	6.0·10 ⁻⁵	1.5·10 ⁻³⁸	2.7·10 ⁻⁴⁹	5.6·10 ⁻⁴	7.8·10 ⁻⁴	1.5·10 ⁻³	3.9·10 ⁻¹⁹
2	1.0	6.0·10 ⁻⁴	1.5·10 ⁻³⁵	2.7·10 ⁻⁴⁵	5.6·10 ⁻⁷	7.8·10 ⁻⁶	1.5·10 ⁻⁵	3.9·10 ⁻²⁰
3	1.0	6.0·10 ⁻³	1.5·10 ⁻³²	2.7·10 ⁻⁴¹	5.6·10 ⁻¹⁰	7.8·10 ⁻⁸	1.5·10 ⁻⁷	3.9·10 ⁻²¹
4	1.0	6.0·10 ⁻²	1.5·10 ⁻²⁹	2.7·10 ⁻³⁷	5.6·10 ⁻¹³	7.8·10 ⁻¹⁰	1.5·10 ⁻⁹	3.9·10 ⁻²²
5	1.2·10 ⁻¹	7.2·10 ⁻²	1.8·10 ⁻²⁷	3.3·10 ⁻³⁴	5.6·10 ⁻¹⁶	7.8·10 ⁻¹²	1.5·10 ⁻¹¹	3.9·10 ⁻²³
6	1.2·10 ⁻³	7.2·10 ⁻³	1.8·10 ⁻²⁶	3.3·10 ⁻³²	5.6·10 ⁻¹⁹	7.8·10 ⁻¹⁴	1.5·10 ⁻¹³	3.9·10 ⁻²⁴

Проведенный термодинамический расчет данной системы [152] (табл. 22, 23) также показал, что растворение гидроксида железа в растворе с концентрацией 1 моль/л ионов двухвалентного железа перестает быть термодинамически возможным при pH=5.2 (для температуры 303К) и pH=4 (для температуры 363 К). Однако при этом продолжает быть возможным растворение оксида железа (II), в результате чего на поверхности металла может образовываться слой гидроксида.

При pH=6 (T=303 К) и pH=4.5 (T=363 К) перестает быть возможным растворение оксида, в результате чего на поверхности металла становится возможным образование не только гидроксида, но и оксида двухвалентного железа. Поэтому данные условия можно считать условиями полного прекращения процесса растворения железа в азотно-кислом растворе.

Следует также отметить, что согласно термодинамическим расчетам наличие оксида железа (II) должно неизбежно приводить к его окислению водой до оксида железа (III). При этом, образование гидратированного оксида и гидроксида трехвалентного железа термодинамически маловероятно. Однако термодинамическая возможность его растворения приводит к смещению равновесия в сторону его образования, поскольку последующее его растворение делает возможным окисление новых порций двухвалентного оксида железа. Таким образом, термодинамическими расчетами определено существование граничной концентрации ионов трехвалентного железа, при которой процесс растворения

практически прекращается за счет образования нерастворимой пленки Fe_2O_3 .

Таблица 22

Термодинамические показатели для системы железо-азотная кислота в растворе для 363 К и концентрации $\text{Fe}^{2+}=1$ моль/л

Условия	pH	0	0.6	3.85	5.2	6.03	
	$\lg[\text{Fe}^{3+}]$	0	0	-9.9	-13.95	-19.35	
Реакции	$\Delta H_{p,298}$	$\Delta S_{p,298}$	$\Delta G_{p,T}$				
	Дж	Дж	Дж				
	моль	Моль·К	моль				
$\text{Fe}+\text{H}_2\text{O}=\text{FeO}+\text{H}_2$	18990	89.5	-8129	-8129	-8129	-8129	-8129
$\text{FeO}+\text{H}_2\text{O}=\text{Fe}(\text{OH})_2$	-23637	-45.8	-9756	-9756	-9756	-9756	-9756
$\text{FeO}+\text{H}^+=\text{FeOH}^+$	-56974	-83.1	-70076	-63115	-25412	-9750	0
$\text{FeO}+\text{OH}^-=\text{HFeO}_2^-$	120140	-39.2	-70076	-63115	-25412	-9750	0
$\text{Fe}(\text{OH})_2+\text{H}^+=\text{FeOH}^++\text{H}_2\text{O}$	-33472	-37.6	-60377	-53417	-15713	0	9577
$\text{Fe}(\text{OH})_2+\text{OH}^-=\text{HFeO}_2^-+\text{H}_2\text{O}$	143726	6.6	-60377	-53417	-15713	0	9577
$\text{FeOH}^++\text{H}^+=\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}$	-48783	-34.1	0	0	0	0	0
$\text{HFeO}_2^-+\text{OH}^-=\text{FeO}_2^{2-}+\text{H}_2\text{O}$	35032	109.0	0	0	0	0	0
$\text{FeOH}^++\text{OH}^-=\text{HFeO}_2^-+\text{H}^+$	177199	44	0	0	0	0	0
$2\text{FeO}+\text{H}_2\text{O}=\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{H}_2$	-10022	24	-34564	-34564	-34564	-34564	-34564
$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}=\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	-6845	-41	5439	5439	5439	5439	5439
$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+2\text{H}_2\text{O}=2\text{Fe}(\text{OH})_3$	19280	-67	39492	39492	39492	39492	39492
$\text{FeOH}^{2+}+\text{H}^+=\text{Fe}^{3+}+\text{H}_2\text{O}$	-40286	-94	0	0	0	0	0
$\text{Fe}(\text{OH})_2^++\text{H}^+=\text{FeOH}^{2+}+\text{H}_2\text{O}$	-133043	-54	0	0	0	0	0
$2\text{Fe}(\text{OH})_2^+=\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	-35736	-93	0	0	0	0	0
$\text{Fe}(\text{OH})_3+\text{H}^+=\text{Fe}(\text{OH})_2^++\text{H}_2\text{O}$	106759	-39	-9541	900	0	0	0
$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeOH}^+=\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{H}^+$	31210	82	44768	37808	0	-15557	-25186
$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{HFeO}_2^-=\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{OH}^-$	-146214	37	44768	37808	0	-15557	-25186
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}+\text{Fe}(\text{OH})_2^+=\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}^+$	73547	431	-52890	-70291	-107125	-122786	-132357
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}+\text{HFeO}_2^-=\text{Fe}_3\text{O}_4+3\text{H}^+$	-117237	533	7205	-17157	-91694	-123017	-142217
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}+\text{FeO}_2^{2-}=\text{Fe}_3\text{O}_4+2\text{H}^+$	-199337	533	7205	-17157	-91694	-123017	-142217
$\text{NO}_3^-+\text{Fe}=\text{NO}_2+\text{FeO}$	-161540	28	-285935	-285935	-285935	-285935	-285935
$\text{NO}_3^-+2\text{FeO}=\text{NO}_2^-+\text{Fe}_2\text{O}_3$	-190401	-38	-294919	-294919	-294919	-294919	-294919

Наличие в растворе как двухвалентного, так и трехвалентного железа делает также возможным образование смешанного оксида железа. Поэтому на са-

мом деле концентрация ионов железа (III), при которой перестает образовываться твердая фаза еще меньше.

Таблица 23

Термодинамические показатели для системы железо-азотная кислота в растворе для 363 К и концентрации $Fe^{2+}=1$ моль/л

Условия	рН		-0.5	0.0	2.73	4.04	4.54
	lg[Fe ³⁺]		0	-3.3	-8.44	-12.38	-13.87
Реакции	$\Delta H_{p,298}$	$\Delta S_{p,298}$	$\Delta G_{p,T}$				
	Дж	Дж	Дж				
	моль	моль·К	моль				
Fe+H ₂ O=FeO+ H ₂	18990	89.5	-13499	-13499	-13499	-13499	-13499
FeO+ H ₂ O=Fe(OH) ₂	-23637	-45.8	-7007	-7007	-7007	-7007	-7007
FeO+H ⁺ =FeOH ⁺	-56974	-83.1	-70030	-63081	-25138	-6932	0
FeO+OH ⁻ =HFeO ₂ ⁻	120140	-39.2	-70030	-63081	-25138	-6932	0
Fe(OH) ₂ +H ⁺ =FeOH ⁺ +H ₂ O	-33472	-37.6	-63064	-56115	-18173	0	6983
Fe(OH) ₂ +OH ⁻ =HFeO ₂ ⁻ +H ₂ O	143726	6.6	-63064	-56115	-18173	0	6983
FeOH ⁺ +H ⁺ =FeO ₂ ²⁺ +H ₂ O	-48783	-34.1	-141	0	0	0	0
HFeO ₂ ⁻ +OH ⁻ =FeO ₂ ²⁻ +H ₂ O	35032	109.0	56	0	0	0	0
FeOH ⁺ +OH ⁻ =HFeO ₂ ⁻ +H ⁺	177199	44	-59	0	0	0	0
2FeO+H ₂ O=Fe ₂ O ₃ +H ₂	-10022	24	-39424	-39424	-39424	-39424	-39424
Fe ₂ O ₃ +H ₂ O=Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	-6845	-41	7871	7871	7871	7871	7871
Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O+2H ₂ O=2Fe(OH) ₃	19280	-67	43494	43494	43494	43494	43494
FeOH ²⁺ +H ⁺ =Fe ³⁺ +H ₂ O	-40286	-94	0	0	0	0	0
Fe(OH) ₂ ⁺ +H ⁺ =FeOH ²⁺ +H ₂ O	-133043	-54	0	0	0	0	0
2Fe(OH) ₂ ⁺ =Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	-35736	-93	0	0	0	0	0
Fe(OH) ₃ +H ⁺ =Fe(OH) ₂ ⁺ +H ₂ O	106759	-39	-8680	-341	0	0	0
Fe ₂ O ₃ +FeOH ⁺ =Fe ₃ O ₄ +H ⁺	31210	82	44813	37863	0	-18286	-25235
Fe ₂ O ₃ +HFeO ₂ ⁻ =Fe ₃ O ₄ +OH ⁻	-146214	37	44813	37863	0	-18286	-25235
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ +Fe(OH) ₂ =Fe ₃ O ₄ +4H ⁺	73547	431	-61388	-76676	-114966	-133173	-140122
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ +HFeO ₂ ⁻ =Fe ₃ O ₄ +3H ⁺	-117237	533	1286	-20951	-97183	-133597	-147495
Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ +FeO ₂ ²⁻ =Fe ₃ O ₄ +2H ⁺	-199337	533	1286	-20951	-97183	-133597	-147495
NO ₃ ⁻ +Fe=NO ₂ ⁻ +FeO	-161540	28	-192432	-192432	-192432	-192432	-192432
NO ₃ ⁻ +2FeO=NO ₂ ⁻ +Fe ₂ O ₃	-190401	-38	-176632	-176632	-176632	-176632	-176632

У кадмия, в отличие от железа, не существует трехвалентных соединений, поэтому система уравнений для описания химизма процесса имеет более простой вид:



Это было учтено при расчете равновесных концентраций для различных ионных форм кадмия в зависимости от концентрации кислоты (табл. 24). При этом, максимальная концентрация для преобладающей формы принималась равной 1 моль/л (насыщенный раствор).

Таблица 24

Концентрации ионных форм кадмия в зависимости от pH и температуры

pH	T=303 K				T=363 K			
	Cd ²⁺	CdOH ⁺	HCdO ₂ ⁻	CdO ₂ ²⁻	Cd ²⁺	CdOH ⁺	HCdO ₂ ⁻	HCdO ₂ ²⁻
0	1.0	5.0·10 ⁻¹⁵	6.3·10 ⁻⁴⁵	4.0·10 ⁻⁵⁶	1.0	7.9·10 ⁻¹⁸	6.3·10 ⁻⁵³	2.0·10 ⁻⁶⁶
1	1.0	5.0·10 ⁻¹⁴	6.3·10 ⁻⁴²	4.0·10 ⁻⁵²	1.0	7.9·10 ⁻¹⁷	6.3·10 ⁻⁵⁰	2.0·10 ⁻⁶²
2	1.0	5.0·10 ⁻¹³	6.3·10 ⁻³⁹	4.0·10 ⁻⁴⁸	1.0	7.9·10 ⁻¹⁶	6.3·10 ⁻⁴⁷	2.0·10 ⁻⁵⁸
3	1.0	5.0·10 ⁻¹²	6.3·10 ⁻³⁶	4.0·10 ⁻⁴⁴	1.0	7.9·10 ⁻¹⁵	6.3·10 ⁻⁴⁴	2.0·10 ⁻⁵⁴
4	1.0	5.0·10 ⁻¹¹	6.3·10 ⁻³³	4.0·10 ⁻⁴⁰	1.0	7.9·10 ⁻¹⁴	6.3·10 ⁻⁴¹	2.0·10 ⁻⁵⁰
5	1.0	5.0·10 ⁻¹⁰	6.3·10 ⁻³⁰	4.0·10 ⁻³⁶	1.0	7.9·10 ⁻¹³	6.3·10 ⁻³⁸	2.0·10 ⁻⁴⁶
6	4.0·10 ⁻¹	2.0·10 ⁻⁹	2.5·10 ⁻²⁷	4.0·10 ⁻³³	1.0	7.9·10 ⁻¹²	6.3·10 ⁻³⁵	2.0·10 ⁻⁴²
7	2.5·10 ⁻³	1.3·10 ⁻¹⁰	1.6·10 ⁻²⁶	1.6·10 ⁻³²	1.0	7.9·10 ⁻¹¹	6.3·10 ⁻³²	2.0·10 ⁻³⁸

Согласно термодинамическим расчетам резкое падение растворимости соединений кадмия начинается при pH около 6, при этом он находится в основном в виде двухзарядного катиона. Концентрация остальных ионных форм в кислой среде – пренебрежительно мала.

При значении pH 5.8-7.3 (для температуры 363 и 303 K, соответственно) становится невозможным переход металла в раствор, а на поверхности металла будет образовываться слой гидроксида (табл.25), поэтому данные значения pH можно считать минимальной концентрацией кислоты, приводящей к растворению металла.

Наиболее простой является реакционная система с участием

металлического никеля, поскольку он имеет всего три устойчивых ионных формы в растворе.

Так, подсистема вода-никель (любая из кислот) описывается следующими реакциями



при этом нет стехиометрических ограничений и на протекание реакций между гидроксидом никеля и гидроксил-ионом и водой,



которые для расчета термодинамических показателей являются избыточными, однако могут дать дополнительную информацию относительно механизма процесса растворения металла.

Таблица 25

Термодинамические показатели для системы кадмий-азотная кислота при равновесии между ионными формами никеля в растворе

Реакции	$\Delta H_{p,298}$	$\Delta S_{p,298}$	$\Delta G_{p,T}$, Дж/моль			
	Дж моль	Дж моль·К	T=363K		T=303K	
			pH=0	pH=5.8	pH=0	pH=7.3
$\text{Cd} + \text{H}_2\text{O} = \text{CdO} + \text{H}_2$	25149	59.4	3590	3590	7153	7153
$\text{CdO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cd}(\text{OH})_2$	-16971	-33.9	-4671	-4671	-6704	-6704
$\text{CdO} + \text{H}^+ = \text{CdOH}^+$	-3723	-61.5	-80786	0	-84372	0
$\text{CdO} + \text{OH}^- = \text{HcdO}_2^-$	128245	-33.4	-80786	0	-84372	0
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ = \text{CdOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	13257	-27.6	-76928	4671	-77576	6704
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{HcdO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	145225	0.5	-75928	4671	-77576	6704
$\text{CdOH}^+ + \text{H}^+ = \text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	-96639	7.9	0	0	0	0
$\text{HcdO}_2^- + \text{OH}^- = \text{CdO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	31614	109.0	0	0	0	0
$\text{NO}_3^- + \text{Cd} = \text{NO}_2^- + \text{CdO}$	-155396	-2.3	-293560	-293560	-270723	-270723

Таким образом, предложенная система уравнений позволила рассчитать равновесные концентрации ионных форм никеля в зависимости от pH и температуры (табл. 26).

Таблица 26

Концентрации ионных форм никеля в зависимости от pH и температуры

pH	T=303 K			T=363 K		
	Ni ²⁺	NiOH ⁺	HNiO ₂ ⁻	Ni ²⁺	NiOH ⁺	HNiO ₂ ⁻
0	1.00	3.4·10 ⁻¹⁰	8.3·10 ⁻³¹	1.0	9.8·10 ⁻⁹	3.9·10 ⁻²⁵
1	1.00	3.4·10 ⁻⁹	8.3·10 ⁻²⁸	1.0	9.8·10 ⁻⁸	3.9·10 ⁻²²
2	1.00	3.4·10 ⁻⁸	8.3·10 ⁻²⁵	1.0	9.8·10 ⁻⁷	3.9·10 ⁻¹⁹
3	1.00	3.4·10 ⁻⁷	8.3·10 ⁻²²	1.0	9.8·10 ⁻⁶	3.9·10 ⁻¹⁶
4	1.00	3.4·10 ⁻⁶	8.3·10 ⁻¹⁹	1.0	9.8·10 ⁻⁵	3.9·10 ⁻¹³
5	1.00	3.4·10 ⁻⁵	8.3·10 ⁻¹⁶	2.34·10 ⁻¹	2.3·10 ⁻⁴	9.1·10 ⁻¹¹
6	1.00	3.4·10 ⁻⁴	8.3·10 ⁻¹³	2.29·10 ⁻³	2.2·10 ⁻⁵	8.9·10 ⁻¹⁰
7	1.3·10 ⁻²	4.3·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻¹¹	2.29·10 ⁻⁵	2.2·10 ⁻⁶	8.9·10 ⁻⁹

Из таблицы видно, что при высоких температурах равновесная концентрация ионов NiOH⁺ приближается к концентрации ионов Ni²⁺, что указывает на возможность более полного расходования кислоты при растворении металла, а также на возможность растворения металла при концентрациях кислоты меньших, чем следует из традиционного уравнения



Добавление в систему нитрат-иона радикально не изменяет химизм процесса, поскольку единственно возможное в данной системе взаимодействие



термодинамически вероятно для любых температур и pH среды, однако возможно только при постоянном отводе из зоны реакции образовавшегося на поверхности металла слоя оксида (табл. 27). Поэтому роль этой реакции становится значительной только при увеличении кислотности среды и интенсивном перемешивании раствора.

Анализ энергии Гиббса реакций также показал, что процесс растворения протекает в основном через стадию образования гидроксида на поверхности металла, и практически полностью прекращается при pH раствора около 5 (для температуры 363 K). При этом, суммарная равновесная концентрация ионов никеля при повышенных температурах в среде близкой к нейтральной меньше чем при низких температурах.

Таким образом, проведенные теоретические исследования процесса взаимодействия металлов с азотной кислотой указывают на то, что основным процессом, приводящим к растворению металла, является взаимодействие его с водой, а роль кислоты заключается в удалении оксидной пленки с поверхности

металла.

Перевод металлов в ионную форму непосредственно с участием нитрат-иона теоретически невозможен, а образование оксидов азота возможно лишь при участии ионов водорода, гидроксила или атомарного водорода. Участие нитрат-иона в процессе растворения будет в обязательном порядке приводить к образованию оксидных соединений переходных металлов, и лишь затем к последующему их переходу в ионное состояние, что делает этот процесс с кинетической точки зрения менее вероятным по сравнению с процессом непосредственного взаимодействия металла с ионом водорода.

Таблица 27

Термодинамические показатели для системы никель-азотная кислота при равновесии между ионными формами никеля в растворе

Реакции	$\Delta H_{p,298}$	$\Delta S_{p,298}$	$\Delta G_{p,T}$, Дж/моль			
	Дж	Дж	T=363K		T=303K	
	моль	моль·К	pH=0	pH=4.94	pH=0	pH=6.24
1	2	3	4	5	6	7
$Ni+H_2O=NiO+H_2$	44097	63.1	21207	21207	24990	24990
$NiO+H_2O=Ni(OH)_2$	-5118	-23.8	-43877	24781	-45255	27136
$NiO+H^+=NiOH^+$	-44961	-97.9	3525	3525	2097	2097
$NiO+OH^-=HNiO_2^-$	53467	96.7	-65092	3565	-70257	2134
$Ni(OH)_2+H^+=NiOH^++H_2O$	-39852	-74.1	-65092	3565	-70257	2134
$Ni(OH)_2+OH^-=HNiO_2^-+H_2O$	58613	120.6	-68627	0	-72363	0
$NiOH^++H^+=Ni^{2+}+H_2O$	-51415	11.7	-68627	0	-72363	0
$NO_3^-+Ni=NO_2^-+NiO$	-136296	1.8	-275928	-275928	-252849	-252849

В результате, образование оксидов азота становится возможным исключительно при высоких концентрациях азотной кислоты и является побочным процессом, а не основным, как предполагалось ранее, проявляющимся при высоких концентрациях ионов металлов и высокой концентрации кислоты и, именно поэтому, существуют такие условия проведения процесса перевода металлов в растворимое состояния, при которых количество оксидов азота, а значит и расход основного реагента – азотной кислоты, будет минимальным. Проведенные расчеты позволяют оценить максимальные концентрации и температуры, которые приводят к образованию оксидов азота, а также минимальные концентрации кислоты, которые позволяют растворять сырье.

Результаты расчетов также указывают на то, что при совместном растворении всех трех металлов полное растворение никеля и кадмия будет приво-

дить к образованию оксидов и гидроксидов железа, а полное растворение соединений кадмия – к образованию оксида и гидроксида никеля. Последний факт может быть использован для предварительного отделения соединений железа от соединений никеля с кадмием еще на стадии растворения, а также должен быть учтен при разработке стадии полного растворения сырья.

Теоретические основы осаждения железа, кадмия и никеля

Селективное осаждение каждого из металлов является важнейшей стадией технологии, поскольку именно этот процесс определяет качество получаемого продукта, а также полноту переработки исходного сырья.

Принципиальным отличием данного процесса от рассмотренного выше процесса взаимодействия металлов с кислотой является наличие в растворе карбонат- и бикарбонат- ионов. При этом, несмотря на добавление в раствор карбоната натрия, в растворе находится не только карбонат-ион, но также и бикарбонат-ион, количество которого определяется концентрацией ионов водорода в растворе и практически во всем диапазоне концентраций и температур содержание его на 1-3 порядка выше содержания карбонат иона.

Следующей особенностью, данного процесса является нестойкость бикарбонат-иона. Превышение суммарной концентрации карбонат- и бикарбонат-ионов определенной величины приводит к разложению бикарбонат-иона с выделением углекислого газа. Эта концентрация зависит от pH раствора – при его снижении минимальная концентрация карбонат- и бикарбонат- ионов снижается.

Поэтому в дальнейшем при термодинамических расчетах в качестве максимальной концентрации карбоната натрия принималась максимальная суммарная концентрация карбонат- и бикарбонат-ионов в растворе, при которой термодинамически невозможно выделение углекислого газа, а соотношение между концентрациями карбонат- и бикарбонат-ионов принималось равновесным для данного значения pH раствора.

Поскольку образование карбонатов протекает не одномоментно, а в результате нейтрализации кислых растворов, в которых карбонаты являются менее устойчивыми, чем гидроксиды и оксиды, термодинамические показатели рассчитывались в интервале pH от 1 до 9.

Как и взаимодействие с кислой средой, наиболее сложным является процесс осаждения соединений железа, обладающего переменной валентностью и

широким спектром кислородсодержащих ионов.

Как было показано выше, при растворении железа термодинамически возможно образование как двухвалентного, так и трехвалентного железа, что подтверждается на практике. Поэтому при снижении концентрации ионов водорода возможно образование кислородных соединений железа обоих валентностей, а также смешанного оксида.

Таблица 28

Термодинамические характеристики реакций для начальных условий и при начале осаждения карбоната железа

Реакции	$\Delta H_{p,298}$		$\Delta S_{p,298}$		$\Delta G_{p,T}$, Дж/моль			
	Дж	Дж	Т=303К		Т=363К			
	моль	моль·К	pH=0	pH=1.94	pH=0	pH=1.88		
$FeO + H_2O = Fe(OH)_2$	-23637	-45.8	-9756	-9756	-7007	-7007		
$FeO + H^+ = FeOH^+$	-56974	-83.1	-58475	-47570	-49182	-36952		
$FeO + OH^- = HFeO_2^-$	120140	-39.2	-58475	-47349	-49182	-37027		
$Fe(OH)_2 + H^+ = FeOH^+ + H_2O$	-33472	-37.6	-48776	-37871	-42217	-29986		
$Fe(OH)_2 + OH^- = HFeO_2^- + H_2O$	143726	6.6	-48776	-37622	-42217	-30045		
$FeOH^+ + H^- = Fe^{2+} + H_2O$	-48783	-34.1	0	0	0	0		
$HFeO_2^- + OH^- = FeO_2^{2-} + H_2O$	35032	109.0	0	0	0	0		
$FeOH^+ + OH^- = HFeO_2^- + H^+$	177199	44.1	0	0	0	0		
$FeOH^{2+} + H^- = Fe^{3+} + H_2O$	-40286	-94.3	0	0	0	0		
$Fe(OH)_2^+ + H^- = FeOH^{2+} + H_2O$	-133043	-54.4	0	0	0	0		
$2Fe(OH)_2^+ = Fe_2(OH)_2^{4+}$	-35736	-93.0	0	0	0	0		
$Fe(OH)_3^+ + H^- = Fe(OH)_2^+ + H_2O$	106759	-39.2	7860	-84832	22591	-102910		
$Fe_2O_3 + FeOH^+ = Fe_3O_4 + H^+$	31210	81.6	33167	22262	23965	11735		
$Fe_2O_3 + HFeO_2^- = Fe_3O_4 + OH^-$	-146214	36.7	33167	22262	23965	11735		
$Fe_2(OH)_2^{4+} + Fe(OH)_2 = Fe_3O_4 + 4H^+$	73547	430.7	-81893	0	-113506	0		
$Fe_2(OH)_2^{4+} + HFeO_2^- = Fe_3O_4 + 3H^+$	-117237	533.1	-33364	37519	-71217	29824		
$Fe_2(OH)_2^{4+} + FeO_2^{2-} = Fe_3O_4 + 2H^+$	-199337	533.1	-33364	37519	-71217	29824		
$FeO + HCO_3^- = FeCO_3 + OH^-$	-36500	-76.7	-47678	-47678	-37062	-37062		
$Fe(OH)_2 + HCO_3^- = FeCO_3 + OH^- + H_2O$	-12862	-30.9	-37923	-37923	-30055	-30055		
$Fe^{2+} + HCO_3^- = FeCO_3 + H^+$	22256	149.6	10973	0	12262	0		
$FeOH^+ + HCO_3^- = FeCO_3 + H_2O$	-26528	115.6	10973	0	12262	0		
$HFeO_2^- + HCO_3^- = FeCO_3 + 2OH^-$	-156589	-37.5	10973	0	12262	0		
$Fe(OH)_2 + CO_3^{2-} = FeCO_3 + 2OH^-$	34943	59.5	-37923	-37923	-30055	-30055		
$Fe^{2+} + CO_3^{2-} = FeCO_3$	23059	349.2	10973	0	12262	0		
$FeOH^+ + CO_3^{2-} = FeCO_3 + OH^-$	21277	205.9	10973	0	12262	0		
$HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O$	17822	209.5	0	0	0	0		
$H^+ + CO_3^{2-} = HCO_3^-$	804	199.5	0	0	0	0		
$H^+ + OH^- = H_2O$	-47001	109.2	0	0	0	0		

Как было показано выше, при отсутствии карбонат- и бикарбонат-ионов,

полное прекращение растворения всех форм железа наступает при pH=4.5, а начало образования смешанного оксида при pH=2.5. При добавлении карбонат- и гидрокарбонат-ионов появляется возможность образования карбоната железа (II). Образование карбоната трехвалентного железа на практике не зафиксировано, поэтому оно может не рассматриваться.

Таким образом, для расчета равновесия системы, содержащей карбонаты достаточно добавить всего одно уравнение, определяющее равновесие между карбонат- и гидрокарбонат-ионом.



Результаты термодинамических расчетов показывают, что образование карбоната железа происходит уже при pH=1.88÷1.94, что намного раньше образования оксида и гидроксида двухвалентного железа (табл. 28).

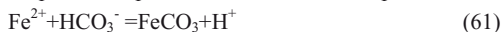
Следует отметить, что вследствие образования карбоната железа, равновесная концентрация всех ионных форм железа в растворе падает гораздо быстрее чем при простой нейтрализации раствора и уже при pH=4 раствор можно считать не содержащим ионов железа (табл. 29).

Таблица 29

Изменение равновесных концентраций ионных форм железа в зависимости от pH раствора при наличии в растворе карбонат- и бикарбонат- ионов

pH	Fe ²⁺	FeOH ⁺	HFeO ₂ ⁻	FeO ₂ ²⁻	Fe ³⁺	FeOH ²⁺	Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	Fe(OH) ₂ ⁺
1	1.0	2.5·10 ⁻⁶	2.5·10 ⁻⁴⁶	1.9·10 ⁻⁵⁹	7.6·10 ⁻¹⁵	7.6·10 ⁻¹⁶	1.5·10 ⁻¹⁴	6.0·10 ⁻³⁵
2	7.8·10 ⁻¹	1.9·10 ⁻⁵	1.9·10 ⁻⁴³	1.5·10 ⁻⁵⁵	7.1·10 ⁻²⁰	7.1·10 ⁻²⁰	1.4·10 ⁻¹⁸	5.6·10 ⁻³⁸
3	7.9·10 ⁻³	2.0·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁴²	1.5·10 ⁻⁵³	7.6·10 ⁻²⁵	7.6·10 ⁻²⁴	1.5·10 ⁻²²	6.0·10 ⁻⁴¹
4	7.8·10 ⁻⁵	1.9·10 ⁻⁷	1.9·10 ⁻⁴¹	1.5·10 ⁻⁵¹	7.6·10 ⁻³⁰	7.6·10 ⁻²⁸	1.5·10 ⁻²⁶	6.0·10 ⁻⁴⁴
5	7.8·10 ⁻⁷	1.9·10 ⁻⁸	1.9·10 ⁻⁴⁰	1.5·10 ⁻⁴⁹	7.6·10 ⁻³⁵	7.6·10 ⁻³²	1.5·10 ⁻³⁰	6.0·10 ⁻⁴⁷
6	7.8·10 ⁻⁹	1.9·10 ⁻⁹	1.9·10 ⁻³⁹	1.5·10 ⁻⁴⁷	7.6·10 ⁻⁴⁰	7.6·10 ⁻³⁶	1.5·10 ⁻³⁴	6.0·10 ⁻⁵⁰
7	7.8·10 ⁻¹¹	1.9·10 ⁻¹⁰	1.9·10 ⁻³⁸	1.5·10 ⁻⁴⁵	7.6·10 ⁻⁴⁵	7.6·10 ⁻⁴⁰	1.5·10 ⁻³⁸	6.0·10 ⁻⁵³
8	7.8·10 ⁻¹⁵	1.9·10 ⁻¹²	1.9·10 ⁻³⁶	1.5·10 ⁻⁴¹	7.6·10 ⁻⁵⁵	7.6·10 ⁻⁴⁸	1.5·10 ⁻⁴⁶	6.0·10 ⁻⁵⁹

При этом, поскольку преобладающей ионной формой является Fe²⁺ то при образовании карбоната в месте реакции происходит подкисление среды



которое в свою очередь приводит к разложению бикарбонат-иона и выделению углекислого газа



В результате, изменения рН не происходит, однако концентрация бикарбонат-иона уменьшается. Этот процесс протекает до тех пор, пока концентрация ионов железа не упадет до равновесного значения, после чего бикарбонат ион продолжает взаимодействовать с ионом водорода, повышая рН раствора.

Таким образом, теоретически, на образование одной молекулы карбоната железа должно расходоваться две молекулы карбоната натрия плюс 10^{-2} моль/л карбоната натрия, необходимого для нейтрализации раствора от рН=1.9 до рН=5.

Следует также отметить, что в связи с тем, что образование трехвалентного карбоната железа невозможно, а концентрация двухвалентного железа в карбонатном растворе значительно ниже, чем при отсутствии карбонат- и бикарбонат-ионов, наряду с образованием карбоната железа происходит образование смешанного оксида железа и трехвалентного оксида железа, что загрязняет конечный продукт и осадок представляет собой смесь карбоната железа и его оксидов.

Основным отличием соединений кадмия и никеля от соединений железа является наличие всего одной стабильной степени окисления, что значительно упрощает химизм взаимодействия солей этих металлов с гидроксидами и карбонатами.

Проведенные в предыдущем разделе расчеты показали, что растворение гидроксида и оксида кадмия прекращается при достижении уровня рН=5.8÷7.3. В этом случае твердой фазой вероятнее всего будет являться гидроксид кадмия.

Внесение карбонат- и гидрокарбонат-ионов в раствор изменяет ситуацию. Как и для двухвалентного железа, образование карбоната кадмия происходит значительно раньше образования гидроксида кадмия (рН=3.32÷3.35) (табл. 30) и снижение равновесной концентрации до технологически заметных значений также наступает раньше, чем если бы осаждение производилось только за счет изменения рН среды (табл. 31).

Следует также отметить, что в отличие от железа, влияние температуры на рН начала осаждения карбоната кадмия значительно меньше, что позволяет проводить процесс осаждения в широком диапазоне температур.

Для никеля добавление карбоната натрия в раствор практически не изменяет ход процесса осаждения, поскольку в отличие от железа и кадмия осаждение карбоната никеля начинается в то же время или даже немного позже, чем

осаждение гидроксида, что определяется термодинамикой реакции образования карбоната никеля (табл. 32).

Таблица 30

Термодинамические показатели для системы кадмий-азотная кислота при равновесии между ионными формами никеля в растворе

Реакции	$\Delta H_{p,298}$	$\Delta S_{p,298}$	$\Delta G_{p,T}$, Дж/моль			
	Дж	Дж	T=303K		T=363K	
	моль	моль·К	pH=-1	pH=3.35	pH=0	pH=3.32
$CdO+H_2O=Cd(OH)_2$	-16971	-33.9	-6704	-6704	-4671	-4671
$CdO+H^+=CdOH^+$	-3723	-61.5	-72689	-45461	-66749	-34574
$CdO+OH^-=HCdO_2^-$	128245	-33.4	-72689	-45461	-66749	-34574
$Cd(OH)_2+H^+=CdOH^++H_2O$	13257	-27.6	-65975	-38747	-62068	-29893
$Cd(OH)_2+OH^-=HCdO_2^-+H_2O$	145225	0.5	-65975	-38747	-62068	-29893
$CdOH^++H^+=Cd^{2+}+H_2O$	-96639	7.9	0	0	0	0
$HCdO_2^-+OH^-=CdO_2^{2-}+H_2O$	31614	109.0	0	0	0	0
$CdOH^++OH^-=HCdO_2^-+H^+$	131968	28.0	0	0	0	0
$CdO+HCO_3^-=CdCO_3+OH^-$	-33390	-74.3	-45310	-45310	-34841	-34841
$Cd(OH)_2+HCO_3^-=CdCO_3+OH^-+H_2O$	54512	197.6	-39796	-39796	-34841	-34841
$Cd^{2+}+HCO_3^-=CdCO_3+H^+$	19971	88.5	27225	0	31909	0
$CdOH^++HCO_3^-=CdCO_3+H_2O$	-76669	96.4	27225	0	31909	0
$HcdO_2^-+HCO_3^-=CdCO_3+2OH^-$	-161635	-40.8	27225	0	31909	0
$Cd(OH)_2+CO_3^{2-}=CdCO_3+2OH^-$	102317	288.0	-39797	-39797	-45640	-45640
$Cd^{2+}+CO_3^{2-}=CdCO_3$	20774	288.0	27224	0	32187	0
$CdOH^++CO_3^{2-}=CdCO_3+OH^-$	-28863	186.7	27224	0	32187	0

Таблица 31

Концентрации ионных форм кадмия в зависимости от pH и температуры для растворов имеющих карбонат- и бикарбонат ионы

pH	T=303 K				T=363 K			
	Cd^{2+}	$CdOH^+$	$HCdO_2^-$	CdO_2^{2-}	Cd^{2+}	$CdOH^+$	$HCdO_2^-$	$HCdO_2^{2-}$
1	1.0	$7.9 \cdot 10^{-17}$	$6.2 \cdot 10^{-50}$	$1.5 \cdot 10^{-62}$	1.0	$5.2 \cdot 10^{-14}$	$5.4 \cdot 10^{-42}$	$2.7 \cdot 10^{-52}$
2	1.0	$7.9 \cdot 10^{-16}$	$6.2 \cdot 10^{-47}$	$1.5 \cdot 10^{-58}$	1.0	$5.2 \cdot 10^{-13}$	$5.4 \cdot 10^{-39}$	$2.7 \cdot 10^{-48}$
3	1.0	$7.9 \cdot 10^{-15}$	$6.2 \cdot 10^{-44}$	$1.5 \cdot 10^{-54}$	1.0	$5.2 \cdot 10^{-12}$	$5.4 \cdot 10^{-36}$	$2.7 \cdot 10^{-44}$
4	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-15}$	$3.1 \cdot 10^{-42}$	$7.6 \cdot 10^{-52}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$	$2.2 \cdot 10^{-12}$	$2.3 \cdot 10^{-34}$	$1.1 \cdot 10^{-41}$
5	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-16}$	$3.1 \cdot 10^{-41}$	$7.6 \cdot 10^{-50}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-13}$	$2.3 \cdot 10^{-33}$	$1.1 \cdot 10^{-39}$
6	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-17}$	$3.1 \cdot 10^{-40}$	$7.6 \cdot 10^{-48}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-14}$	$2.3 \cdot 10^{-32}$	$1.1 \cdot 10^{-37}$
7	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$3.9 \cdot 10^{-18}$	$3.1 \cdot 10^{-39}$	$7.6 \cdot 10^{-46}$	$4.3 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-15}$	$2.3 \cdot 10^{-31}$	$1.1 \cdot 10^{-35}$
9	$5.0 \cdot 10^{-10}$	$3.9 \cdot 10^{-20}$	$3.1 \cdot 10^{-35}$	$7.6 \cdot 10^{-40}$	$4.3 \cdot 10^{-12}$	$2.2 \cdot 10^{-17}$	$2.3 \cdot 10^{-29}$	$1.1 \cdot 10^{-31}$

Таблица 32

Термодинамические показатели для системы никель-азотная кислота при равновесии между ионными формами никеля в растворе

Реакции	$\Delta H_{p,298}$	$\Delta S_{p,298}$	$\Delta G_{p,T}$, Дж/моль			
	Дж	Дж	T=303K		T=363K	
	моль	моль·K	pH=0	pH=6.06	pH=0	pH=4.68
$NiO+H_2O=Ni(OH)_2$	-5118	-23.8	2097	2097	3525	3525
$NiO+H^+=NiOH^+$	-44961	-97.9	-58656	0	-51194	0
$NiO+OH^-=HniO_2^-$	53467	96.7	-58664	0	-51194	0
$Ni(OH)_2+H^+=NiOH^++H_2O$	-39852	-74.1	-60762	-2061	-54729	-3583
$Ni(OH)_2+OH^-=HNiO_2^-+H_2O$	58613	120.6	-60761	-2060	-54729	-3583
$NiOH^++H^+=Ni^{2+}+H_2O$	-51415	11.7	0	0	0	0
$NiOH^++OH^-=HNiO_2^-+H^+$	98465	194.6	0	0	0	0
$NiO+HCO_3^-=NiCO_3+OH^-$	19402	-62.5	3918	3918	13681	13681
$Ni(OH)_2+HCO_3^-=NiCO_3+OH^-+H_2O$	24521	-38.7	1821	1821	10156	10156
$Ni^{2+}+HCO_3^-=NiCO_3+H^+$	68777	132.9	62571	3869	64865	13719
$NiOH^++HCO_3^-=NiCO_3+H_2O$	17362	144.6	62571	3869	64865	13719
$HNiO_2^-+HCO_3^-=NiCO_3+2OH^-$	86139	277.5	62571	3869	64865	13719
$Ni(OH)_2+CO_3^{2-}=NiCO_3+2OH^-$	72326	51.7	1821	1821	10156	10156
$Ni^{2+}+CO_3^{2-}=NiCO_3$	69581	332.4	62571	3869	64865	13719
$NiOH^++CO_3^{2-}=NiCO_3+OH^-$	65167	234.9	62571	3869	64865	13719
$NiOH^++OH^-=HNiO_2^-+H^+$	-5118	-23.8	2097	2097	3525	3525

При начале осаждения оксида и гидроксида никеля, энергия Гиббса образования карбоната остается положительной величиной, как для низких, так и для высоких температур. Однако относительно невысокое ее значение указывает на возможность образования карбоната при превышении концентраций карбонат- или бикарбонат-ионов над равновесным значением, что может случиться, например, при выделении CO_2 при взаимодействии бикарбонат-иона с ионом водорода.

Таким образом, в отличие от железа и кадмия при осаждении никеля следует ожидать преимущественно осадок гидроксида с примесью карбоната в различных соотношениях, зависящих от условий осаждения.

Из проведенных расчетов также следует, что для получения осадков с увеличенным содержанием карбоната никеля необходимо проводить осаждение из насыщенных карбонат-ионных растворов.

Из этого также следует, что осадки будут содержать большее количество карбоната никеля при добавлении раствора, содержащего ионы никеля в раствор карбоната никеля, поскольку в этом случае будет обеспечиваться макси-

мальная концентрация карбонат-иона в месте смешения. При обратном порядке смешения, процесс образования осадка будет вначале проходить через стадию изменения рН раствора с образованием осадка оксида или гидроксида и лишь затем стадию образования карбоната, что будет ухудшать свойства конечного продукта.

Таким образом, различие в термодинамических показателях реакций образования карбонатов и гидроксидов никеля, кадмия и железа таково, что это может быть использовано для раздельного их осаждения.

Наименьшей растворимостью в нейтральных и карбонизированных растворах обладает железо, при осаждении которого образующиеся осадки будут содержать карбонат и оксиды железа.

При дальнейшем добавлении в систему карбонатов, но без значительного повышения рН будет происходить осаждение карбоната кадмия, и только дальнейшее повышение рН среды будет приводить к осаждению карбоната и гидроксида никеля, которое будет происходить совместно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ПРОЦЕССУ РАСТВОРЕНИЯ ЧАСТЕЙ НКА

Методика проведения экспериментальных исследований

Процесс полного растворения всех частей никель-кадмиевых аккумуляторов в растворах азотной кислоты является первой стадией технологии их переработки, определяющей производительность оборудования, затраты реагентов и рабочей силы, а также эффективность селективного разделения кадмия, никеля и железа.

Проведенные термодинамические расчеты показали, что процесс растворения металлов может протекать по различным механизмам в зависимости от концентрации кислоты и температуры, при этом может иметь место, как выделение оксидов азота, так и растворение металлов по классическому механизму с выделением только водорода.

Для данной технологии изучение кинетики процесса играет еще большее значение, поскольку наряду с возможностью изменения механизма процесса растворения для каждого из металлов, исходное сырье обладает сложной механической структурой, что, естественно, оказывает влияние на суммарную скорость процесса растворения отработанных аккумуляторов как единого целого. Поэтому, учитывая, что скорость одновременного растворения всех частей будет определяться скоростью растворения той части, у которой она минимальна, экспериментальные исследования были направлены на изучение скоростей каждой из частей по отдельности.

Для получения максимального количества информации о кинетике растворения были созданы лабораторные установки нескольких видов.

Для определения влияния гидродинамики на процесс растворения был использован реактор в виде емкости с механической мешалкой, между лопастями которой закреплялись отдельные части отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов. Поток жидкости за счет центробежной силы направлялся между лопастями с различной скоростью в зависимости от скорости вращения мешалки.

Использование такого реактора позволило установить практически полное отсутствие влияния перемешивания на скорость растворения частей никель-кадмиевых аккумуляторов, которые содержат металлы (железная оболоч-

ка, отрицательный электрод, положительный электрод и положительная электродная масса), а также незначительное (в пределах 8-10%) снижение времени растворения отрицательной электродной массы.

Это объясняется выделением газообразных продуктов реакции в процессе взаимодействия твердой фазы с раствором, что приводит к возникновению потоков жидкости, сравнимых или даже превосходящих по своей интенсивности потоков, образующихся при вращении мешалки. При растворении отрицательной электродной массы, подобные потоки возникают за счет восходящих тепловых потоков.

Таким образом, в дальнейшем кинетика процесса растворения изучалась в реакторе периодического типа с перемешиванием среды за счет аэрифтного эффекта, образующегося при выделении газообразного водорода на поверхности твердой фазы (рис.13). При растворении отрицательной электродной массы, протекающего без образования газообразных продуктов, производилось перемешивание с помощью магнитной мешалки. При проведении химического процесса температура поддерживалась на заданном уровне с точностью ± 274 К, время растворения, начальное и конечное количество твердой фазы фиксировалось.

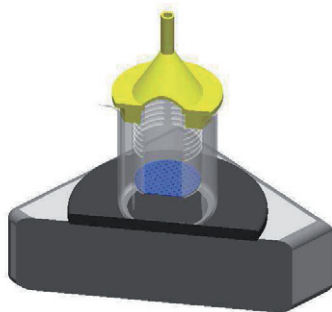


Рис. 13. Лабораторный реактор.

боковую верхнюю перфорированную часть и опускается вниз между стенкой внутреннего сосуда и оболочкой реактора. В результате нижняя, обогащенная металлами, часть раствора собирается внизу реактора, а верхняя часть, имеющая меньшую плотность, но имеющая большую кислотность, постоянно циркулирует через перфорированное дно и перфорированную боковую верхнюю

Реактор, представлял собой емкость, в которую вставлена емкость меньшего размера - цилиндр, снизу имеющий сетчатое днище, а сверху открытую перфорированную боковую верхнюю часть и накрытый колоколом для отвода образующихся газов. В результате реакции газы удаляются с верхней части, а раствор, проходя за счет движения выделяющихся газов вверх, образует поток, который затем проходит через

часть внутренней части реактора. Таким образом, обеспечивается постоянный доступ раствора к реагирующим частям, и максимально извлекаются полезные компоненты. После того, как загружаемые части срабатываются, сверху загружается новая порция отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов, в результате процесс постоянно повторяется.

Для изучения кинетики и механизма процесса в реакторе предусмотрены контроль веса внутренней части, которая позволяет оценивать скорость растворения в виде массы самих загруженных никель-кадмиевых аккумуляторов, а также датчики для измерения рН среды [156 – 158], температуры и окислительно-восстановительного потенциала. Все эти четыре параметра совместно позволяют проконтролировать полностью процесс, который происходит в реакторе. Также имеет место для отбора проб снизу и сверху реактора.

Особое внимание было обращено на методику измерения рН среды [159 – 162], поскольку процесс протекает в очень кислой среде, с начальной мольной концентрацией кислоты более 1 моль/л.

Это связано с тем, что для большинства лабораторных стеклянных электродов производитель гарантирует линейность электродной функции только в пределах от 0 до 14 единиц рН [163, 164]. При более высоких концентрациях ионов водорода в растворе начинает проявляться так называемая кислотная ошибка, причины которой до сих пор четко не изучены [135, 136, 165, 166].

В то же время, как производители так и исследователи указывают, что несмотря на то, что для каждого типа электрода значение ошибки величина индивидуальная [167 – 169], все же общий вид такой зависимости для большинства типов электродов совпадает и по значению не превосходит 0.5 единицы рН при значении рН равном -1 [80, 137, 170].

Таким образом, использование стеклянного электрода для измерения очень низких значений рН является возможным, однако требует учета такой ошибки [171, 172].

Для практической проверки возможности измерений отрицательных значений рН были приготовлены растворы соляной, азотной, серной и уксусной кислот различных концентраций, которые были проанализированы на сертифицированном приборе государственного предприятия «Харьковский региональный научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации» и в Дорожном экспертно-техническом центре южной железной дороги.

Дополнительно были проведены измерения на приборе рН 150, обычно

используемом в лабораторных измерениях и приборе РН2600 с тремя различными электродами.

Как видно из рис. 14, результаты измерений растворов сильных и слабых кислот достаточно близки к теоретической зависимости активности ионов водорода от концентрации кислоты.

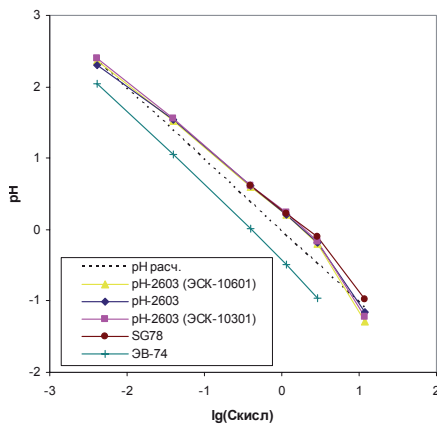


Рис. 14. Результаты измерений pH растворов азотной кислоты.

Наибольшая ошибка при измерении pH [173 – 175] наблюдается в области концентраций кислот более 0.1 моль/л, причем она не превышает 0.4 ед. и снижается при увеличении концентрации кислоты. Кроме того, экспериментально установлено, что ошибка в измерениях сильных кислот практически не зависит от вида кислоты.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показали, что измерения pH могут быть использованы как достоверный параметр контроля концентрации ионов водорода [126] в концентрированных растворах сильных кислот даже при их очень высоких концентрациях, однако требуют внесения систематической поправки для различных типов приборов. В этом случае гарантируется точность измерения до 0.15 ед. pH вплоть до значений концентрации кислоты 10 моль/л, а при учете нелинейности зависимости, точность замеров концентрации с помощью pH метра может достигать 0.05 ед. Это позволяет

перейти к дальнейшим этапам экспериментальных исследований процесса растворения сырья в азотнокислых растворах.

Химизм процесса растворения

Как было показано в процессе термодинамических исследований, процесс растворения металлов должен представлять собой сложный многостадийный процесс. В дополнение к этому, каждая из частей имеет характерную только для нее структуру и состав, которые, в свою очередь, приводят к влиянию на кинетические показатели процесса растворения.

Поэтому для оптимального планирования дальнейших экспериментальных работ были проведены исследования по выяснению механизма взаимодействия каждой из частей никель-кадмиевых аккумуляторов с растворами азотной кислоты [29].

В качестве исследуемых образцов использовались оболочка, отрицательный электрод (перфорированная сетка), отрицательная электродная масса (гидроксид кадмия) и совместно положительная электродная масса с положительным электродом.

Разделение положительной электродной массы и положительного электрода не производилось в связи с тем, что они представляют собой интегрированную систему, которая при взаимодействии с раствором ведет себя как единое целое, и поэтому кинетика растворения этой части может и должна быть описана единой зависимостью.

В качестве контрольных параметров процесса использовались температура, рН раствора, окислительно-восстановительный потенциал, для того чтобы установить роль в химическом процессе отдельно ионов водорода и других потенциалобразующих ионов.

Замеры производились через каждые 5 минут, на протяжении 60 мин, что продиктовано как скоростью химического процесса так и возможностями регистрирующих приборов.

Для возможности определения значения рН, при котором процесс растворения заканчивается, количество твердой фазы бралось с избытком по отношению к количеству реагирующей кислоты.

Начальная температура процесса составляла 298 – 303 К, при этом процесс проводился в условиях близких к адиабатическим, для возможности определения реальных значений теплового эффекта химического процесса и опре-

деления количества растворенной твердой фазы.

Для выяснения влияния на химизм процесса концентрации кислоты, процесс проводили при массовых концентрациях кислоты 20, 10, 7,1 и 3,6 %. Более высокие концентрации кислоты приводят к образованию оксидов азота поэтому изучение химизма в этой области не составляет интереса с точки зрения будущей технологии, а более низкие приводят к низким скоростям химического процесса, что также не представляет интереса для технологии и требует больших временных затрат при исследовании.

Такое планирование исследований позволило получить информацию о процессе растворения без изменения его режима, как например, изменение количества раствора, его концентрации, температуры, нарушения свойств поверхности, которые неизбежно возникали бы при отборе проб раствора, либо при промежуточном взвешивании образцов (табл. 33 – 36) [126].

Таблица 33

Изменения pH и ОВП раствора при растворении железной оболочки

c ₀	% мас.	моль/л	% мас.	моль/л	% мас.	моль/л	% мас.	моль/л
	20	3.175	10	1.587	7.125	1.131	3.56	0.565
m ₀	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль
	13.379	0.239	8.964	0.160	7.103	0.127	8.846	0.158
Δm	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль
	8.546	0.153	4.016	0.072	2.317	0.041	1.365	0.024
Время, мин	pH	ОВП	pH	ОВП	pH	ОВП	pH	ОВП
0	-0.55	300	-0.19	248	0.00	89	0.27	-85
5	-0.59	297	-0.14	-104	0.00	-70	0.25	-195
10	-1.29	220	-0.66	212	-0.02	-779	0.29	-150
15	-1.02	213	-0.82	214	-0.06	-18	0.23	-92
20	-0.80	220	-0.52	170	-0.21	104	0.14	-52
25	-0.69	222	-0.40	158	-0.18	155	0.16	6
30	-0.52	216	-0.23	155	-0.07	123	0.15	37
35	-0.38	211	-0.12	144	0.00	116	0.25	48
40	-0.35	203	-0.01	120	0.07	106	0.30	48
45	-0.30	192	0.04	101	0.10	95	0.31	55
50	-0.22	178	0.09	87	0.15	95	0.37	60
55	-0.16	177	0.14	76	0.20	76	0.37	62
60	-0.10	163	0.18	62	0.20	78	0.35	64

Таблица 34

**Изменения pH и ОВП раствора при растворении
отрицательного электрода**

c ₀	% мас.	моль/л	% мас.	моль/л	% мас.	моль/л	% масс.	моль/л
		20	3.175	10	1.587	7.125	1.131	3.56
m ₀	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль
	10.46	0.075	5.71	0.041	3.01	0.021	2.37	0.017
Δm	г	моль	г	моль	г	моль	Г	моль
	9.70	0.164	5.63	0.040	2.12	0.015	0.26	0.002
Время, мин	pH	ОВП	pH	ОВП	pH	ОВП	pH	ОВП
0	-0.55	300	-0.19	270	-0.10	250	0.24	222
5	-0.39	320	-0.29	277	0.01	255	0.19	216
10	-1.16	251	-0.52	230	-0.23	174	0.13	132
15	-0.93	183	-0.71	150	-0.31	118	0.11	100
20	-0.63	170	-0.59	153	-0.24	124	0.12	105
25	-0.64	175	-0.52	158	-0.22	128	0.14	115
30	-0.45	192	-0.39	167	-0.15	140	0.19	116
35	-0.37	195	-0.27	178	-0.06	144	0.16	116
40	-0.33	205	-0.20	178	-0.05	148	0.15	122
45	-0.20	209	-0.10	179	0.06	143	0.22	123
50	-0.20	208	0.00	179	0.10	146	0.20	123
55	-0.09	205	0.07	173	0.09	144	0.19	123
60	-0.01	201	0.11	173	0.17	143	0.19	124

Для большинства образцов с металлической составляющей при высокой начальной концентрации кислоты кривая изменения pH среды проходит через экстремум. При уменьшении начальной концентрации кислоты амплитуда этого экстремума уменьшается и при очень малых концентрациях кислоты практически исчезает. При этом интересным фактом является появление также экстремума в окислительно-восстановительном потенциале, который имеет обратную связь с концентрацией: при высоких концентрациях он практически не просматривается, а при малых концентрациях – буквально за несколько минут значение окислительно-восстановительного потенциала может падать до -1000 мВ (рис. 15).

Таблица 35

**Изменения pH и ОВП раствора при растворении
отрицательной электродной массы**

C ₀	% мас.	моль/л	% мас.	моль/л	% мас.	моль/л	% мас.	моль/л
		20.0	3.18	10.00	1.59	7.13	1.13	3.56
m ₀	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль
	15.90	0.11	12.38	0.09	8.16	0.06	4.19	0.03
Δm	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль
	15.31	0.11	11.32	0.08	6.27	0.04	3.89	0.03
Время, мин	pH	ОВП	pH	ОВП	pH	ОВП	pH	ОВП
0	-0.55	300	-0.19	248	-0.05	40	0.21	80
5	-0.64	288	-0.39	253	-0.07	260	0.17	215
10	-0.90	282	-0.59	268	-0.15	260	0.17	235
15	-0.87	295	-0.65	251	-0.26	258	0.14	267
20	-0.77	276	-0.46	244	-0.18	229	0.13	237
25	-0.62	270	-0.37	237	-0.16	198	0.13	230
30	-0.49	267	-0.26	220	-0.09	198	0.18	208
35	-0.39	275	-0.17	216	-0.03	183	0.19	192
40	-0.29	275	-0.15	202	-0.01	164	0.19	173
45	-0.22	272	-0.10	174	0.00	140	0.18	171
50	-0.15	274	0.00	170	0.01	125	0.19	162
55	-0.10	270	0.06	169	0.04	125	0.21	158
60	-0.07	267	0.04	147	0.08	115	0.19	137

В результате проведенных экспериментов было установлено, что для большинства образцов с металлической составляющей при высокой начальной концентрации кислоты кривая изменения pH среды проходит через экстремум. При уменьшении начальной концентрации кислоты амплитуда этого экстремума уменьшается и при очень малых концентрациях кислоты практически исчезает. При этом интересным фактом является появление также экстремума в окислительно-восстановительном потенциале, который имеет обратную связь с концентрацией: при высоких концентрациях он практически не просматривается, а при малых концентрациях – буквально за несколько минут значение окислительно-восстановительного потенциала может падать до -1000 мВ (рис. 15).

Причиной появления экстремума и очень низких (приближающихся к теоретическому пределу) измеренных значений pH является большая концентрация ионов водорода в растворе, в момент его выделения, что очень хорошо видно из рис. 16.

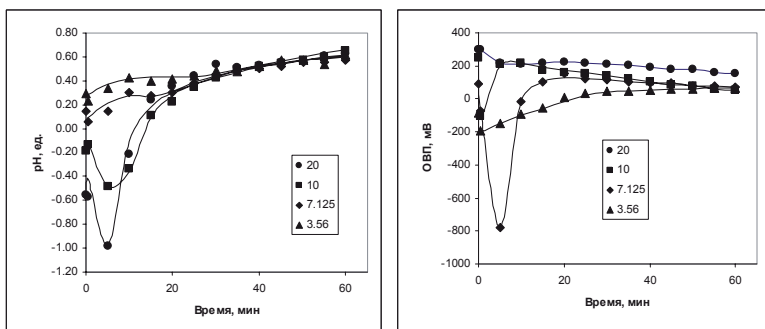


Рис. 15. Зависимость изменения pH и ОВП от времени для железной оболочки при различных концентрациях азотной кислоты.

Таблица 36

**Изменения pH и ОВП раствора при растворении
положительной электродной массы и положительного электрода**

c_0	% мас.	моль/л	% мас.	моль/л	% мас.	моль/л	% мас.	моль/л
	20.00	3.18	10.00	1.59	7.13	1.13	3.56	0.57
m_0	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль
	10.56	0.17	5.52	0.09	4.98	0.08	5.53	0.09
Δm	г	моль	г	моль	г	моль	г	моль
	8.99	0.14	3.61	0.06	3.36	0.05	2.63	0.04
Время, мин	pH	ОВП	pH	ОВП	pH	ОВП	pH	ОВП
0	-0.50	307	-0.11	244	0.02	40	0.27	-85
5	-0.48	353	-0.10	268	0.01	71	0.29	169
10	-0.53	582	-0.10	489	-0.03	425	0.30	549
15	-0.52	620	-0.13	540	-0.07	460	0.21	591
20	-0.46	656	-0.13	580	-0.06	486	0.18	633
25	-0.43	690	-0.09	594	-0.04	513	0.21	655
30	-0.40	691	-0.10	613	-0.06	531	0.18	666
35	-0.34	695	-0.09	625	-0.04	549	0.19	672
40	-0.33	710	-0.07	629	-0.02	559	0.22	690
45	-0.28	714	-0.04	644	-0.05	568	0.19	693
50	-0.23	720	-0.05	648	-0.01	581	0.23	695
55	-0.22	720	-0.02	664	-0.02	590	0.21	704
60	-0.16	720	0.02	664	0.00	590	0.20	705

При малых начальных концентрациях кислоты происходит очень резкое падение ОВП раствора, что является признаком увеличения концентрации растворенного в растворе водорода. Однако поскольку ОВП раствора

определяется еще и концентрацией кислоты (концентрацией нитрат-иона), то при ее увеличении снижение ОВП раствора становится гораздо менее заметным. И наоборот, поскольку стеклянный электрод является наиболее чувствительным именно к концентрации ионов водорода в растворе, то резкое ее повышение приводит к резкому изменению измеряемого значения pH.

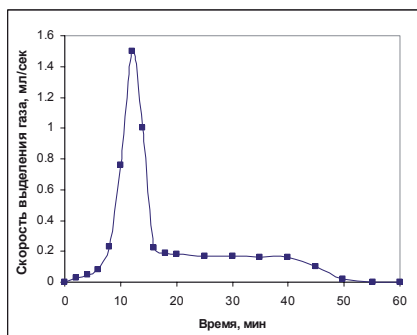


Рис. 16. Зависимость количества выделяемого газа от времени при растворении оболочки в 10 % азотной кислоте при 293 К.

Отрицательный электрод, который конструктивно выполнен в виде сеточки, состоящей из никель-железного сплава, имеет похожую кинетику растворения. Однако при уменьшении концентрации кислоты значение минимума при изменении pH становится гораздо менее заметным, чем для оболочки (рис. 17). Кроме того, для зависимости ОВП от времени

минимум становится менее резким и почти одинаковым по значению для всех начальных концентраций кислоты.

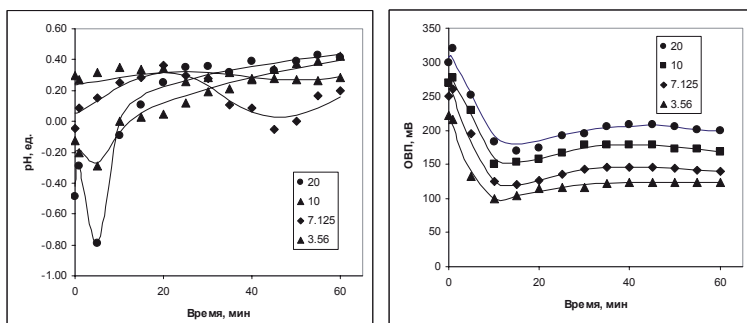


Рис. 17. Изменение pH и ОВП от времени для отрицательного электрода.

Следующая часть – отрицательная электродная масса, которая представ-

ляет собой электролит, состоящей в основном из гидроокиси кадмия, растворяется наиболее быстро. При этом, для этой части уменьшение рН не наблюдается, что связано с отсутствием образования водорода (рис. 18).

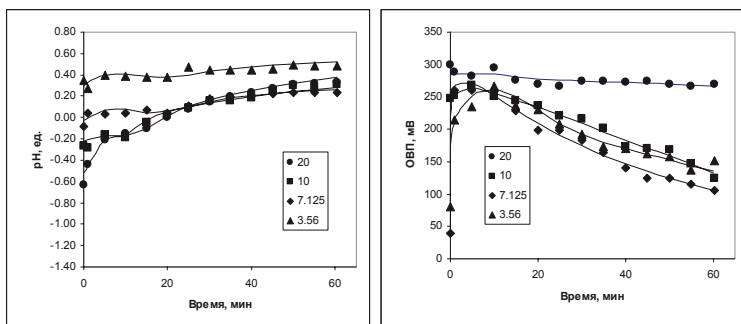


Рис. 18. Изменение рН и ОВП от времени для отрицательной электродной массы.

Однако, как и для растворения железной оболочки в первые секунды протекания процесса наблюдается резкое падение значений ОВП, после чего происходит его рост с последующим постоянным падением.

Кинетика растворения положительной электродной массы и положительного электрода наиболее интересна. В отличие от других частей отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов, снижение рН на 5 минуте гораздо менее заметно, а значение ОВП достигает 600 мВ (близко к ОВП растворов азотной кислоты). Следует также отметить, что резкие начальные изменения ОВП совпадают по времени с изменениями рН, что указывает на их взаимосвязь между собой (см. рис. 19).

Интересные данные дает сравнение кинетических кривых при одинаковых значениях начальной концентрации кислоты.

Даже простой анализ полученных зависимостей позволяет отметить наличие участка падения рН при растворении твердой фазы, содержащей металл, который для концентрированных растворов кислоты достигает 0.8 единиц рН. Это указывает на фактический рост концентрации ионов H^+ на порядок, в то время как по традиционным представлениям взаимодействие, как металла, так и его гидроксида должно приводить к уменьшению концентрации ионов водо-

рода.

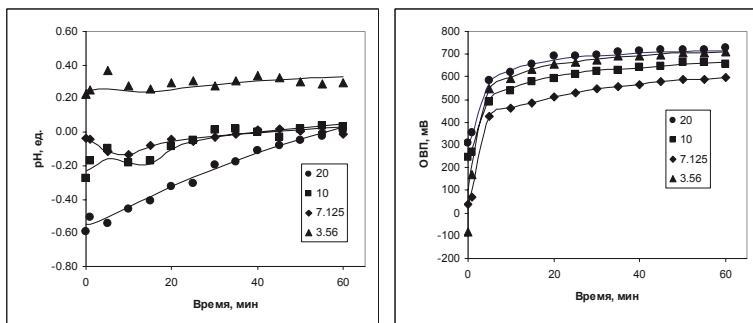


Рис. 19. Изменение pH и ОВП для положительной электродной массы и положительного электрода.

Изменения pH для высокой начальной концентрации кислоты имеют практически одинаковые значения для металлической железной оболочки и металлического отрицательного электрода из никеля и отрицательной электродной массы. В то же время для положительного электрода, состоящего, как из металлического никеля, так и из оксида никеля, изменение pH в процессе растворения практически не наблюдается.

Данный факт позволяет утверждать, что изменение pH напрямую не связано с процессом растворения твердой фазы, а является следствием процессов, происходящих в самом растворе.

Для этого была проведена дополнительная серия экспериментов по растворению железной оболочки, в которой изменение массы образца замерялось через 3 – 5 минут с целью замера скорости растворения образца на различных участках кинетической кривой. В качестве образцов брались участки оболочки одинаковой площади и массы, начальная концентрация кислоты также была одинакова, а количество кислоты в избытке по отношению к металлу, для того чтобы изменения концентрации кислоты были минимальны.

В результате было установлено, что изменение массы образца в течение первых минут практически полностью соответствует расчетным данным по полученным математическим моделям, и не проходит через максимум, что подтверждает сделанные предположения об отсутствии связи между изменением pH и скоростью растворения металла.

Математическая обработка полученных экспериментальных данных показала [177 – 181], что изменение концентрации ионов водорода может быть описано достаточно простым уравнением, состоящим всего из двух членов:

$$H^+ = H_0^+ \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{\tau_{1/2,0}}{\tau} \right)^{2.5}} \right\} + H_I^+ \frac{1}{1 + \left(\frac{\tau_{1/2,I}}{\tau} \right)^{3.5}} \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{\tau_{1/2,I}}{\tau} \right)^{3.5}} \right\} \quad (63)$$

Первый член описывает процесс связывания ионов водорода, который зависит только от начального количества ионов водорода и времени. Второй член описывает процесс промежуточного образования ионов водорода, в результате чего его концентрация H^+ проходит через максимум.

Значения коэффициентов уравнения для оболочки и отрицательного электрода зависят только от концентрации кислоты и имеют очень близкие значения (табл. 37).

Таблица 37

Значения коэффициентов уравнения 4.5 в зависимости от начальной концентрации кислоты

pH_0	H_0 , моль/л	$\tau_{1/2,0}$, мин	H_I , моль/л	$\tau_{1/2,I}$, мин
-0.5	3.17	5.73	5.39	20.5
-0.2	1.58	8.38	0.76	27.9
-0.04	1.11	16.5	0.05	38.8
0.32	0.47	31.1	0.01	46.9

Для положительной электродной массы и положительного электрода, а также отрицательной электродной массы повышение концентрации ионов водорода практически не наблюдается, что подтверждает вывод о том, что появление избыточных ионов водорода происходит только при взаимодействии кислоты с металлом.

Как видно из таблицы, увеличение концентрации кислоты более сильно влияет на скорость промежуточного процесса, чем на скорость общего расходования ионов водорода. Более того, увеличение концентрации кислоты резко повышает максимальное значение концентрации ионов водорода за счет протекания промежуточного процесса – фактически для концентрации кислоты 3,1 моль/л фиксируемая прибором концентрация ионов водорода составляет 18,5

моль/л.

Проведенные эксперименты также позволили установить, что при растворении всех частей отработанных НКА (за исключением железной оболочки) соотношение количеств растворившегося металла к кислоте составляло менее 2 : 1, стремясь к значению 1 : 1,3. Этот факт находится в полном соответствии с термодинамическими расчетами, которые указывают на предпочтительную катионную форму никеля, кадмия и железа в нейтральной или слабокислой среде в виде MeOH^+ и образованием в качестве конечного газообразного продукта – элементарного азота.

Для подтверждения предположений относительно влияния ионов водорода на процесс взаимодействия кислоты с металлом были проведены эксперименты по растворению оболочки в также растворах соляной и уксусной кислот, а также в их растворах при добавке нитрата натрия.

В результате было установлено, что скорость растворения железа в чистом растворе соляной кислоты меньше скорости растворения в растворах азотной кислоты той же концентрации. Добавление в раствор нитрата натрия, хотя и приводит к появлению нитрат-ионов, не снижая, при этом, концентрацию ионов водорода, не приводит к повышению скорости растворения металла по сравнению со скоростью его растворения в чистой азотной кислоте, что указывает на отсутствие ключевой роли нитрат-ионов в процессе промежуточного образования ионов водорода.

Визуальный контроль процесса растворения железной оболочки также показал, что процесс образования водорода на поверхности начинается практически в течение первых 5-7 секунд, и скорость его выделения остается стабильной до полного завершения химического процесса. Кроме того было также замечено, что образование газа происходит также в объеме раствора, что подтверждает сделанные выводы относительно образования водорода не на поверхности металла, а из оксидов и гидроксидов металлов.

Кроме того, было замечено, что при невысоких концентрациях азотной кислоты одновременно с выделением водорода, происходит образование хлопьев гидроксида железа, которые затем растворяются в кислом растворе. Образование рыжей твердой фазы происходит не на поверхности твердой фазы, а за пределами образования пузырьков газа. Растворение образовавшихся частиц происходит в течение около $5 \cdot 10^{-3}$ с (рис. 20).



Рис. 20. Образование гидроксида (оксида) железа при растворении железной оболочки

При растворении железа в растворах соляной и уксусной кислот образование частиц твердой фазы (гидроксида или оксида) не происходит даже при очень высоких температурах и концентрациях кислоты.

Изучение поверхности образцов железной оболочки после взаимодействия с кислотами показало, что при их взаимодействии со слабыми растворами азотной кислоты на поверхности образуется легко отслаивающийся

налет рыжего цвета. В то же время, при взаимодействии металла со слабыми растворами соляной и уксусной кислот, на поверхности металла образуется черный налет, который затем плохо растворяется в растворах кислот даже более высокой концентрации.

Проведенный рентгенографический анализ поверхности, а также рентгенодисперсионный анализ показал, что черный осадок имеет более высокое соотношение железо : кислород, а также высокое содержание примесных элементов (натрий, углерод). Проведенный рентгеноструктурный анализ твердой фазы, образовавшейся при растворении железной оболочки в растворе азотной кислоты, показал наличие в нем оксида железа (III) и смешанного оксида железа.

Сравнение изображений поверхности образцов (рис. 21, 22) показывает, что кроме состава осадки имеют различную физическую структуру – рыжий налет имеет вид нитевидных поликристаллических образований, в то время как черный налет имеет аморфную структуру без видимых кристаллитов.

Таким образом, можно констатировать, что в процессе взаимодействия железа с кислыми растворами азотной кислоты образуется в основном поликристаллический оксид трехвалентного железа или смешанный оксид железа, в то время как при растворении железа в соляной и уксусной кислот образуется

аморфный оксид двухвалентного железа. При этом добавка в раствор нитрат-иона не приводит к образованию оксида трехвалентного железа.

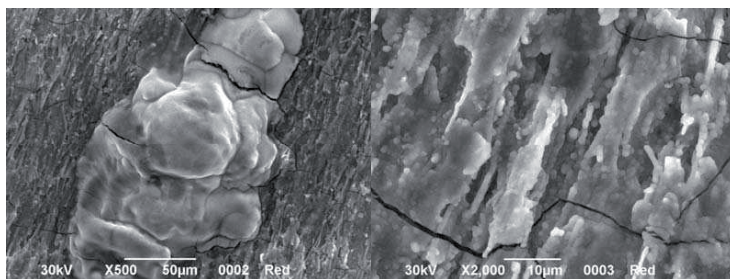


Рис. 21. Рельеф поверхности при взаимодействии железной оболочки с раствором азотной кислоты.

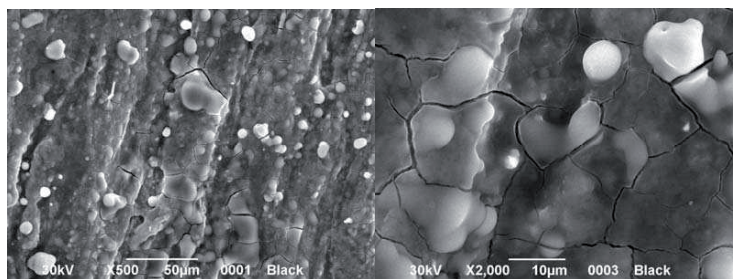


Рис. 22. Рельеф поверхности при взаимодействии железной оболочки с раствором уксусной кислоты

Визуальный контроль также показал, что прекращение растворения вновь образующейся твердой фазы при растворении железа в растворах азотной кислоты происходит после окрашивания раствора в темно-красный цвет, что свидетельствует о появлении нитратов железа в растворе. При добавлении в раствор хлоридов либо ацетатов, интенсивность окрашивания снижается, образование твердой фазы прекращается, и скорость растворения снижается.

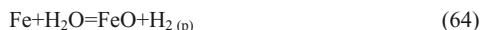
Анализ состава раствора на наличие ионов трехвалентного и двухвалентного железа показал, что независимо от вида кислоты, в первые минуты процесса растворения преобладающей формой железа в растворе является трехва-

лентное железо, количество двухвалентного железа на порядок меньше. В дальнейшем, на 10-15 минуте, концентрация трехвалентного железа снижается и его количество становится на порядок меньше концентрации двухвалентного железа.

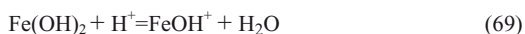
Этот факт позволяет утверждать, что процесс растворения металла (в частности железа) не связан, как с типом аниона, так и с концентрацией ионов водорода, а следовательно, протекает за счет реакции металла с молекулярной водой. Различие же в скоростях растворения для различных кислот связано в первую очередь с различием в скоростях образования и отвода твердых продуктов из зоны реакции.

Таким образом, процесс растворения металла можно представить в виде нескольких последовательных процессов, основным участником которых является молекулярная вода.

Для железа при относительно большом количестве кислоты ($\text{pH} < 0$) происходит немедленное растворение оксида, который образуется на поверхности, а также переход кислород содержащей формы растворенного железа в катионную, при этом происходит резкое падение ОВП раствора за счет образования водорода в растворе и выделение оксидов азота за счет восстановления нитрат иона до нитрит-иона с последующим его разложением до NO .



При снижении концентрации кислоты становится возможным образование гидроксида железа, который затем также растворяется с образованием Fe^{2+} . Появление дополнительной стадии приводит к увеличению порядка реакции по кислоте, а снижение концентрации водорода в растворе практически прекращает процесс образования оксидов азота.



При дальнейшем снижении концентрации кислоты процесс перехода железа в растворимое состояние замедляется, но становится возможным окисле-

ние оксида железа (II) до оксида железа (III). В результате происходит резкое изменение энергии активации и предэкспоненциального множителя.



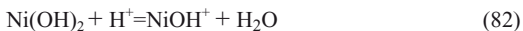
При растворении отрицательного электрода, состоящего в основном из никеля, при большой концентрации кислоты также происходит вначале образование оксидной пленки, которая затем растворяется с образованием вначале однозарядного кислородсодержащего катиона, а затем двухзарядного катиона



При снижении концентрации ионов водорода наряду с образованием оксида становится возможным образование гидроксида, в результате чего порядок реакции по кислоте увеличивается

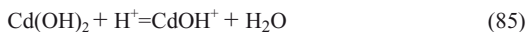


При растворении положительного электрода и положительной электродной массы взаимодействие никеля с водой становится затрудненным за счет диффузии раствора через практически монолитный слой смеси оксида и гидроксида никеля, поэтому лимитирующей являются реакции именно этих двух компонентов, кинетические характеристики их не зависят от температуры и концентрации кислоты и фактически наблюдается только одна макрокинетическая зона

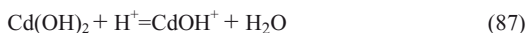


При растворении отрицательной электродной массы, состоящей из гидроксида кадмия при высокой концентрации кислоты процесс также идет в две

стадии, на что указывает второй порядок по кислоте



При снижении концентрации ионов водорода, образование двухзарядных ионов кадмия становится менее вероятным, поэтому растворение протекает в одну стадию и порядок реакции по кислоте уменьшается.



Таким образом, обобщая имеющиеся данные для процесса растворения, как железа, так и никеля с кадмием можно утверждать, что процесс растворения всех трех металлов может быть описан следующим образом.

На самом первом этапе происходит взаимодействие молекулы воды с поверхностью металла, в результате чего на поверхности образуется пленка оксида металла и молекулярный водород.

На второй стадии, оксид металла взаимодействует с водой с образованием гидроксида металла (для всех трех металлов). Для железа происходит его дальнейшее окисление водой до трехвалентного состояния.

Наконец, на третьей стадии взаимодействие гидроксида приводит к образованию растворимой анионной формы металла, который взаимодействуя с кислым раствором очень быстро переходит в катионную форму.

Данный процесс сопровождается резким уменьшением pH в зоне реакции, в результате чего для растворов с малой концентрацией кислоты становится возможным взаимодействие анионной и катионной форм с образованием твердой фазы из гидроксида металла.

При наличии свободной кислоты в глубине раствора гидроксид металла опять растворяется, а при снижении концентрации ниже определенных значений, накапливается либо в растворе, либо на поверхности металла, блокируя реакцию взаимодействия металла с водой.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы относительно макромеханизма процесса растворения частей отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов.

Во-первых, основой химического процесса растворения твердой фазы является взаимодействие металла с водой, а не с гидроксил-ионом, процесс растворения носит многостадийный характер с промежуточной стадией образования ионов водорода. В результате фактическое значение концентрации ионов

водорода для концентрированных растворов кислоты может превышать начальную концентрацию в 5-7 раз.

Во-вторых, вследствие того, что скорость растворения металла не связана с концентрацией ионов водорода кинетические показатели процессов изменения концентрации ионов водорода и кинетические показатели процесса растворения твердой фазы отличны друг от друга, что подтверждает фактическое отсутствие непосредственной связи между двумя этими процессами.

Наконец, увеличение скорости процесса растворения при повышении концентрации кислоты связано с ростом скорости отвода продуктов реакции от поверхности взаимодействия, а не с непосредственным взаимодействием кислоты с поверхностью металла.

Экспериментальные исследования кинетики процесса растворения твердой фазы в азотнокислых растворах

Как было показано выше, используемое сырье имеет достаточно сложное строение, и, соответственно, каждая из частей обладает собственными кинетическими характеристиками [151] взаимодействия с раствором в процессе растворения.

Поэтому экспериментальные исследования по изучению кинетики и механизма процесса растворения [182] были спланированы таким образом, чтобы определить кинетические параметры для каждой из основных частей отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов [183].

Эксперимент был спланирован таким образом, чтобы охватить наиболее технологически важную область температур и концентраций для каждой из участвующих в реакции частей [184]. Для этого было проведено серии экспериментов для температур 293, 323, 343, 363 К с массовой концентрацией азотной кислоты 20, 10, 7.125, 3.56 % для оболочки, отрицательного электрода, отрицательной электродной массы, а также положительного электрода и положительной электродной массы без их взаимного разделения.

В отличие от предыдущих серий экспериментов растворение твердой фазы проводилось при избытке кислоты, для того чтобы избежать влияния изменений концентрации кислоты и температуры в процессе реакции. В качестве основных параметров, для расчета кинетических показателей были использованы изменения массы твердой фазы и время ее взаимодействия с раствором.

Для количественного описания кинетики процесса растворения были ис-

пользованы зависимости, основанные на классических закономерностях топохимических процессов [184], а также известных кинетических зависимостях электрохимического процесса кислотной коррозии металлов с катодной и анодной поляризацией [185, 186]. При этом были сделаны ряд допущений, вытекающих из структуры сырья и особенностей самого химического процесса.

Так, поскольку процесс растворения происходит с участием твердой фазы, механизм такого процесса не может быть одностадийным, а следовательно, порядок реакции для кислоты может быть большим единицы. При этом, учитывая, что структура твердой фазы для всех частей представляет монолитный беспористый материал, можно считать невозможным протекание процесса во внутридиффузионной области, а принимая во внимание выделение газа на поверхности можно также считать маловероятным протекание процесса и во внешнедиффузионной области.

Исходя из этого, в качестве наиболее подходящей модели для описания кинетики процесса растворения был взят классический закон действующих масс. При этом было учтено, что при наличии промежуточных стадий, находящихся в квазистационарном равновесии по отношению к лимитирующей стадии, возможно наблюдение порядка по реагентам более чем 2. Поэтому формально скорость химической реакции в каждый конкретный момент времени может иметь любой целочисленный порядок по кислоте и может быть записана как

$$r = \frac{dn}{d\tau \cdot S} = -A \cdot e^{\frac{E}{RT}} \cdot c^n \quad (88)$$

где, r – скорость химического растворения твердой фазы, моль/($m^2 \cdot c$); dn – изменение количества твердой фазы (моль) за промежутки времени $d\tau$; S – геометрическая площадь образца, m^2 ; A – предэкспоненциальный множитель, (моль/л) $^n \cdot c^{-1}$; E – энергия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная, кДж/моль·К; T – температура процесса, К; c – концентрация кислоты в растворе, моль/л, n – порядок реакции по кислоте.

В качестве первого приближения скорость растворения может быть рассчитана как

$$r = \frac{\Delta m}{\tau \cdot S} \approx \frac{dm}{d\tau \cdot S} \quad (89)$$

где, Δm – изменение количества твердой фазы (моль) за промежутки вре-

мени τ ; S – геометрическая площадь образца, m^2 .

В случае если процесс действительно протекает в кинетической области, то зависимость логарифма скорости должна быть линейно связана с обратной температурой и логарифмом начальной концентрации кислоты, а величина порядка реакции (n) должна находиться в пределах (0 – 4) и быть близкой к целочисленному значению:

$$\ln(r) = \ln(A) - \frac{E}{RT} + n \cdot \ln(c_0) \quad (90)$$

где, A – предэкспоненциальный множитель, $1/(\text{моль/л})^n$; E – энергия активации процесса, кДж/моль .

Проведенные экспериментальные исследования подтвердили сделанные допущения. Как оказалось, данная зависимость, действительно достаточно точно описывает кинетику реального процесса.

Это позволило рассчитать значения порядка реакции по кислоте, значения предэкспоненциального множителя и энергии активации, а также установить существование для каждой из частей области протекания реакции, переход между которыми зависит от концентрации кислоты и температуры.

При этом для уточнения кинетических коэффициентов уравнения (4.28) их расчет проводился методом наименьших квадратов по выведенному аналитически интегральному кинетическому уравнению для любого положительного целочисленного порядка по кислоте:

$$\tau = \frac{1}{k \cdot S_{\text{уд}} \cdot c_{\text{кон}}^n} \left[\ln\left(\frac{m_0}{m}\right) - \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) - \sum_1^n \frac{c_{\text{кон}}^{n-1}}{n-1} \left\{ \frac{1}{c_0^{n-1}} - \frac{1}{c^{n-1}} \right\} \right] \quad (91)$$

где τ – время растворения твердой фазы, сек; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность твердой фазы, $m^2/\text{моль}$; m_0 – начальное количество твердой фазы, моль; m – конечное количество твердой фазы, моль; c_0 – начальная концентрация кислоты, моль/л; c – текущая концентрация кислоты, моль/л; $c_{\text{кон}}$ – концентрация кислоты при полном взаимодействии с твердой фазой, моль/л.

Как было установлено из экспериментальных исследований (табл. 38, 39), наиболее сложной является кинетика растворения железной оболочки, для описания которой требуется три различных кинетических уравнения (рис. 23, 24). Первое уравнение описывает процесс, который протекает при низких концен-

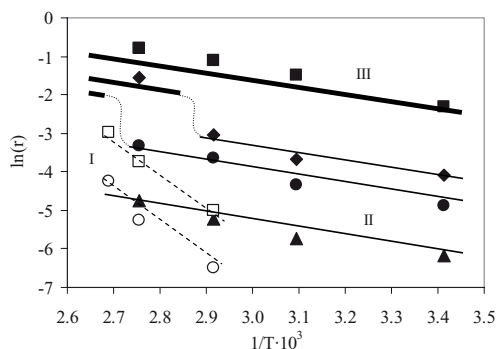


Рис. 23. Зависимость скорости процесса растворения оболочки от обратной температуры при различных концентрациях кислот: ■ - 20%; ♦ - 10%; ● - 7.12%; ▲ - 3.56%; □ - 1.52%; ○ - 0.76%; I, II, III – макрокинетические зоны.

трациях и высоких температурах, и характеризуется высокой энергией активации (90 кДж/моль) со вторым порядком по кислоте. Второй процесс протекает при низких температурах, но более высоких концентрациях и имеет энергию активации около 20 кДж/моль с тем же порядком по кислоте (II). И, наконец, третий процесс имеет практически такую же энергию активации как у второго, но первый порядок по кислоте, протекая при высоких температурах и концентрациях кислоты (III).

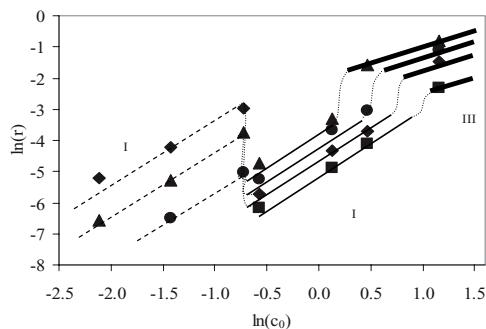


Рис. 24. Зависимость скорости процесса растворения оболочки от логарифма начальной концентрации кислоты при температурах: ■ – 293 К; ● – 323 К; ▲ – 343 К; ♦ – 363 К. I, II, III – макрокинетические зоны.

Таблица 38

Время растворения железной оболочки в зависимости от температуры и начальной концентрации кислоты

Т, К	m ₀		Δm		c ₀		τ, с
	Г	моль	г	Моль	%, масс	Моль/л	
343	0.66	0.011786	0.22	0.003929	3.04	0.48254	900
363	0.44	0.007857	0.17	0.003036	3.04	0.48254	300
372	0.27	0.004821	0.08	0.001429	3.04	0.48254	100
343	0.60	0.010714	0.07	0.00125	1.52	0.24127	1200
363	0.53	0.009464	0.10	0.001786	1.52	0.24127	600
372	0.43	0.007679	0.11	0.001964	1.52	0.24127	300
363	0.60	0.010714	0.05	0.000893	0.76	0.120635	900
372	0.55	0.009821	0.11	0.001964	0.76	0.120635	600
293	8.38	0.149643	6.34	0.113214	20	3.174603	300
323	9.50	0.169643	7.39	0.131964	20	3.174603	150
343	3.49	0.062321	2.55	0.045536	20	3.174603	60
363	3.41	0.060893	1.95	0.034821	20	3.174603	30
293	8.20	0.146429	3.16	0.056429	10	1.587302	600
323	1.81	0.032321	0.32	0.005714	10	1.587302	120
343	1.79	0.031964	0.43	0.007679	10	1.587302	90
363	1.70	0.030357	0.93	0.016607	10	1.587302	60
293	6.94	0.123929	1.77	0.031607	7.125	1.130952	900
323	0.99	0.017679	0.10	0.001786	7.125	1.130952	300
343	0.79	0.014107	0.26	0.004643	7.125	1.130952	240
363	1.53	0.027321	0.34	0.006071	7.125	1.130952	90
293	5.72	0.102143	0.67	0.011964	3.56	0.565079	1200
323	1.62	0.028929	0.09	0.001607	3.56	0.565079	300
343	2.09	0.037321	0.28	0.005	3.56	0.565079	300
363	1.03	0.018393	0.13	0.002321	3.56	0.565079	240

**Значения основных кинетических величин процесса растворения
оболочки в зависимости от температуры и
начальной концентрации кислоты**

T, К	C, моль/л	τ , с	$\tau_{расч}$, с	γ_0 , моль/(с·м ²)	n	Ln(A)	E, кДж/моль
343	0.48254	900	1075	0.006633	2	25.3	82.9
363	0.48254	300	261	0.023961	2	25.3	82.9
372	0.48254	100	96	0.051698	2	25.3	82.9
343	0.24127	1200	1310	0.001521	2	25.3	82.9
363	0.24127	600	447	0.005130	2	25.3	82.9
372	0.24127	300	325	0.014500	2	25.3	82.9
363	0.12064	900	743	0.001423	2	25.3	82.9
372	0.12064	600	993	0.005482	2	25.3	82.9
343	3.17460	300	282	0.098175	1	4.3	18.8
363	3.17460	150	160	0.227786	1	4.3	18.8
372	3.17460	60	68	0.361888	1	4.3	18.8
293	3.17460	30	29	0.451879	1	4.3	18.8
323	1.58730	600	947	0.022508	2	2.7	19.3
343	1.58730	120	101	0.025003	2	2.7	19.3
363	1.58730	90	95	0.047916	2	2.7	19.3
293	1.58730	60	54	0.209955	1	4.3	18.8
323	1.13095	900	938	0.007551	2	2.7	19.3
343	1.13095	300	106	0.005327	2	2.7	19.3
363	1.13095	240	270	0.025871	2	2.7	19.3
293	1.13095	90	119	0.044146	2	2.7	19.3
323	0.56508	1200	1387	0.002089	2	2.7	19.3
343	0.56508	300	231	0.002906	2	2.7	19.3
363	0.56508	300	416	0.007950	2	2.7	19.3
293	0.56508	240	252	0.008725	2	2.7	19.3

Растворение отрицательного электрода, представляющего собой никель-железный сплав, характеризуется двумя макрокинетическими зонами, имеющими одинаковые значения энергии активации (65 кДж/моль) и предэкспоненциального множителя, но отличающиеся порядком реакции по кислоте (табл. 40, 41; рис. 25, 26). Такое значение энергии активации свидетельствует о кинетическом характере процесса, а снижение порядка реакции с 3-его до 2-го при увеличении температуры указывает на наличие как минимум одной промежуточной стадии с учетом ионов водорода, которая находится в квазистационарном равновесии с лимитирующей стадией. При увеличении температуры, скорость данной стадии становится настолько высокой, что перестает влиять на суммарную скорость растворения твердой фазы.

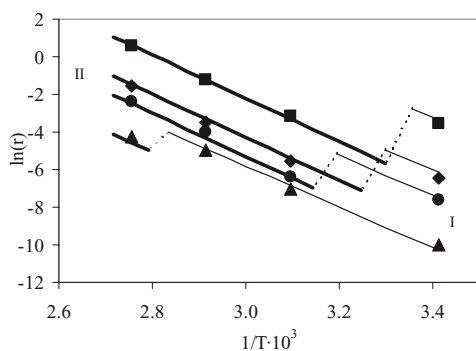


Рис. 25. Зависимость скорости процесса растворения отрицательного электрода от обратной температуры при различных концентрациях кислот:
 ■ - 20%; ♦ - 10%; ● - 7.12%; ▲ - 3.56%
 I, II – макрокинетические зоны.

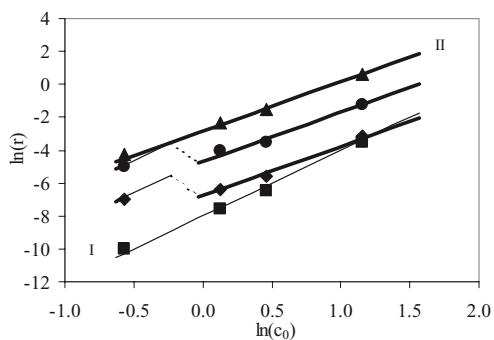


Рис. 26. Зависимость скорости процесса растворения отрицательного электрода от логарифма начальной концентрации кислоты при температурах:
 ■ - 293 К; ♦ - 323 К; ● - 343 К; ▲ - 363 К.
 I, II – макрокинетические зоны.

Таблица 40

**Время растворения отрицательного электрода в зависимости
от температуры и концентрации кислоты**

Т, К	m ₀		Δm		c ₀		τ, с
	г	моль	г	моль	%, масс	моль/л	
293	1.96	0.03500	1.44	0.02571	20	3.17460	300
323	0.33	0.00589	0.17	0.00304	20	3.17460	60
343	0.34	0.00607	0.28	0.00500	20	3.17460	30
363	0.30	0.00536	0.29	0.00518	20	3.17460	10
293	1.25	0.02232	0.2	0.00357	10	1.58730	600
323	0.36	0.00643	0.02	0.00036	10	1.58730	150
343	0.34	0.00607	0.17	0.00304	10	1.58730	120
363	0.31	0.00554	0.24	0.00429	10	1.58730	60
293	0.35	0.00625	0.02	0.00036	7.125	1.13095	600
323	0.35	0.00625	0.02	0.00036	7.125	1.13095	180
343	0.35	0.00625	0.11	0.00196	7.125	1.13095	60
363	0.24	0.00429	0.1	0.00179	7.125	1.13095	40
293	0.34	0.00607	0.005	0.00009	3.56	0.56508	900
323	0.32	0.00571	0.02	0.00036	3.56	0.56508	360
343	0.33	0.00589	0.12	0.00214	3.56	0.56508	300
363	0.35	0.00625	0.16	0.00286	3.56	0.56508	180

Таблица 41

**Значения основных кинетических величин процесса растворения
отрицательного электрода в зависимости
от температуры и начальной концентрации кислоты**

Т, К	C, моль/л	τ, с	τ _{расч} , с	γ ₀ , моль/(с·м ²)	n	ln(A)	E, кДж/моль
293	3.17460	600	695	0.02690	3	19.09	65.8
323	3.17460	60	82	0.06114	2	19.09	65.8
343	3.17460	30	47	0.29653	2	19.09	65.8
363	3.17460	10	26	1.75330	2	19.09	65.8
293	1.58730	600	627	0.00152	3	19.09	65.8
323	1.58730	150	26	0.00191	2	19.09	65.8
343	1.58730	120	76	0.02967	2	19.09	65.8
363	1.58730	60	46	0.12940	2	19.09	65.8
293	1.13095	600	563	0.00049	3	19.09	65.8
323	1.13095	180	52	0.00164	2	19.09	65.8
343	1.13095	60	81	0.03218	2	19.09	65.8
363	1.13095	40	32	0.06885	2	19.09	65.8
293	0.56508	900	1134	0.00008	3	19.09	65.8
323	0.56508	360	406	0.00091	3	19.09	65.8
343	0.56508	300	728	0.00815	3	19.09	65.8
363	0.56508	180	155	0.01823	2	19.09	65.8

Для процесса растворения отрицательной электродной массы (табл. 42, 43; рис. 27, 28). также можно выделить две макрокинетические зоны, отличающиеся в первую очередь порядком реакции (2 для низких температур и концентраций и 1 при повышении температуры), но также имеющие и различные энергии активации (13 и 23 кДж/моль, соответственно). Более низкий порядок реакции указывает на меньшее количество промежуточных стадий, находящихся в квазистационарном равновесии с лимитирующей стадией, а достаточно низкие значения энергии активации указывают на вероятность протекания сопряженных реакций, поскольку одновременное протекание эндотермического процесса с экзотермическим приводит к меньшему значению наблюдаемой энергии активации суммарного процесса.

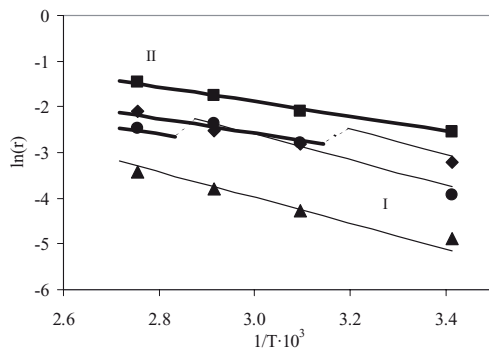


Рис. 27. Зависимость скорости процесса растворения отрицательной электродной массы от обратной температуры при различных концентрациях кислот:
 ■ - 20%; ♦ - 10%; ● - 7.12%; ▲ - 3.56%
 I, II – макрокинетические зоны.

В первую очередь это связано с составом и структурой электродной массы, которая состоит не из компактного металла, а из смеси гидроксидов и оксидов кадмия и никеля с добавкой гидроксида калия. В результате, такая масса в процессе растворения приобретает пористую поверхность, увеличивая, таким образом, наблюдаемую скорость растворения.

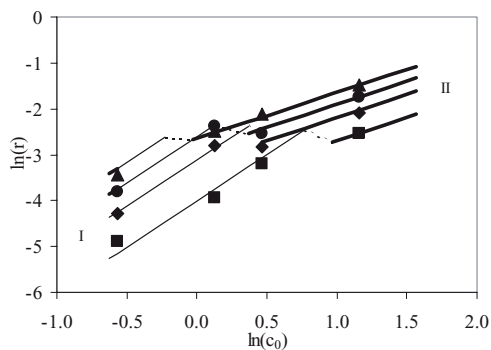


Рис. 28. Зависимость скорости процесса растворения отрицательной электродной массы от логарифма начальной концентрации кислоты при температурах:

■ – 293 К; ◆ – 323 К; ● – 343 К; ▲ – 363 К.

I, II – макрокинетические зоны.

Таблица 42

Время растворения отрицательной электродной массы в зависимости от температуры и концентрации кислоты

Т, К	M ₀		Δm		c ₀		τ, с
	г	моль	г	моль	%, масс	моль/л	
293	1.77	0.0316	1.34	0.0239	20	3.17460	60
323	3.54	0.0632	3.35	0.0598	20	3.17460	60
343	2.32	0.0414	2.12	0.0379	20	3.17460	60
363	2.24	0.0400	2.15	0.0384	20	3.17460	60
293	1.82	0.0325	1.12	0.0200	10	1.58730	90
323	2.90	0.0518	2.08	0.0371	10	1.58730	90
343	2.34	0.0418	1.98	0.0354	10	1.58730	90
363	2.66	0.0475	2.36	0.0421	10	1.58730	60
293	1.57	0.0280	0.84	0.0150	7.125	1.13095	150
323	3.13	0.0559	2.18	0.0389	7.125	1.13095	120
343	2.30	0.0411	1.81	0.0323	7.125	1.13095	90
363	2.22	0.0396	1.12	0.0200	7.125	1.13095	30
293	1.27	0.0227	0.47	0.0084	3.56	0.56508	240
323	2.84	0.0507	0.84	0.0150	3.56	0.56508	120
343	2.42	0.0432	1.06	0.0189	3.56	0.56508	120
363	2.15	0.0384	0.93	0.0166	3.56	0.56508	90

Таблица 43

**Значения основных кинетических величин процесса растворения
отрицательной электродной массы в зависимости
от температуры и начальной концентрации кислоты**

Т, К	С, моль/л	τ, с	τ _{расч} , с	γ ₀ , моль/(с·м ²)	N	ln(A)	E, кДж/моль
293	3.17460	60	60	0.07828	1	1.74	13.2
323	3.17460	60	85	0.18419	1	1.74	13.2
343	3.17460	60	49	0.14249	1	1.74	13.2
363	3.17460	60	50	0.18858	1	1.74	13.2
293	1.58730	90	79	0.04045	2	5.55	23.3
323	1.58730	90	74	0.05378	1	1.74	13.2
343	1.58730	90	83	0.07998	1	1.74	13.2
363	1.58730	60	79	0.14803	1	1.74	13.2
293	1.13095	150	125	0.01957	2	5.55	23.3
323	1.13095	120	128	0.06079	2	5.55	23.3
343	1.13095	90	89	0.09325	2	5.55	23.3
363	1.13095	30	31	0.08387	1	1.74	13.2
293	0.56508	240	308	0.00751	2	5.55	23.3
323	0.56508	120	118	0.01399	2	5.55	23.3
343	0.56508	120	139	0.02718	2	5.55	23.3
363	0.56508	90	79	0.03246	2	5.55	23.3

Наконец, следует отметить отсутствие четко выраженных макрокинетических зон для процесса растворения положительного электрода и положительной электродной массы (табл. 44, 45; рис. 29, 30). Обработка экспериментальных данных не приводит к статистически значимым различиям для энергии активации, предэкспоненциального множителя и порядка реакции при низких и высоких концентрациях и температурах. Порядок реакции на всем диапазоне концентраций и температур равен 1, а энергия активации – 13 кДж/моль, как и для растворения отрицательной электродной массы при низких температурах.

Также установлено, что для всех частей никель-кадмиевых аккумуляторов отсутствует функциональная связь между константой скорости реакции и полнотой перехода твердой фазы в раствор, что однозначно указывает на независимость процесса растворения от состояния поверхности образцов и также подтверждает кинетический характер процесса растворения [184].

Анализ полученных кинетических зависимостей также показал, что изменение механизма процесса не всегда сопровождается повышением скорости реакции, в результате чего, при определенных условиях, возможно снижение скорости растворения при увеличении концентрации кислоты или температуры.

При этом также было обнаружено, что для каждой температуры реакции существует некоторая граничная концентрация, которая и определяет возможность протекания реакции по одному из механизмов.

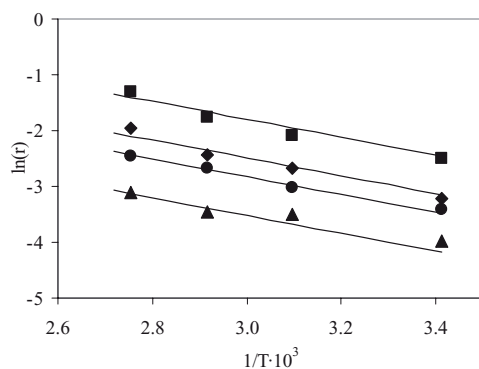


Рис. 29. Зависимость скорости процесса растворения положительной электродной массы и положительного электрода от обратной температуры при различных концентрациях кислот:
 ■ – 20%; ♦ – 10%; ● – 7.12%; ▲ – 3.56%

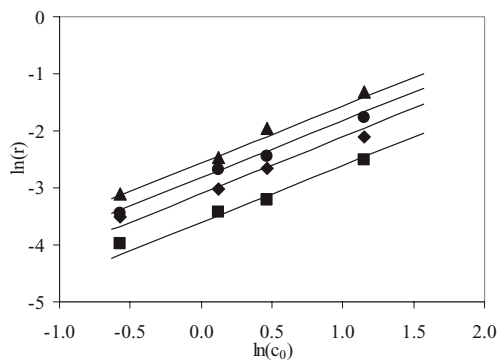


Рис. 30. Зависимость скорости процесса растворения положительной электродной массы и положительного электрода от логарифма начальной концентрации кислоты при температурах:
 ■ – 293 К; ♦ – 323 К; ● – 343 К; ▲ – 363 К.

Таблица 44

Время растворения положительной электродной массы и положительного электрода в зависимости от температуры и концентрации кислоты

Т, К	m ₀		Δm		C ₀		τ, с
	г	моль	г	моль	%, масс	моль/л	
293	1.95	0.03482	0.36	0.00643	20	3.17460	60
323	3.95	0.07054	1.62	0.02893	20	3.17460	120
343	3.66	0.06536	2.38	0.04250	20	3.17460	120
363	3.51	0.06268	2.24	0.04000	20	3.17460	60
293	1.75	0.03125	0.32	0.00571	10	1.58730	90
323	3.65	0.06518	1.27	0.02268	10	1.58730	120
343	3.99	0.07125	1.51	0.02696	10	1.58730	120
363	3.37	0.06018	1.56	0.02786	10	1.58730	120
293	1.26	0.02250	0.27	0.00482	7.125	1.13095	120
323	3.16	0.05643	1.55	0.02768	7.125	1.13095	240
343	3.94	0.07036	2.24	0.04000	7.125	1.13095	240
363	3.45	0.06161	1.63	0.02911	7.125	1.13095	120
293	2.00	0.03571	0.50	0.00893	3.56	0.56508	300
323	3.69	0.06589	1.21	0.02161	3.56	0.56508	240
343	3.62	0.06464	1.16	0.02071	3.56	0.56508	240
363	3.57	0.06375	0.54	0.00964	3.56	0.56508	120

Таблица 45

Значения основных кинетических величин процесса растворения положительной электродной массы и положительного электрода в зависимости от температуры и начальной концентрации кислоты

Т, К	C, моль/л	τ, с	τ _{расч} , с	γ ₀ , моль/(с·м ²)	n	ln(A)	E, кДж/моль
293	3.17460	60	42	0.06047	1	1.82	13.2
323	3.17460	120	69	0.08237	1	1.82	13.2
343	3.17460	120	108	0.17077	1	1.82	13.2
363	3.17460	60	80	0.32812	1	1.82	13.2
293	1.58730	90	84	0.04031	1	1.82	13.2
323	1.58730	120	117	0.06935	1	1.82	13.2
343	1.58730	120	100	0.07889	1	1.82	13.2
363	1.58730	120	102	0.10391	1	1.82	13.2
293	1.13095	120	142	0.03627	1	1.82	13.2
323	1.13095	240	284	0.06006	1	1.82	13.2
343	1.13095	240	300	0.08447	1	1.82	13.2
363	1.13095	120	158	0.11517	1	1.82	13.2
293	0.56508	300	369	0.01884	1	1.82	13.2
323	0.56508	240	382	0.04036	1	1.82	13.2
343	0.56508	240	274	0.03852	1	1.82	13.2
363	0.56508	120	74	0.02706	1	1.82	13.2

Статистическая обработка данных позволила установить общую зависимость граничной концентрации от температуры, с соответствующими коэффициентами для каждой из частей отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов.

$$c_{гр} = \frac{c_{макс}}{1 + \left(\frac{T}{T_{гр}}\right)^{\Delta T}} \quad (92)$$

где, $c_{гр}$ – концентрация кислоты при которой происходит изменение кинетических показателей, моль/л; $c_{макс}$ – концентрация кислоты при которой происходит изменение кинетических показателей при отсутствии подогрева, моль/л; $T_{гр}$ – температура, при которой граничная концентрация уменьшается вдвое, К; ΔT – параметр, определяющий силу влияния температуры на граничную концентрацию.

Таблица 46

Значения коэффициентов уравнения (4.30) для различных частей отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов

Наименование	$c_{макс}$	$T_{гр}$	ΔT
Оболочка	3.206	356	10.9
Отрицательный электрод	12.8	268	8.0
Отрицательная электродная масса	2.05	364	12.0
Положительная электродная масса и положительный электрод	-	-	-

Таким образом, в результате проведенных кинетических исследований были получены зависимости, учитывающие наличие различных макрокинетических зон, а также позволяющие производить расчет кинетических показателей для каждой из таких зон. Это позволяет создать полную математическую модель процесса растворения отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов, достаточную для проведения расчетов основного оборудования, а также для проведения оптимизационных расчетов технологического режима процесса растворения как оболочки так и внутренней части отработанных аккумуляторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ОСАЖДЕНИЮ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Методика изучения процесса осаждения соединений металлов

Для определения наилучших условий процесса осаждения соединений железа [185], никеля [187] и кадмия [185] были проведены исследования с нитратами этих металлов и раствором карбоната натрия, при этом основное внимание в исследованиях было уделено установлению закономерностей изменения параметров, которые могли бы быть использованы в качестве контрольных при проведении реального технологического процесса [188].

Для этого был использован реактор периодического типа с роторной мешалкой со скоростью вращения 300 об/мин, для снятия влияния диффузионного фактора взаимодействия между двумя растворами.

В качестве исходных растворов использовались кислые растворы, содержащие отдельные металлы (железо, никель, кадмий), а также растворы содержащие смесь всех трех металлов одновременно. Нейтрализация раствора проводилась раствором карбоната натрия близким к насыщенному.

Раствор соды с концентрацией 212 г/л (2 моль/л) подавался как одноразово (для изучения кинетики), так и малыми порциями с постоянной скоростью 1 – 2 мл в минуту (для изучения собственно процесса нейтрализации).

Контроль процесса велся с помощью наблюдения двух основных показателей – pH и ОВП среды. Температура процесса поддерживалась равной 323 К.

Осадки после завершения процесса осаждения отфильтровывались на вакуум фильтре, высушивались при температуре не более 363 К и анализировались на наличие примесей с помощью лазерной-масспектрометрии, на фазовый состав методами рентгеновской дифрактометрии и дериватографическим анализом. Дисперсный анализ проводился денситометрическим методом, а также с помощью оптической микроскопии.

Основным отличием процесса извлечения солей кадмия [189] и солей никеля из растворов является образование осадков, которые имеют вид аморфных частиц либо мелкодисперсных кристаллических осадков [190]. Поэтому, для проведения эксперимента была использована установка, представляющая собой мешалку с дозированной подачей исходного раствора и с постоянным замером

концентраций, pH и ОВП получаемой суспензии.

Для изучения влияния температуры установка была снабжена подогревом, что позволило также изучить тепловые эффекты самих процессов.

Методика эксперимента заключается в том, что к раствору солей или осадителя в дозированном виде добавляется по частям с определенной скоростью либо осадитель в раствор солей выбранных металлов, либо раствор после растворения никеля, кадмия и железа в раствор осадителя.

Кинетика взаимодействия карбоната натрия с растворами нитратов

Как было показано при проведении термодинамических растворов, образование карбонатов железа, кадмия и никеля должно проходить при различных значениях pH раствора, что позволяет организовать их раздельное осаждение при постепенном добавлении карбонатного раствора.

Изучение кинетики процесса нейтрализации кислых растворов показало, что изменение pH раствора при добавлении карбоната натрия практически полностью завершается уже на 1 минуте (рис. 31). Изменение ОВП проходит несколько более медленно, однако и этот параметр устанавливается на постоянном уровне не более чем за 2 мин.

Таким образом, 2 минуты можно принять за время, которое необходимо для получения адекватной информации о состоянии раствора при осуществлении контроля за технологическим процессом. При добавлении за это время порции раствора соды, большей, чем 1 % от необходимого количества, может привести к появлению в осадках примесей других металлов, а более медленное добавление соды будет приводить к снижению производительности процесса.

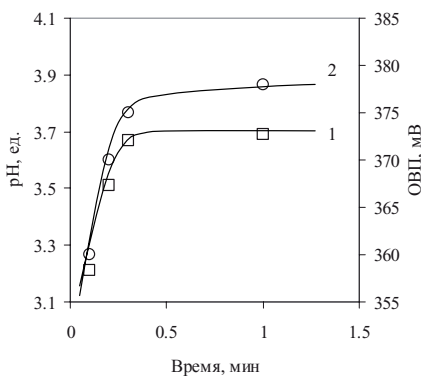


Рис. 31. Изменение pH (1) и ОВП (2) при нейтрализации соединений железа.

Осаждение железа

Процесс осаждения соединений железа не является основным для данной технологии, однако его наличие в рабочих растворах может привести к загрязнению осадков карбоната кадмия и никеля хорошо заметным (красным) оксидом железа. Поэтому основной целью данного этапа исследований стало получение данных о процессе нейтрализации соединений железа.

Согласно проведенным ранее термодинамическим расчетам ионы железа при добавлении карбонат-ионов осаждаются первыми, при этом процесс связывания ионов железа происходит не только (и не столько) за счет образования карбоната железа, который согласно проведенным ранее термодинамическим расчетам может и должен образовываться при данных условиях, сколько за счет образования гидроксида железа.

Это подтверждается не только зависимостью изменения pH от количества добавленного карбоната натрия, но также и изменениями физико-химических показателей раствора. Вначале происходит изменение цвета раствора при постоянном выделении углекислого газа, что свидетельствует о реакции карбонат- и бикарбонат ионов с ионом водорода, и лишь затем происходит образование устойчивого светло-коричневого осадка, которое также сопровождается выделением углекислого газа. Таким образом, несмотря на возможность образования карбоната железа, процесс образования гидроксида железа протекает с большей скоростью и конечным продуктом осаждения становится не карбонат железа, а аморфный гидроксид железа.

Эти выводы подтверждаются

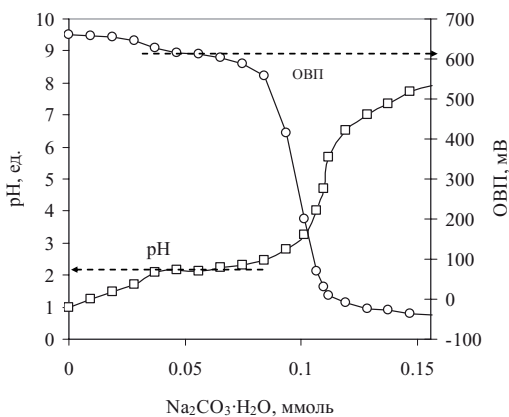


Рис. 32. Изменение pH и ОВП процесса осаждения солей железа при нейтрализации 1 л раствора азотнокислого железа.

данными рентгеноструктурного анализа полученных образцов (рис. 33, 34), а также данным дериватографического анализа, которые указывают на то что, полученный осадок состоит в основном из гидратированного оксида железа, не имеющего четких линий

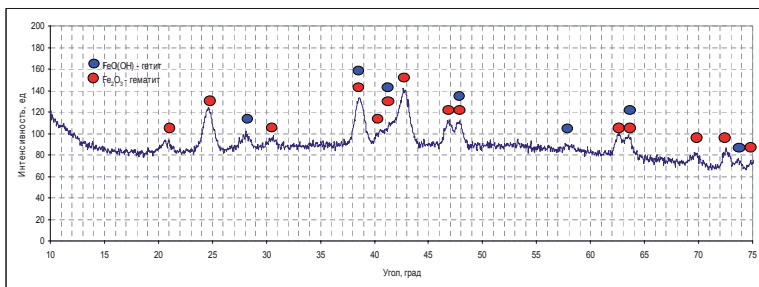


Рис. 33. Результаты рентгеноструктурного осадка из железосодержащих растворов.

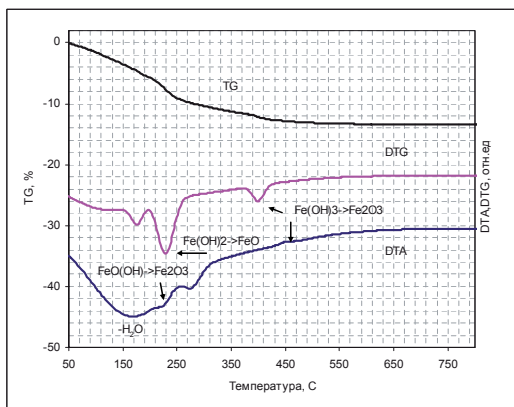


Рис. 34. Результаты термического анализа осадка из железосодержащих растворов.

карбоната железа и наличием размытых линий, близких к линиям смешанного оксида железа. Сравнение тепловых эффектов и потерь массы указывают на наличие в осадке преимущественно гидратированного оксида железа, при отсутствии в его составе карбоната железа, что подтверждает предположения о механизме осаждения, сделанные ранее.

Из рис. 32 также видно, что завершение процесса осаждения железа характеризуется четко выраженным изменением pH и ОВП раствора, и pH более 3.5, а также снижение ОВП до 100 мВ является свидетельством полного завершения процесса.

Осаждение кадмия

Как и для растворов нитрата железа, процесс осаждения соединений кадмия протекает достаточно быстро – изменение основных параметров завершается уже на 2 – 5 минуте. Процесс осаждения карбоната протекает при практически постоянном значении pH и ОВП на уровне 4.2 – 4.5 ед. и 150 – 200 мВ соответственно (рис. 35). Таким образом, повышение pH до значений более чем 5.0 при одновременном снижении ОВП менее 200 мВ можно считать признаком окончания процесса осаждения соединений кадмия.

Проведенный рентгенодифракционный анализ осадка (рис. 36) показал наличие в нем исключительно карбоната кадмия. Эти выводы также подтверждаются данными дериватографического анализа, согласно которому не выявлено иных термических эффектов кроме процессов удаления влаги и разложения карбоната кадмия до оксида (рис.37).

Осаждение ионов никеля, как и осаждение ионов железа может приводить к образованию как карбоната, так и гидроксида никеля [191]. Однако проведенные эксперименты показали, что зависимости pH и ОВП от количества добавляемого карбоната натрия не имеют

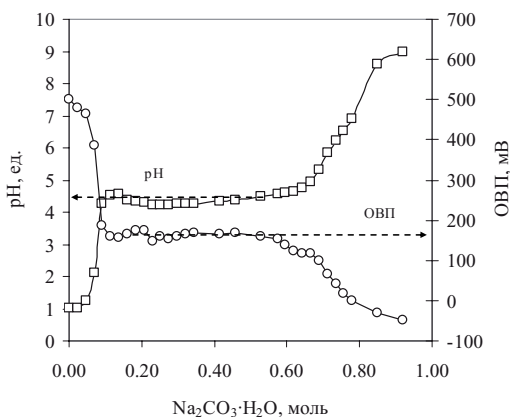


Рис. 35. Изменение pH и ОВП раствора при осаждении соединений кадмия карбонатом натрия из 1 л раствора азотнокислого кадмия.

значимых (находящихся за пределом ошибки измерений) отклонений от обычной кривой нейтрализации, что свидетельствует об образовании осадка как вещества относительно стабильного состава.

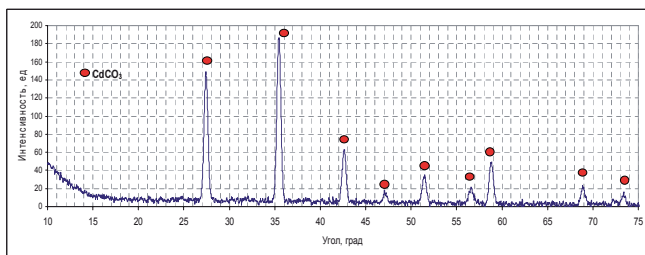


Рис. 36. Дифрактограмма осадка после реакции нитрата кадмия с карбонатом натрия.

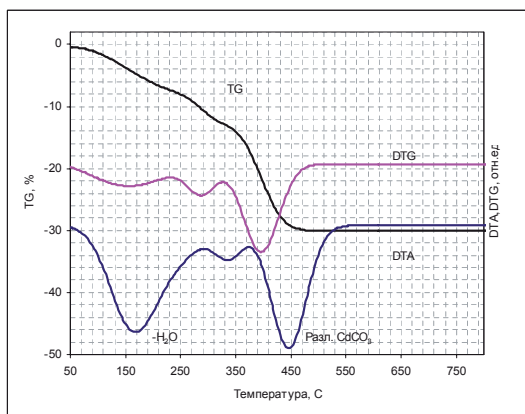


Рис. 37. Данные термического анализа осадка после реакции нитрата кадмия с карбонатом натрия.

Осаждение никеля

Как и для ионов кадмия, при осаждении ионов никеля [192] проходит при практически постоянном значении pH и ОВП равном 6.0 – 6.2 и 0 – 20 мВ соответственно. Превышение pH значения 6.5 и снижение ОВП до значений менее чем 20 мВ может рассматриваться в качестве четкого и надежного признака окончания процесса осаждения. Проведенный анализ раствора показал, что в

этом случае содержание никеля в растворе не превышает 0.2 мг/л, что соответствует 99.9 % степени извлечения никеля из рабочих растворов.

Особенно-стью осаждения ионов никеля [188] из карбонатных растворов является практическая невозможность получения чистого карбоната никеля. В зависимости от условий осаждения осадок содержит смесь карбоната и гидроксида никеля, что и обуславливает название этого продукта – основной карбонат никеля, поэтому для определения качества осажденного продукта был проведен анализ полученного осадка (рис. 39).

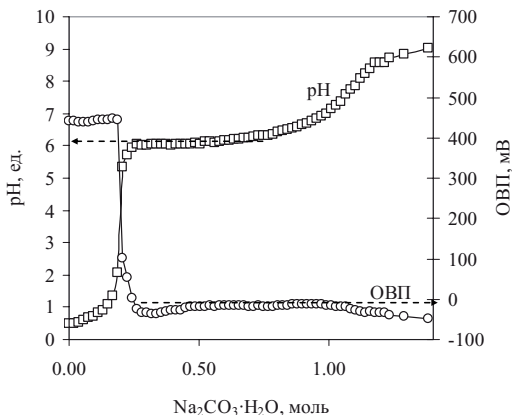


Рис. 38. Изменение pH и ОВП раствора при осаждении соединений никеля карбонатом натрия из 1 л раствора азотнокислого никеля.

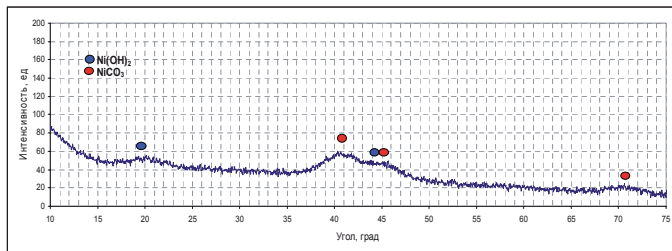


Рис. 39. Дифрактограмма осадка после взаимодействия раствора нитрата никеля с карбонатом натрия.

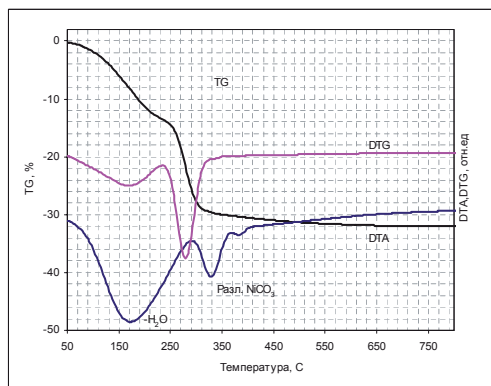


Рис. 40. Термограмма осадка после взаимодействия раствора нитрата никеля с карбонатом натрия.

Как и в случае с кадмием, основной фазой осадка является карбонат никеля, с небольшой (до 5 %) примесью гидроксида никеля. Кроме того, в отличие от осадков карбоната кадмия, он имеет более высокую степень дисперсности.

Осаждение раствора после растворения внутренней части показало, что наличие всех трех металлов в растворе не изменяет ранее полученных закономерностей (рис. 41), а проверка качества полученных осадков подтвердила их соответствие требованиям промышленности.

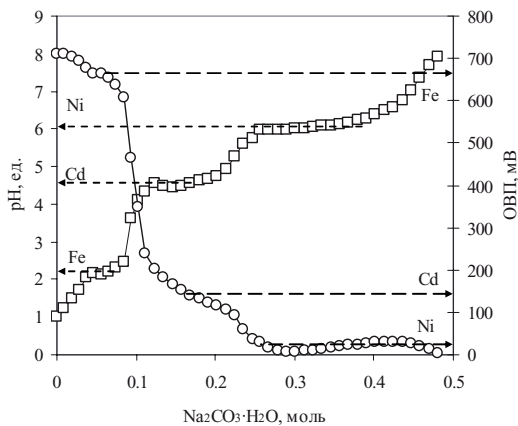


Рис. 41. Изменение pH и ОВП раствора при взаимодействии карбоната натрия с 1 л раствора после растворения внутренней части.

ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ

Технологический режим стадии растворения

Поскольку растворение внутренней части в одну стадию приводит к резкому повышению общего времени растворения твердой фазы, то в качестве основы для технологии был взят трехстадийный процесс растворения. На первой стадии происходит растворение основной части железной оболочки, открывающее доступ к внутренней части отработанных аккумуляторов, после чего происходит частичное растворение твердой фазы с получением практически нейтрального раствора, и наконец – полное растворение металла, проходящее при избытке кислоты.

Для расчета оптимальных режимов проведения технологического процесса была создана модель, которая позволила установить, что распределение количеств металла, а также температуры проведения всех трех стадий влияют только на суммарное время проведения процесса, не изменяя расходного коэффициента по кислоте.

В свою очередь, исследование кинетики и механизма процесса растворения никель-кадмиевых аккумуляторов в кислых растворах показало, что он не может быть описан одним единым кинетическим уравнением и в первую очередь это связано со сложностью состава и структуры каждой из частей отработанных источников питания.

Так, на первом этапе процесса растворения происходит взаимодействие раствора исключительно с внешней оболочкой, поскольку раствор физически не имеет доступа к внутренней части аккумулятора. Лишь после растворения около 70 % оболочки у раствора появляется возможность проконтактировать с электродной массой. Однако и в этом случае, за счет малой концентрации кислоты можно считать скорость растворения железа преобладающей. И для расчета этой стадии достаточно расчета только одного кинетического уравнения для растворения железной оболочки при низких концентрациях и высоких температурах.

На втором этапе, при растворении внутренней части отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов, в растворении принимают участие все его части – остатки оболочки, отрицательная электродная масса, отрицательный электрод и положительный электрод с положительной электродной массой. При

этом, в связи с тем, что они механически не отделены друг от друга, скорость растворения определяется скоростью наиболее медленного процесса, поскольку его наличие блокирует доступ раствора к остальным компонентам твердой фазы.

Таким образом, если для расчета первого этапа растворения достаточно знать только кинетику растворения железа, то для второго этапа необходимо производить расчет по всем четырем составным частям отработанных элементов питания.

Вторым моментом, усложняющим расчеты режима процесса растворения никель-кадмиевых аккумуляторов, является нестабильность кинетических показателей этого процесса. Согласно экспериментальным данным, каждая из составных частей имеет две области протекания с различными кинетическими параметрами и вероятность протекания реакции в каждой из областей определяется температурой реакции и концентрацией кислоты.

Таким образом, для расчета времени растворения внутренней части никель-кадмиевых аккумуляторов необходимо использовать как минимум 8 кинетических уравнений, а математическая модель должна включать в себя как минимум два независимых модуля расчетов – расчет процесса растворения оболочки и процесса растворения внутренней части, с близким, но различным набором кинетических уравнений.

В качестве основы математической модели были использованы интегральные уравнения для времени растворения твердой фазы в зависимости от начальных концентраций кислоты, объема раствора и температуры. При этом, поскольку для каждой из частей отработанных аккумуляторов существует две области кинетических параметров, определяемых начальной концентрацией и температурой, то для проведения расчетов была введена функция, позволяющая учитывать эту особенность без образования разрыва на границе перехода между этими областями. При этом, при создании математической модели было учтено, что время растворения определяется временем растворения части, имеющей наименьшую скорость растворения. Особенностью модели можно считать также учет отношения объема раствора к твердой фазе, что позволяет выбрать оптимальный объем аппарата.

Среди всех параметров влияющих на технологический процесс можно выделить всего пять наиболее значимых.

Во-первых, это степень растворения оболочки, которая будет определять

время проведения первой стадии. Согласно полученным экспериментальным кинетическим зависимостям, стремление к полному растворению будет приводить к очень большому времени данной технологической операции, при этом должно уменьшаться время проведения последующих стадий.

Действительно, согласно проведенным расчетам (рис. 42), растворение 99 % оболочки приводит к очень большому увеличению времени данной технологической стадии, однако уменьшение времени растворения внутренней части практически не изменяется, что позволяет рассматривать данный параметр как не влияющий на последующие стадии.

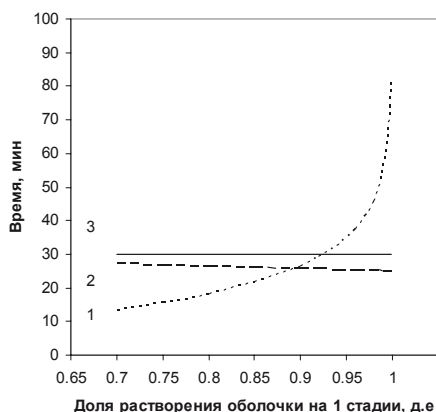


Рис. 42. Зависимость времени растворения каждой из стадий от степени растворения железной оболочки на первой стадии:

- 1 – время растворения оболочки, мин;
- 2 – время растворения на стадии полной нейтрализации кислоты, мин;
- 3 – время растворения на стадии полного растворения твердой фазы, мин.

Поэтому, учитывая необходимость синхронизации всех трех технологических стадий процесса растворения, наиболее оптимальным является проведение процесса растворения оболочки с 95 % степенью перевода металла в раствор, что будет происходить за 25-30 мин.

Вторым по важности технологическим параметром можно считать степень растворения металла на первой стадии. Как и в предыдущем случае важно проводить процесс за минимальное время, при этом обеспечивая приблизительно одинаковое время проведения, как стадии полной нейтрализации кисло-

ты, так и стадии полного растворения твердой фазы.

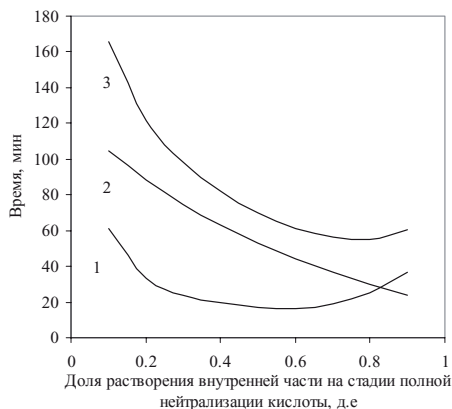


Рис. 43. Зависимость времени растворения внутренней части от распределения массы твердой фазы, перешедшей в раствор между стадиями:

- 1 – время растворения на стадии полной нейтрализации кислоты, мин;
- 2 – время растворения на стадии полного растворения твердой фазы, мин;
- 3 – суммарное время полного перевода внутренней части в растворимое состояние, мин.

Следует также отметить, что оптимальное значение равно 0.8 для доли растворения внутренней части на стадии полной нейтрализации кислоты не изменяется даже при изменении начальной концентрации кислоты, температуры и учета разогрева реакционной смеси в результате протекания реакции. При этом, повышение времени проведения процесса полной нейтрализации кислоты при снижении количества твердой фазы, перерабатываемой на данном этапе легко объясняется снижением начальной концентрацией кислоты, необходимой для проведения технологического процесса.

Третьим по важности технологическим параметром является концентрация кислоты, поступающая на стадию полного растворения твердой фазы.

Как было экспериментально установлено ранее, заметное выделение оксидов азота наблюдается только при высоких температурах, которые приблизительно на 30 К больше температуры перехода между макрокинетическими зонами, поэтому для выбора концентраций и температур, не приводящих к выделению оксидов азота, были проведены расчеты времени растворения оболочки

и внутренней части в зависимости от температуры и концентрации кислоты.

Как видно из рис. 44, при растворении оболочки процесс желательно проводить при температурах более 363 К. В этом случае возможно использование низконцентрированных растворов кислоты, что позволяет переводить железную оболочку в суспензию оксида железа практически без перевода в раствор внутренней части обработанных аккумуляторов.

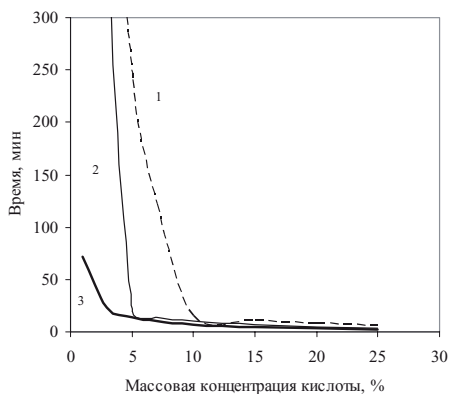


Рис. 44. Зависимость времени растворения оболочки в растворах азотной кислоты различной концентрации при различных температурах:
1 – 323 К; 2 – 343 К; 3 – 363 К.

Более сложная зависимость времени растворения внутренней части от начальной концентрации кислоты, что связано со сложностью состава и наличием различных макрокинетических зон.

В этом случае, процесс растворения более предпочтительно начинать при концентрации кислоты 12 – 17 % масс и температуре до 343 К, поскольку как увеличение концентрации при снижении температуры, так и увеличение температуры при более низких концентрациях будут приводить к возможным образованиям оксидов азота. Кроме того, при снижении начальной концентрации кислоты менее 7 %, время проведения процесса резко увеличивается даже при нагреве до температуры кипения раствора.

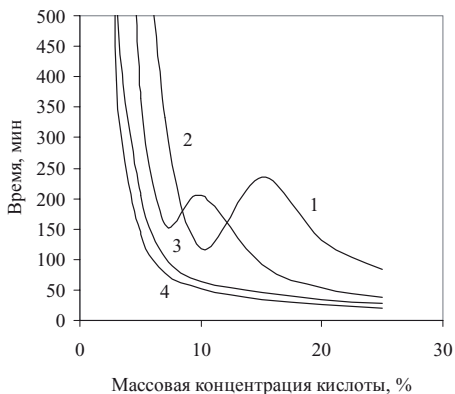


Рис. 45. Зависимость суммарного времени растворения внутренней части в растворах азотной кислоты различной концентрации при различных температурах: 1 – 313 К; 2 – 323 К; 3 – 343 К; 4 – 363 К.

Таким образом, температуры растворов для каждой из технологических стадий можно считать относительно независимыми параметрами, изменения которых в диапазоне 323 – 353 К, незначительно влияют на суммарное время растворения, а наименьшее суммарное время растворения сырья достигается при степени растворения оболочки около 95 %, и степени растворения внутренней части на стадии полного расходования кислоты в пределах от 75 до 85 %. При этом, на первой стадии оптимальным является концентрация кислоты 2 – 5 %, а на второй 12 – 17 %. Количество раствора для этих условий составляет 4 – 8 л/кг сырья, а суммарное время растворения отработанных источников питания находится в пределах 70 – 100 мин.

Поступивший на осаждение слабокислый раствор содержит три металла – железо, никель и кадмий, которые могут быть разделены с помощью последовательного осаждения.

Первым происходит осаждение железа в виде гидратированного оксида (табл. 47). Скорость добавления и концентрация содового раствора, температура позволяют получать осадки разной дисперсности и состава, что отражается на цвете осадка, который может быть использован в качестве пигмента желтого, красного и коричневого цветов.

**Параметры технологического процесса осаждения
соединений кадмия, никеля и железа**

Стадия технологического процесса	pH	ОВП, мВ
Исходный рабочий раствор	-1-1,3	650-750
Раствор после нейтрализации избыточной кислоты	1,3-1,5	650-750
Начало осаждения оксида железа	2,0-2,1	620-640
Конец осаждения оксида железа	3-3,9	150-170
Начало осаждения карбоната кадмия	4,1-4,5	150-200
Конец осаждения карбоната кадмия	4,8-5,2	130-150
Начало осаждения основного карбоната никеля	6,0-6,2	0 -50
Конец осаждения основного карбоната никеля	6,2-6,6	0-20
Полная нейтрализация рабочего раствора	7,1-8,0	0 - -50

Резкое снижение ОВП раствора и повышение pH до 3.9 позволяет четко определить окончание процесса осаждения железа. При этом осадок после отмывки практически не содержит соединений кадмия и никеля.

Дальнейшее добавление содового раствора или суспензии соды в воде позволяет выделить карбонат кадмия. При этом, за счет полного осаждения железа и высокой растворимости нитрата никеля до pH 6.0 осадок карбоната кадмия не содержит солей или гидроксидов этих металлов.

Наконец, последним происходит осаждение смешанного карбоната-гидроксида никеля, физико-химические свойства которого при осаждении зависят от температуры осаждения и концентрации добавляемого содового раствора.

Принципиальная технологическая схема

В результате, технологическая схема (рис.46) включает несколько основных стадий: растворение оболочки аккумулятора, растворение внутренней части в две стадии, осаждение ионов железа, осаждение соединений кадмия и осаждение соединений никеля в виде товарных продуктов [193, 194].

Отработанный аккумулятор, после удаления пластиковой оболочки или ее повреждения, поступает на стадию растворения, где происходит взаимодействие оболочки аккумулятора с раствором нитратов железа, никеля и кадмия поступающих со стадии растворения внутренней части. В результате этой технологической операции происходит практически полное связывание свободного гидроксид-иона с образованием пигментного оксида железа. Полученный

раствор имеет pH не менее 1.0 при содержании ионов железа не более 1 г/л.

Полученная суспензия оксида железа поступает на фильтр, где оксид железа в виде осадка отфильтровывается, а раствор, содержащий нитраты всех трех металлов, поступает на стадию осаждения железа. Добавлением содового раствора pH раствора доводится до 3.5. Образующийся осадок отфильтровывается и добавляется к осадку, полученному на предыдущей стадии, а в раствор подается следующая порция содового раствора с целью получения карбоната кадмия.

После растворения оболочки внутренняя часть поступает на стадию растворения никеля и кадмия, где реагирует с раствором азотной кислоты, предварительно прореагировавшим с остатками после проведения данной технологической операции. Конечная массовая концентрация азотной кислоты после завершения процесса растворения составляет 2 – 4 %, а количество непрореагировавших никеля и кадмия составляет около 20 %.

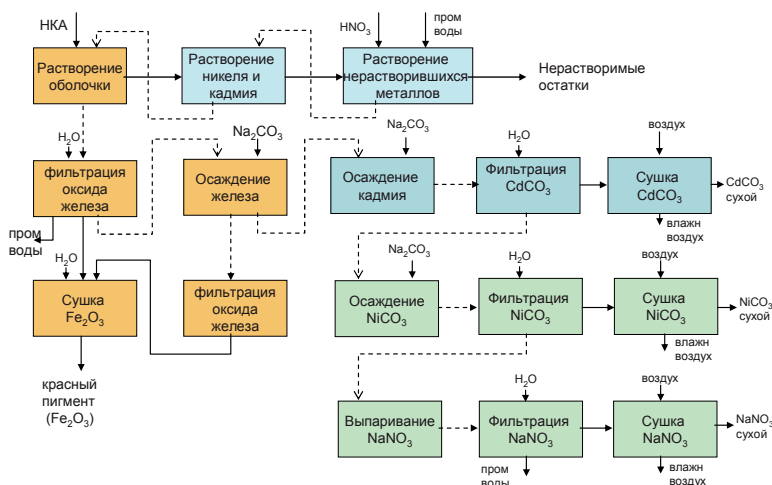


Рис. 46. Принципиальная технологическая схема технологии извлечения ценных компонентов из обработанного аккумулятора с получением товарных продуктов.

Для полного завершения процесса растворения внутренней части, оставшиеся части сырья заливаются свежим раствором 15 % азотной кислоты, в ре-

зультате чего все минеральные составляющие сырья переходят в растворимое состояние. Раствор подается на предыдущую стадию, а органические остатки отфильтровываются и утилизируются в виде мусора [192, 195].

Раствор нитратов кадмия и никеля после отделения ионов железа поступает на стадию осаждения кадмия, где карбонат кадмия отделяется от маточного раствора, фильтруется, сушится и поступает в виде товарного продукта на склад. Процесс завершают при достижении pH раствора 5,5 и ОВП = 150 мВ.

Свободный от кадмия раствор нитратов никеля и натрия поступает на стадию осаждения никеля, где происходит осаждение основного карбоната никеля. Суспензия затем фильтруется, осадок высушивается и поступает в виде товарного продукта на склад. Процесс осаждения завершают по достижении pH раствора 6,4 и ОВП = 50 мВ.

Осветленный маточный раствор нитрата натрия поступает на упаривание, где отделяется от нитрата натрия, а маточный раствор возвращается в технологический цикл для приготовления рабочих растворов.

Таким образом, особенностью данной схемы является то, что схема предполагает замкнутый цикл по всем веществам, при этом в качестве конечных продуктов образуются только ликвидные вещества – мелкодисперсный оксид железа, карбонаты никеля и кадмия и нитрат натрия [196].

Основное оборудование

Особые свойства отработанных аккумуляторов – разные размеры, проблемы с разборкой, относительно большие размеры исходного сырья и в то же время возможность образования малых частиц при его растворении – не позволяют использовать типовое оборудование. Поэтому для осуществления разработанной технологической схемы было разработано специальное технологическое оборудование, представляющее собой комбинированный аппарат, учитывающий все особенности химического процесса и отличающийся отдельными частями для проведения процессов растворения и осаждения.

Принципиальное отличие аппарата растворения металлов заключается в отсутствии механических частей и в то же время наличии достаточно сильных потоков жидкости, увеличивающих массообменные процессы.

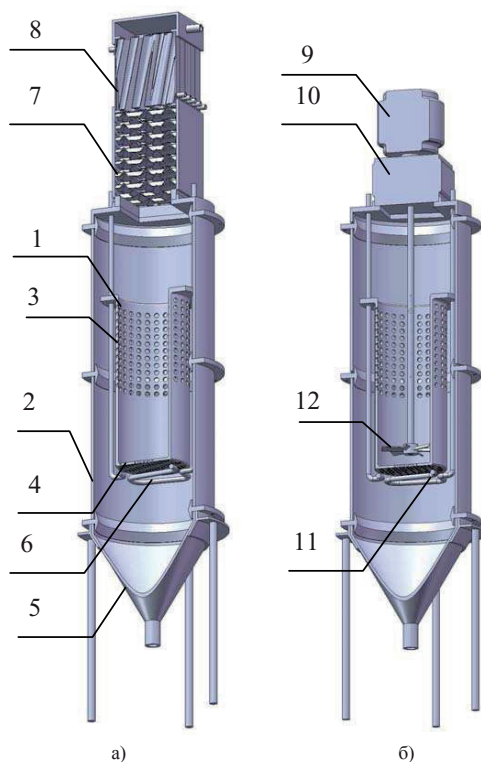


Рис. 47. Аппараты процесса растворения отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов (а) и осаждения карбонатов (б): 1 – внутренний стакан; 2 – наружный стакан; 3 – перфорированная стенка; 4 – перфорированное днище; 5 – коническое днище; 6 – теплообменник; 7 – сепаратор; 8 – реактор каталитической очистки; 9 – двигатель; 10 – редуктор; 11 – устройство для подачи карбонатного раствора; 12 – мешалка.

Второй особенностью является совмещение процесса осаждения с процессом растворения. Более плотный, насыщенный ионами железа, никеля и кадмия, а также содержащий частицы оксида железа, раствор опускается вниз по пространству между внешней стенкой и внутренним стаканом и собирается в конической части реактора, откуда периодически самотеком отводится для фильтрации оксидов железа.

Воздух с примесью водорода и оксидами азота (при нарушении техноло-

гического процесса), проходя мокрый скруббер с карбонатным раствором, отводится в отделение выпаривания нитрата натрия, а затем, проходя каталитический реактор нейтрализации оксидов азота, выбрасывается в окружающую среду.

Вследствие невысоких температур (до 373 К) реактор изготавливается из высокомолекулярного полиэтилена или полистирола и прост в обслуживании. При необходимости осуществляется подогрев раствора с помощью подвода острого пара в нижнюю часть внутреннего стакана, либо с помощью специального теплообменника.

Аппарат для осаждения карбонатов отличается от аппарата растворения металлов наличием механического перемешивающего устройства, позволяющего более эффективно проводить процесс смешения, а также контролировать процесс нейтрализации кислоты и осаждения карбонатов. Подаваемый в нижнюю часть внутреннего стакана карбонатный раствор смешивается с частью основного раствора и анализируется на значения pH и ОВП. В случае, если значения выходят за допустимые пределы, подача раствора сокращается или прекращается до достижения заданных значений этих показателей. Раствор подается на фильтрацию и после отделения твердой фазы, рабочий цикл повторяется.

Взвесь карбонатов, образующаяся в результате протекающей реакции взаимодействия нитратов железа, никеля и кадмия с карбонатом натрия, оседает в конической части реактора и после завершения процесса осаждения отводится через нижний патрубок для отделения твердой фазы.

Для более рационального использования карбонатного раствора, а также для получения осадка с заданными физическими свойствами в нижней части стакана предусмотрен змеевик для подогрева реакционной смеси, а в верхней части перемешивающее устройство, работающее по типу аэрлифта.

Процессы фильтрации суспензий и сушки конечных продуктов могут производиться как с помощью типового оборудования, так и с помощью специально изготовленных аппаратов, оптимизированных под необходимую производительность.

Опытно-промышленные испытания технологии

Для получения данных, необходимых для проектирования оборудования и разработки технологических инструкций (регламента) производства были

проведены исследования на укрупненной партии сырья.

При этом опытно-промышленные испытания проводились для двух основных технологических режимов – стартовый и рабочий. Основным отличием первого является отсутствие освобожденной от оболочки внутренней части, а также остатков на стадии растворения никеля и кадмия (табл. 48).

Поскольку до начала работы технологии рабочие растворы отсутствуют, то для стартового режима растворы приготавливались смешением технической азотной кислоты (58 %) с технологической водой. В дальнейшем, рабочие растворы приготавливались добавлением к рабочим растворам, получаемых на соответствующих стадиях воды и технической азотной кислоты.

Количества реагентов брались исходя из рассчитанных по математической модели оптимальных параметров, что позволило одновременно проверить ее надежность и адекватность.

В качестве контрольных параметров процесса растворения использовался замер выделяемого газа при проведении процесса и контроль температуры раствора. Количество энергии, необходимой для поддержания теплового режима поддерживалось постоянной.

В результате было установлено, что во всех трех случаях процесс завершается не позднее 45 минут от начала реакции. При этом скорость процесса (скорость выделение газа) в конце процесса уменьшается в 5 – 10 раз, что позволяет принять среднее для производства время растворения равным 40 мин. Средняя температура процесса при растворении внутренней части должна поддерживаться на уровне 348 К, поскольку при более низкой температуре сильно замедляется скорость растворения положительной электродной массы. При большей температуре возможно выделение оксидов азота.

Полученные растворы также были нейтрализованы содовым раствором с общей концентрацией карбоната натрия 200 г/л. В результате экспериментальным путем было определено, что длительность технологического процесса осаждения каждого из металлов зависит от концентрации ионов металлов в растворе и составляет от 7 минут для стадии удаления железа до 25 – 30 мин для стадий осаждения кадмия и никеля [195].

При этом стадия фильтрации осадка и его сушки занимают приблизительно 7 и 120 мин соответственно. Таким образом, время вспомогательных операций составляет до 30 % от времени основных технологических процессов, что учтено при разработке технологического регламента.

Таблица 48

Результаты опытно-промышленных испытаний

	Стартовый режим		Рабочий режим		
	Растворение никеля и кадмия	Растворение оболочки	Полное растворение вн. части	Растворение никеля и кадмия	Растворение оболочки
Объем исходного раствора, мл	1400	2000	800	1400	2000
Концентрация, % масс.	14.4	3.6	15	15.1	5.2
pH, ед.	-0.21	0.4	-0.22	-0.22	0.23
Состоит из:					
Кислота азотная	1400	2000	800	600	600
Концентрация кислоты, % масс.	14.4	3.6	15	21.3	5.5
Раствор с предыдущей стадии, мл				800	1400
Концентрация раствора, % масс.				10.6	5
Отработанный раствор, мл	0.26	1.06	-0.06	0.23	1.04
Концентрация раствора, % масс.	5	0.78	10.6	5.2	0.81
pH, ед.	75	98	75	75	98
Температура процесса, К	318-323	368-373	318-323	318-323	368-373
Время процесса, мин.	35-45	35-45	35-45	35-45	35-45
Начальная масса оболочки, г	4	73	-	5	72
Конечная масса оболочки, г	0	4	-	0	5
Начальная масса внутр. части, г	128	132	28	143	148
Конечная масса внутр. части, г	28	128	0	34	143
Степень растворения оболочки, %	100.0	94.5	-	100.0	93.1
Степень растворения вн. части, %	78.1	3.0	100.0	76.2	3.4
Степень использования кислоты, %	65.3	78.3	29.3	65.6	84.4
Общая степень использования кислоты, %					93.16239

Анализ конечного продукта, полученного после осаждения и сушки, показал, его соответствие требованиям химической промышленности и возможность использования как для приготовления других солей (сульфатов, хлоридов), получения оксидов, так и для непосредственного использования (например, при изготовлении фотоэлектрических преобразователей энергии) [197, 198].

Технико-экономические характеристики технологии

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволили рассчитать технико-экономические характеристики технологии, представленные в табл. 49.

Основными реагентами являются: раствор азотной кислоты для растворе-

ния оболочки никель-кадмиевых аккумуляторов и для растворения внутренней части, карбонат натрия, который расходуется для осаждения солей никеля и кадмия, и воздух, который используется на стадии сушки для карбоната кадмия и карбоната никеля.

В качестве конечных продуктов рассматривались оксид железа с чистотой 99 %, карбонат кадмия и карбонат никеля с чистотой 99,6 % и 99,3 % соответственно. Стоимость конечных продуктов принималась в соответствии с рыночной ценой реагентов соответствующей чистоты.

Таблица 49

**Экономические показатели технологии при производительности
производства – 10 т/год.**

Статьи	Раз- мер- ность	Расход на 1 т сырья	Стои- мость, USD	на 1 т сырья, USD	на год, USD
Затраты на производство					
Отработанные НКА	кг	1000	0.60	600	6000
Азотная кислота (56%), тех.	кг	1836	0.40	735	7346
Карбонат натрия, тех.	кг	1119	0.60	671	6713
Вода, тех.	л	5000	0.00	1	10
Вода деминерализованная	л	3000	0.10	60	600
Эл. Энергия	кВт·ч	100	0.42	8	84
ЗП	чел·ч	800	15.00	2400	24000
Аренда помещения	м ²	18.75	80.00	300	3000
Отчисления на амортизацию оборудования	%	20		833	8333
Отчисления на ФЗП	%	50		1200	12000
Итого				6809	68086
Накладные расходы	%	20		1362	13617
Себестоимость переработки				8170	81703
Оксид железа, пигм	кг	550	5	550	5502
Карбонат кадмия, тех	кг	350	47	3305	33048
Основной карбонат никеля, тех	кг	334	80	5338	53383
Нитрат натрия	кг	1355	6	1626	16263
Нитрат калия	кг	100	10	200	2000
Итого ликвидных продуктов				11020	110196
Прибыль				2849	28492
Срок окупаемости	мес				24
Срок организации производства	мес				6
Стоимость оборудования	грн				24000
Юридическое оформление, лицензирование	грн				34000

Побочным продуктом производства является нитрат натрия, который в дальнейшем направляется на производство по никелированию синтетических

алмазов.

Планируемая мощность производства составляет 1 т/мес при стоимости оборудования 24 тыс. USD. При сроке использования оборудования 3 года затраты на амортизацию оборудования составляют 800 USD на 1 тонну отработанных аккумуляторов.

Таким образом, для данных экономических условий прибыль от внедрения данной технологии составляет 2849 USD на 1 тонну утилизированного аккумулятора или 28498 USD/год, а срок окупаемости технологии составляет 24 месяца.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Наумов А. В. Обзор мирового рынка кадмия / А. В. Наумов // Известия вузов. Цветная металлургия. – М.: Книга. – 2006. – №1. – С. 18 – 23.
2. Коровин Н. В. Новые химические источники тока / Н. В. Коровин. – К. : Энергия, 1978. – 194 с.
3. Варламов Р. Г. Малогабаритные источники тока / Р. Г. Варламов, В. Р. Варламов. – М. : Радио и связь, 1988. – 194 с.
4. Козуб С. Н. Современное состояние аналитической химии кадмия / 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 / 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 / Д. П. Щербов, М. А. Матвеев. – М. : Наука, 1973. – 256 с.
7. U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries. – U.S. Geological Survey, Reston, 2002. – 198 p.
8. U. S. Geological Survey. Cadmium statistics. In: Historical statistics for mineral commodities in the United States, U.S. Geological Survey, Reston, 2002. – 26 p.
9. U. S. Geological Survey. Cadmium. In: Minerals Yearbook. – U.S. Geological Survey, Reston, 2002. – 198 p.
10. 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 / Official Journal C 365 E, 1998. – P. 195 – 197.
11. European Commission. Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles. – 2000. – P. 34-43.
12. European Commission. Commission welcomes agreement on Waste Electrical and Electronic Equipment and the Restriction of Hazardous Substances. – Brussels, 2002. – P. 2-12.
13. Hansen E. Heavy Metals in Waste. European Commission // E. Hansen, Brussels, 2002. – 156 p.

14. Guidance document on cadmium and its compounds / Baltic marine environment protection commission. – Helsinki: HELCOM. – 51 p.
15. Risk Reduction Monograph No. 5: Cadmium / OECD Environment Monograph Series No. 104. – Paris, 1994. – 195 p.
16. Scoullos M. Heavy metals in waste / M. Scoullos, G. Vonkeman, I. Thornton. – Denmark, 2002. – 86 p.
17. Cadmium. Environmental Health Criteria 134 / World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS). – Geneva, Switzerland, 1992. – 250 p.
18. Cadmium - environmental aspects. Environmental Health Criteria 135 / World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS), Geneva, Switzerland, 1992. – 290 p.
19. Guidelines for Drinking Water Quality / World health organization. – Geneva, 1993. – Vol. 1. – 25 p.
20. Хрусталеv Д. А. Аккумуляторы / Д. А. Хрусталеv. – М. : Изумруд, 2003. – 224 с.
21. 21 Рипан Р. Неорганическая химия / Р. Рипан, И. Четину – М.: Мир, 1972. – №2. – 560 с.
22. 22 Козуб С. Н. Исследования методов переработки никель-кадмиевых аккумуляторов / С. Н. Козуб, Г.И. Гринь // Політ – 2009 : зб. міжн. наук. конф. студентів та молодих учених, 8-10 квітня 2009 р. : тези докл. – Київ: НАУ. – 2009. – С. 296.
23. 23 Смирнов В. И. Металлургия меди, никеля и кобальта / В. И. Смирнов, А. А. Цейдлер, И. Ф. Худяков, А. И. Тихонов. – М.: Металлургия, 1966. – 408 с.
24. 24 Фролов К. Д. Разработка твердофазных процессов производства неорганических веществ / К. Д. Фролов // Хімічна промисловість України. – 1997. – № 5. – С. 51-59.
25. 25 Вайль Ю. К. Гидропереработка остаточных видов сырья / Ю. К. Вайль, И. А. Пугач, М. Л. Злотников – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. – 276 с.
26. 26 Яхонтова Е. Л. Кислотные методы переработки / Е. Л. Яхонтова, И. И. Петропавловский – М.: Химия, 1988. – 288 с.
27. 27 Дробног Н. Н. Технология получения соединений ванадия и молибдена из отработанных катализаторов : автореф. дис. канд. техн. наук

- : 05.17.01 / Дробног Наталья Николаевна. – X., 2005. – 21 с.
28. 28 Киндяков П. С. Химия и технология редких и рассеянных элементов / П. С. Киндяков, К. А. Большаков, П. И. Федоров; под ред. К. А. Большакова. – М. : Высшая школа, 1976. – 320 с.
 29. 29 Аксельруд Г. А. Растворение твердых веществ / Г. А. Аксельруд, А. Д. Молчанов – М.: Химия, 1977. – 245 с.
 30. 30 Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов – М: Высш. шк., 1981. – 679 с.
 31. 31 Уткин Н. И. Металлургия цветных металлов / Н. И. Уткина. – М.: Metallurgia, 1985 – 440 с.
 32. 32 Пат. 5407463 США, МКИ С 22 В 3/44. Recovery of Cd and Ni from Batteries. – № 861865; Заявл. 02.08.91; Оpubл. 18.04.95; НКИ 204/112. – 4 с.
 33. 33 Пат. 2105373 США, МКИ С 22 В 23/00. Method for the Disposal of Nickel-Cadmium or Nickel-Hedride Cells. – № 872512; Заявл. 12.11.92; Оpubл. 03.03.94; НКИ 146/154. – 4 с.
 34. 34 Пат. 2207575 США, МКИ С 22 В 3/04. Process for Recovery of Metals from Used Nickel-Metal Hydride Storage Batteries. – № 889624; Заявл. 5.03.94; Оpubл. 27.06.96; НКИ 345/78. – 3 с.
 35. 34 Пат. 2222618 Российская федерация, МПК7 С 22 В 17/00. Метод переработки никель-кадмиевого скрапа / Бердников И.А., Серов К.О., заявитель и патентообладатель Бердников И.А.; № 2222618 заявл. 15.10.01; опубл. 20.01.04. – Бюл. 18.
 36. 35 Пат. 2164956 Российская федерация, МПК7 С 22 В 17/00. Метод переработки никель-кадмиевого скрапа / Бердников И. А., Ждан Н. Н., заявитель и патентообладатель Бердников И. А.; №2164956 заявл. 25.03.98; опубл.10.04.01, Бюл. № 10.
 37. 36 Пат. 5437705 США, МКИ С 22 В 23/00. Devise and Process for the Recovery of Cadmium and Nickel. – № 883619; Заявл. 12.05.93; Оpubл. 01.08.95; НКИ 426/68. – 3 с.
 38. 37 Пат. 9818971 США, МКИ С 22 В 19/30. Method for Extraction of Metal Oxides from Minerals, Industrial By-Product and Waste Materials. – № 908598; Заявл. 20.01.96; Оpubл. 07.05.98; НКИ 345/34. – 3 с.
 39. 38 Пат. 1063314 США, МКИ С 22 В 17/00. Reduction, Distillation and Recovery Method of Cadmium and Its Installation. – № 851012; Заявл.

- 12.01.90; Оpubл. 05.08.92; НКИ 356/98. – 4 с.
40. 39 Пат. 1200106 США, МКИ С 22 В 17/02. Process for the Recovery of Metals from Nickel-Cadmium Accumulators. – № 786489; Заявл. 10.10.83; Оpubл. 04.02.86; НКИ 245/34. – 4 с.
 41. 40 Пат. 1357938 США, МКИ Н 01 М 10/54. Comprehensive Recovery and Utilization Method of Waste NiCd Battery. – № 951388; Заявл. 12.02.00; Оpubл. 10.07.02; НКИ 145/76. – 3 с.
 42. 41 Пат. 5728854 США, МКИ С 07 F 15/02. Method for Separating Iron from Nickel and / or Cadmium from a Waste Containing the Same. – № 903789; Заявл. 03.09.95; Оpubл. 17.03.98; НКИ 564/24. – 3 с.
 43. 42 Пат. 10060551 США, МКИ С 22 В 17/00. Separation of Iron from Waste Containing Nickel and Cadmium. – № 908514; Заявл. 12.11.95; Оpubл. 03.03.98; НКИ 427/46. – 4 с.
 44. 43 Пат. 19547151 США, МКИ С 22 В 03/20. Separation and Recovery of Heavy Metals such as Cadmium and Mercury from Old Batteries. – № 901524; Заявл. 16.05.95; Оpubл. 19.06.97; НКИ 146/24. – 3 с.
 45. 44 Пат. 1051202 США, МКИ С 22 В 17/06. Separation of Zn-Cd Alloy Vacuum Distillation. – № 842657; Заявл. 06.02.89; Оpubл. 08.05.91; НКИ 335/46. – 5с.
 46. 45 Пат. 480932 США, МКИ С 22 В 17/02. Process for the Recovery of Cadmium. – № 908978; Заявл. 05.12.95; Оpubл. 02.03.98; НКИ 214/56. – 3 с.
 47. 46 Пат. 818101 США, МКИ С 01 G 11/00. Recovery of Cadmium. – № 523456; Заявл. 14.03.57; Оpubл. 12.08.59; НКИ 358/34. – 3 с.
 48. 47 Пат. 10237560 США, МКИ С 22 В 3/04. Recovery Valuable Material from Dust to be Discharged from High Temperature Treatment Furnace. – № 914567 Заявл. 05.04.96; Оpubл. 08.09.98; НКИ 261/24. – 3 с.
 49. 48 Холин Ю. Ю. Разработка технологии гидрометаллургической переработки активных масс отрицательных электродов щелочных аккумуляторов / Ю. Ю. Холин, В. И. Песецкий, В. П. Дмитриенко // Электрохимическая энергетика. – 2006. – Т. 6, № 4. – С. 216-226.
 50. 49 Холин Ю. Ю. Технология переработки отработанных щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов: дис. ... канд. техн. наук : 05.17.02 / Холин Юрий Юрьевич. – Томск, 2008. – 179 с.
 51. 50 Пат. 5405588 США, МКИ С 01 G 1/12. Process for Removing Cad-

- mium from Scrap Metal. – № 883051; Заявл. 25.01.93; Оpubл. 11.04.95; НКИ 321/23. – 5 с.
52. 51 Пат. 681401 США, МКИ Н 01 М 10/54. Working up spent Batteries and Accumulators – by Cooling in Liquid Gas, Comminuting, Magnetic Separating, Wind Sieving, and Electrolytic Separating. – № 867899; Заявл. 16.12.91; Оpubл. 15.03.93; НКИ 463/24. – 4 с.
 53. 52 Пат. 62127430 США, МКИ С 22 В 17/00. Method for Recovering Cadmium. – № 802518; Заявл. 05.02.85; Оpubл. 09.06.87; НКИ 369/46. – 3 с.
 54. 53 Пат. 02053788 США, МКИ С 22 В 7/00. Method for the Recovery of Base and Precious Metals by Extractive Chloridation. – № 944274; Заявл. 07.04.99; Оpubл. 11.06.02; НКИ 489/56. – 4 с.
 55. 54 Пат. 1752232 США, МКИ С 22 В 3/26. Once Process for Extracting and Separating Ni, Mg and Co from nickel Sulfate Solution Recovered from Waste Nickel-Hydrogen and Nickel-Cadmium Cells. – № 981088; Заявл. 20.10.03; Оpubл. 29.03.06; НКИ 397/68 – 3 с.
 56. 55 Пат. 100999371 США, МКИ С 02 F 11/00. Treatment Method of Nickel Cadmium Calcium Battery Mud. – № 986834; Заявл. 20.03.04; Оpubл. 18.07.07; НКИ 267/78. – 3 с.
 57. 56 Пат. 9716230 США, МКИ В 01 D 47/02. Metallurgical Dust Recycle Process. – № 900097; Заявл. 12.01.95; Оpubл. 09.05.97; НКИ 345/94. – 4 с.
 58. 57 Пат. 0650209 США, МКИ Н 01 М 6/52. Method for Hydrometallurgical Treatment of Used Batteries. – № 883896; Заявл. 23.12.93; Оpubл. 26.04.95; НКИ 255/34 – 3 с.
 59. 58 Пат. 4329086 США, МКИ Н 01 М 6/52. Process for the Hydrometallurgical Reprocessing of Used Batteries for Recovering the Raw Materials. – № 878414; Заявл. 14.11.92; Оpubл. 02.03.95; НКИ 336/68. – 4 с.
 60. 59 Пат. 2004255246 США, МКИ С 09 К 17/32. Method for Removing Metal from Heat Treated Matter in Viable Region, and Solid Matter Freed of Metal Obtained Thereby. – №975545; Заявл. 04.05.02; Оpubл. 16.09.04; НКИ 256/78. – 4 с.
 61. 60 Пат. 0069117 США, МКИ Н 01 М 10/54. Process for the Recovery of Electrochemical Cells. – № 768024; Заявл. 23.10.81; Оpubл. 05.01.83; НКИ 335/64. – 3 с.

62. 61 Вольтинский В. В. Переработка ламельных оксидно-никелевых электродов / В. В. Вольтинский, А. В. Лопашев, И. А. Казаринов, И. В. Колесников // Электрохимическая энергетика. – 2004. – Т. 4, № 3. – С. 165-167.
63. 62 Пат. 1186936 США, МКИ С 25 С 1/00. Recovery of Metal Values in Metal Treatment Processes. – № 633524; Заявл. 14.03.68; Опубл. 08.04.70; НКИ 323/34. – 4 с.
64. 63 Пат. 1475863 США, МКИ С 22 В 17/00. Recovery of Cadmium Values. – № 902598; Заявл. 24.02.95; Опубл. 10.06.97; НКИ 255/64. – 3 с.
65. 64 Пат. 9530626 США, МКИ С 22 В 03/20. Recovery of Chemical Values from Industrial Waste. – № 883864; Заявл. 30.04.93; Опубл. 16.11.95; НКИ 347/68. – 5 с.
66. 65 Пат. 03006695 США, МКИ С 22 В 3/14. Hydrometallurgy Method for Leaching Oxidised Ores and Metal Recovery. – № 967457; Заявл. 23.09.01; Опубл. 23.01.03; НКИ 135/34. – 4 с.
67. 66 Пат. 8134558 США, МКИ С 22 В 17/00. Recovery of Cadmium. – № 889342; Заявл. 17.03.94; Опубл. 28.05.96; НКИ 336/38. – 3 с.
68. 67 Пат. 1288952 США, МКИ С 22 В 3/44. Metal Recovery Process. – № 845828; Заявл. 25.06.89; Опубл. 17.09.91; НКИ 435/21. – 4 с.
69. 68 Пат. 1214650 США, МКИ С 01 G 9/00. Process for the Recovery of Cadmium and Other Metal from Solution. – № 795824; Заявл. 05.06.84; Опубл. 02.12.86; НКИ 127/46. – 3 с.
70. 69 Пат. 0617135 США, МКИ С 22 В 3/40. The Production of Cadmium. – № 875561; Заявл. 16.05.92; Опубл. 28.09.94; НКИ 321/44. – 5 с.
71. 70 Пат. 9744499 США, МКИ С 22 В 15/00. Organic Extractant Hydro-metallurgical Process for Recovering Metals. – № 906745; Заявл. 23.06.95; Опубл. 27.11.97; НКИ 335/86. – 5 с.
72. 71 Пат. 0400311 США, МКИ С 01 G 49/00. Metal Recovery with Monothio phosphinic Acids. – № 849843; Заявл. 12.09.88; Опубл. 05.12.90; НКИ 235/68. – 4 с.
73. 72 Пат. 4741831 США, МКИ С 22 В 3/00. Process and Composition for Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions. – № 808933; Заявл. 19.11.85; Опубл. 03.03.88; НКИ 245/68. – 5 с.
74. 73 Пат. 1495407 США, МКИ С 22 В 3/00. Metal Extraction Process. – № 727854; Заявл. 12.09.75; Опубл. 21.12.77; НКИ 167/68. – 4 с.

75. 75 Дымов А. М. Технический анализ / А. М. Дымов. – М.: Metallurgy, 1964. – 338 с.
76. 76 Коровин Н. В. Химические источники тока / Н. В. Коровин // Электрохимическая энергетика. – 2003. – Т. 3. № 4. – С. 163-168.
77. 76 Ефимов А. И. Свойства неорганических соединений / А. И. Ефимов, Л. Г. Белорукова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
78. 78 Пискарева С. К. Аналитическая химия / С. К. Пискарева – М.: Высш. шк., 1991. – 384 с.
79. 79 Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
80. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ: учебн. [для студ. виш. учебн. завед.] / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева – М.: Химия, 2000. – 480 с.
81. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло // Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 976 с.
82. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
83. Физико-химические свойства элементов / под ред. Г. В. Самсонова. – К.: Наукова думка, 1965. – 807 с.
84. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – Л.: Химия, 1971. – 456 с.
85. 85 Физико-химические свойства окислов: [Справочник] / под ред. Г. В. Самсонова. – К.: Наукова думка, 1978. – 654 с.
86. 86 Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов / М. П. Славинский – М.: Metallurgizdat, 1952. – 139 с.
87. 87 Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц – М.: Химия, 1975. – 584 с.
88. 88 Справочник химика / под ред. Никольского Б. П. – М.: Химия, 1966. – Т. 1. – 260 с.
89. 88 Зубович И. А. Неорганическая химия: учебн. [для студ. виш. учебн. завед.] / И. А. Зубович. – М.: Высшая школа, 1989. – 432 с.
90. Справочник по элементарной химии / под ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наукова думка, 1977. – 544 с.
91. Weeks M.E. Discovery of the Elements / M.E. Weeks, H.M. Leicester –

- Easton, 1968. – 502 p.
92. Дэна Дж. Д. Система минералогии / Дж. Д. Дэна, Ч. Пэлач, Г. Берман // Минералогия. – 1950. – № 1. – С. 252–272.
 93. Чижигов Д.М. Кадмий / Д. М. Чижигов // Неорганические элементы. – М.: Мир, 1967. – 286 с.
 94. Быстров Р. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов / Р. Быстров. – М.: Наука, 1964. – 403 с.
 95. Бетехтин А.Г. Минералогия / А. Г. Берехтин – М.: Госгеолыздат, 1950. – 290 с.
 96. Бетехтин А.Г. Курс минералогии / А. Г. Берехтин. – М.: Госгеолыздат, 1951. – 320 с.
 97. Быстров Р. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов / Р. Быстров. – М.: Наука, 1966. – 387 с.
 98. Краткая химическая энциклопедия / под ред. А. Прохорова. М.: Советская энциклопедия, 1963. – №2. – 342 с.
 99. Соловьев П. П. Справочник по минералогии / П. П. Соловьев. – Л. – М.: Металлургиздат, 1948. – 360 с.
 100. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов / М. П. Славинский. – М.: Металлургиздат, 1952. – 182с.
 101. Вредные вещества в промышленности / под ред. Н.В. Лазарева. – Л.: Химия, 1976. – 654 с.
 102. Справочник инженера – химика / под ред. Дж. Перри. – Л.: Химия, 1969. – №2 – 504 с.
 103. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М.: Мир, 1966. – 476 с.
 104. Kolhoff I.M. Treatise on Analytical Chemistry / I.M. Kolhoff, P.J. Elving – New York – London, 1961. – №2. – 320 p.
 105. Вредные вещества в промышленности / под ред. Брюсова Л.М. – Л.: Химия, 1971. – 364 с.
 106. Некрасов Б. В. Курс общей химии / Б. В. Некрасов – М.: Госхимиздат, 1962. – 976 с.
 107. Блок Н.И. Качественный химический анализ / Н. И. Блок. – М.-Л.: Госхимиздат, 1952. – 230 с.
 108. Пешкова В. М. Аналитическая химия никеля / В. М. Пешкова, В. М. Савостина. – М.: Наука, 1966. – 205 с.
 109. Ситтелс К. Газы и металлы / К. Ситтелс. – М.: Металлургиздат, 1940. –

560 с.

110. Brauer G. Handbuch der präparativen anorganischen Chemie / G. Brauer. – Stuttgart, 1960. – 480 p.
111. Крешков А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. – М.: Госхимиздат, 1961. – 296 с.
112. Волинский В. В. Структурные и электрохимические свойства гидроксидов никеля / В. В. Волинский, А. В. Лопашев, И. А. Казаринов, И. В. Колесников // Электрохимическая энергетика. – М.: Наука, 2004. – Т. 4, № 4, С. 179-194.
113. Чалый В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – К.: Наук. думка, 1972. – 160 с.
114. Позин М.В. Технология минеральных солей / М. Е. Позин // Удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот – М.: Химия, 1974. – № 4 – 731 с.
115. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – М.: Госхимиздат, 1955. – 340 с.
116. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водных растворах / Я. Бьеррум. – М.: Наука, 1961. – 397 с.
117. Петрашень В. И. Качественный химический анализ / В. И. Петрашень. – М.–Л.: Госхимиздат, 1948. – 230 с.
118. Федоров А. А. Новые методы анализа металлических порошков и шлаков / А. А. Федоров. – М.: Metallurgizdat, 1971. – 260 с.
119. Каменецкая Д. С. Железо высокой степени чистоты / Д. С. Каменецкая, И. Б. Пилецкая, В. И. Ширяев – М.: Химия, 1978. – 304 с.
120. Каспарова О. В. Защита металлов / О. В. Каспарова – М.: Химия, 1998. – Т. 34, – № 6. – 585 с.
121. Фурман А. А. Неорганические хлориды / А. А. Фурман – М.: Наука, 1980. – 416 с.
122. Самсонов Г. В. Сульфиды / Г. В. Самсонов, С. В. Дроздова – М.: Metallургия, 1972. – 304 с.
123. Ванюков А. В. Термическая диссоциация сульфидов металлов / А. В. Ванюков, Р. А. Исакова, В. П. Быстров – Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. – 420 с.
124. Абишев Д. Н. Магнитные сульфиды железа / Д. Н. Абишев, А. С. Пашинкин – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 398 с.

125. Шестак Я. Теория термического анализа / Я. Шестак – М.: Мир, 1987. – 465 с.
126. Бабак В. П. Статистична обробка даних / В. П. Бабак, А. Я. Білецький, О. П. Приставка, П. О. Приставка. – К.: МІВВЦ, 2001. – 338 с.
127. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц – М.: Наука, 1965. – 401 с.
128. Рябин В. А. Термодинамические свойства веществ / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
129. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев – М.: Химия, 1975. – 535 с.
130. Морачевский А. Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. – М.: Металлургия, 1987. – 240 с.
131. Трусов Н. В. Методика термодинамического расчета равновесного состава, образующегося в результате протекания параллельно-последовательных реакций / Н. В. Трусов // Вісник НТУ «ХП». – 1997. – № 4. – С. 152 - 155.
132. Карапетьянц М. Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц – М.: Химия, 1968. – 472 с.
133. Кудрявцев А. А. Составление химических уравнений / А. А. Кудрявцев. – М.: Высш. шк., 1991. – 321 с.
134. Васильев В. П. Термодинамические свойства электролитов / В. П. Васильев. - М.: Высш. шк., 1982. – 320 с.
135. Крестов Г. А. Термодинамика процессов в растворах / Г. А. Крестов – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
136. Рабинович В. А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов / В. А. Рабинович – Л.: Химия, 1985. – 176 с.
137. Киргинцев А. Н. Термодинамика и растворы / А. Н. Киргинцев – Новосибирск: Наука, 1987. – 228 с.
138. Глушко В. П. Термодинамические константы веществ / В. П. Глушко – М.: Химия, 1974. – 360 с.
139. Глушко В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / В. П. Глушко – М.: Наука, 1972. – 317 с.

140. Фиштик И. Ф. Термодинамика сложных химических равновесий / И. Ф. Фиштик. – Кишинев: Штиинца, 1989. – 316 с.
141. Наумов Г. Б. Справочник термодинамических величин / Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, Н. А. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
142. Морачевский А. Г. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков – Л.: Химия, 1987. – 187 с.
143. Сейдж Б. Х. Термодинамика многокомпонентных систем / Б. Х. Сейдж. – М.: Химия, 1969. – 156 с.
144. Козуб П. А. Термодинамический анализ нитратно-щелочных систем натрия и калия / П. А. Козуб, О. А. Ковальчук, С. Н. Козуб, Г. И. Гринь // Збірник наукових праць Полтавського державного педагогічного університету. 2005 – № 8 (47) – С. 22 – 32.
145. Годнев И. Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным / И. Н. Годнев. - М.: Гостехтеоретиздат, 1956. – 419 с.
146. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов / Ю. М. Жоров. – М.: Химия, 1985. – 105 с.
147. Зефиоров А. П. Термодинамические свойства неорганических веществ / А.П. Зефиоров. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
148. Сычев В. В. Сложные термодинамические системы / В. В. Сычев. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 207 с.
149. Венер Р. Термохимические расчеты / Р. Венер. – М.: Издаинлит, 1950. – 320 с.
150. Вуд Б., Фрейзер Д. Термодинамика для геологов / Б. Вуд, Д. Фрейзер. – М.: Мир, 1981. – 180 с.
151. Талипов Г. Ш. Изучение структуры и свойств металлических никелевых центров в нанесенных катализаторах / Г. Ш. Талипов, Ф. Н. Хасанов, В. Н. Воробьев // Кинетика и катализ. – М.: Мир, 1978. – Т.19, №4. – С. 10 – 15.
152. Гейте Б. Химия каталитических процессов / Б. Гейте, Дж. Кетцир, Г. Шуйт. – М.: Мир, 1981. – 320 с.
153. Ридил Э. Развитие представлений в области катализа / Э. Ридил. – М.: Мир, 1971. – 251 с.
154. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.

155. Козуб С. М. Особливості процесів розчинення компонентів нікель-кадмієвих акумуляторів в азотній кислоті / С. М. Козуб, П. А. Козуб, Г. І. Гринь, А. О. Лавренко, Г. М. Панчева // Львівські хімічні читання – 2009 Збірник наукових праць : наук. конф., 1 – 4 червня 2009 р. : тези. – Львів: 2009. – С. У41.
156. Макаров А. К. Приборы для измерения pH / А. К. Макаров, В. М. Свердлин. – Л. : Энергия, 1970. – 92 с.
157. Руководство по потенциметрическому анализу (определение pH в водных растворах и взвесьях с помощью стеклянных электродов) / научно-производственное объединение «Измерительная техника ИТ». – 45 с.
158. Шульц М. М. Стеклянный электрод. Теория и применения / М. М. Шульц // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 1, С. 33-39.
159. Dreyfus R. Standard Test Methods for pH of Water / R. Dreyfus. // Annual Book of ASTM Standards. – 2002. – Vol. 11. – P. 128-136.
160. Meier. Practice and Theory of pH Measurement / Meier, Peter, Lohrum, Albert, Amman, Jurgen. – Switzerland: Urdorf, 1989. – 150 p.
161. Gregory K. Editor-in-Chief. Process / K. Gregory, McMillan // Industrial Instruments and Controls Handbook. – 5th Edition. – New York: McGraw-Hill, 1999. – 670 p.
162. Бейтс Р. Г. Определение pH. Теория и практика / Р. Г. Бейтс. – 2-е изд., испр. – Л. : Химия, 1972. – 398 с.
163. Bender G. Principles of Chemical Instrumentation / G. Bender. – Philadelphia: PA, 1987. – 360 p.
164. Willard Hobart H. Instrumental Methods of Analysis / H. Hobart Willard. – New York : Van Nostrand, 1985. – 590 p.
165. Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф. Шольца. – М.: Бином, 2006. – 140 с.
166. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. Основы теории и применения / Дж. Плэмбек. – М.: Мир, 1989. – 496 с.
167. Friedrich G. K. Electrochemistry of Glasses and Glass Melts: Including Glass Electrodes / G. K. Friedrich. – New York : Springer, 2001. – 340 p.
168. Dreyfus R. Standard Test Methods for On-Line Measurement of pH / R. Dreyfus. // Annual Book of ASTM Standards. – 2002. – Vol. 11. – P. 906-

911.

169. Galster G. pH Measurement, Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation / G. Galster, R. Helmuth. – New York: Weinheim, 1991. – P. 176-177.
170. Островский В. А. За нижней границей шкалы pH / В. А. Островский // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 12. – С. 58-64.
171. Петрухин О. М. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов / О. М. Петрухин. – М.: Мир, 1986. – 231 с.
172. Камман К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М.: Мир, 1980. – 284 с.
173. Никольский Б. П. Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. – Л.: Химия. 1980. – 240 с.
174. Корята И. Ионоселективные электроды / И. Корята, К. Штулик. – М.: Мир, 1989. – 272 с.
175. Морф В. Принцип работы ионоселективных электродов / В. Морф. – М.: Мир, 1985. – 280 с.
176. Аристова Н.А. Активация молекулярного водорода, растворенного в воде / Н. А. Аристова, И. М. Пискарев // Вода: химия и экология. – 2009. – № 1. – С. 27-32.
177. Бондарь А. Г. Математическое моделирование в химической технологии / А. Г. Бондарь. – К.: Вища школа, 1973. – 280 с.
178. Богачева Б. Г. Определение кинетических параметров химико-технологического процесса / Б. Г. Богачева // Химическая промышленность. – 1992. – №11. – С. 40- 42.
179. Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа / К. Б. Яцимирский. – М.: Госхимиздат, 1963. – 207 с.
180. Воликова Н. Н. Кинетические методы анализа / Н. Н. Воликова – М.: Госхимиздат, 1983. – 207 с.
181. 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. – Харьков, 2009. – № 5/5 (41). – С. 14-16.
182. Панченков Г. М. Химическая кинетика и катализ / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – М.: Химия, 1974. – 592 с.

183. Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций / А. Я. Розовский. – М.: Химия, 1974. – 224 с.
184. Cadmium / Nordic Council of Ministers. Cadmium Review. – 2003. – 26 p.
185. Свиридов В. В. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанова. – Минск: ГУ, 1987. – 270 с.
186. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов. Теоретические основы и их практическое приложение / Ю. Р. Эванс. – М. : Изд-во машиностроительной литературы, 1962. – 856 с.
187. Свиридов В. В. О стабильности раствора химического осаждения никеля / В. В. Свиридов, Л. С. Цибульская, Т. В. Гаевская, Е. А. Семененко // Журнал прикладной химии. – 1990. – Т. 63, № 1. – С. 39-42.
188. Гринь Г.И. Дифракционный анализ размера нанокристаллических частиц CdS / Г. И. Гринь, А. М. Панчева, П. А. Козуб, С. Н. Козуб // “Хімічні проблеми сьогодення” : всеукр. наук. конф. студ., асп. та мол. уч., 17-19 бер. 2009 р. : тези. – Донецьк : 2009. – С. 140.
189. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л. Н. Матусевич – М.: Химия, 1968. – 305 с.
190. Вольнский В. В. Влияние условий получения гидроксида никеля (II) на его физико-химические свойства / В. В. Вольнский, А. В. Лопашев, И. А. Казаринов, И. В. Колесников // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т.5, № 3, С.185-194.
191. Шамина И.С. Влияние условий осаждения и термической дегидратации на структуру и адсорбционные свойства гидрата закиси никеля: дис...канд. хим. наук : 05.17.01 / Шамина Ирина Сергеевна. – Саратов, 1971. – 181 с.
192. Пат. 43482 України, МПК7, Н 01 М 6/00 Н 01 М 10/54. Спосіб вилучення цінних компонентів з відпрацьованих джерел живлення / Козуб П.А., Козуб С.М., Гринь Г.І., Лавренко А.О., Панчева Г.М.; заявник Козуб П.А. № и 2008 14436 ; заявл. 15.12.2008; опубл. 25.08.2009. – Бюл. №16.
193. Козуб С. Н. Гидрохимическая технология переработки вторичных источников питания как метод решения экологических проблем / С. Н. Козуб, П. А. Козуб, Г. И. Гринь, А. А. Лавренко // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету

- “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – №2(10) – С. 106 – 110.
194. Гринь Г. И. Перспективы технологии переработки никель-кадмиевых аккумуляторов // Г. И. Гринь, С. Н. Козуб, П. А. Козуб, А. А. Лавренко, Д. Н. Дейнека: матеріали I Міжн. (III Всеукр.) конф. студ., асп. та мол. вч. з хімії та хім. технології, 23 – 25 квітня 2008 р. : тези. – К.: НТУУ “КПІ”. – 2008. – С. 294.
195. Козуб С. М. Аналіз екологічної безпеки відпрацьованих елементів живлення / С. М. Козуб, А. О. Лавренко, Г. І. Гринь, П. А. Козуб, Д. М. Дейнека // Інтегровані технології та енергозбереження – Харків: НТУ «ХП», 2009. – № 3. – С. 90-95.
196. Иоффе И. Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии / И. Л. Иоффе. – Л.: Химия, 1991. – 352 с.
197. Пат. 90809 Україна, МПК7, Н 01 L 31/00 Н 01 L 21/368. Спосіб створення фотоелектричного перетворювача / Козуб П.А., Панчева Г. М., Гринь Г.І., Козуб С.М.; заявник Козуб П.А. № а 2008 14441; заявл. 15.12.2008; опубл. 25.05.2010, Бюл. №10.
198. Гринь Г.И. Выбор металла для создания подложки фотоэлемента на основе сульфида кадмия / Г. И. Гринь, П. А. Козуб, А. М. Панчева, С. Н. Козуб // Новые и нетрадиционные технологии в ресурсо- и энергосбережении : научно-техн. конф., 30 сент – 1 окт 2009 г. : тезисы докл. – Одесса: 2009. – С. 92-93.

Люблю **книги**
ljubljuknigi.ru



yes
I want morebooks!

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн - в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов!
Мы используем экологически безопасную технологию "Печать-на-Заказ".

Покупайте Ваши книги на
www.ljubljuknigi.ru

Buy your books fast and straightforward online - at one of the world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.ljubljuknigi.ru

OmniScriptum Marketing DEU GmbH
Heinrich-Böcking-Str. 6-8
D - 66121 Saarbrücken
Telefax: +49 681 93 81 567-9

info@omniscrptum.com
www.omniscrptum.com

OMNIScriptum



