

УДК 669.054:669.054

© 2013

*Дмитриков В. П., доктор технічних наук,
Падалка В. В., кандидат технічних наук
Полтавська державна аграрна академія*

*Проценко О. В., кандидат хімічних наук,
Коломеєц В. І., викладач*

Дніпродзержинський державний технічний університет

ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ СВИНЦЕВО-КАДМІЄВИХ ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ПОВІДОМЛЕННЯ 1. ПРИНЦИПИ І ПРОЦЕСИ ПЕРЕРОБКИ

Рецензент – доктор педагогічних наук, професор М. В. Гриньова

Наведені результати досліджень із реагентної переробки відпрацьованих свинцево-кадмієвих гальванічних елементів і акумуляторів, що слугують вторинною сировиною для електротехнічної промисловості. Розроблений спосіб переробки є безвідходним, енергоресурсозберігаючим, екологічно безпечним; водночас залишковий вміст свинцю, кадмію та їх сполук не перевищує екологічних стандартів. Проаналізовані хіміко-технічні процеси, запропонована вдосконалена методологія й розроблена загальна схема технології переробки свинцево-кадмієвих гальванічних елементів і акумуляторів.

Ключові слова: аграрні машини, акумулятори, гальванічні елементи, техногенна безпека, технологія переробки, утилізація.

Постановка проблеми. Відсутність в Україні законодавства і спеціалізованих організацій із переробки гальванічних елементів і акумуляторів, тобто хімічних джерел струму (ХДС), призвела до того, що відпрацьовані ХДС викидають у довкілля разом з іншими відходами.

Для поховання відпрацьованих ХДС (у масштабах України – це десятки мільйонів одиниць) потрібні полігони, що виключають винесення металокомпонентів ХДС (свинцю, олова, цинку, кадмію й ін.) у довкілля. Втрати металів при цьому порівнюють із витратами їх на виготовлення ХДС.

У разі поховання відпрацьованих ХДС відбувається відчуження земель, забруднення токсикантами – важкими металами, що утворюються при руйнуванні ХДС атмосферними і ґрунтовими водами.

Виходом із цієї ситуації є вичерпна переробка відпрацьованих ХДС із поверненням токсикантів у сферу виробництва, що має місце в зарубіжних країнах, де існують законодавчі акти й організації по збору та переробці відпрацьованих ХДС.

Щорічні потреби України в металах для електрохімічної промисловості досить суттєві, тому переробка відпрацьованих ХДС (як технологічних відходів) актуальна і доцільна з економічної й екологічної точок зору. Для цього підбирають або розробляють такий спосіб утилізації відпрацьованих ХДС, який відповідає вимогам за показниками безпеки українських і світових екологічних стандартів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій, у яких започатковано розв'язання проблеми. Аналіз науково-технічної і патентної літератури показує, що не існує універсального екологічно безпечного й економічно прийняттого методу переробки ХДС.

У світовій практиці застосовують пірометалургічні, фізико-хімічні та реагентні методи переробки відпрацьованих ХДС. Недоліки і переваги цих методів детально описані раніше [4].

Мета досліджень: вивчення можливості переробки відпрацьованих свинцево-кадмієвих гальванічних елементів і акумуляторів (загальна назва СКЕ) та розробка ресурсозберігаючої й екологічно безпечної технології, що дає змогу повернути компоненти СКЕ у сферу виробництва з урахуванням їх екологічних стандартів, а також поліпшити екологію довкілля.

Результати досліджень. СКЕ, завдяки їх високій питомій енергоємності (у 1,5–2 рази вище, ніж у нікель-кадмієвих, свинцевих, залізо-нікелевих акумуляторів), здатні працювати при низьких температурах. Їх застосовують в електромобілях, аерокосмічній техніці, електронних і побутових приладах.

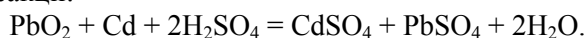
Існують підстави щодо збільшення їх виробництва на перспективу і, як наслідок, – зростання кількості відпрацьованих СКЕ.

Електрохімічну схему СКЕ, яку відносять до групи кислотних хімічних джерел струму, опи-

сують так [2]:



Струмоутворюючий процес проходить по реакції:



Продуктами відпрацьованих СКЕ є пластмасовий корпус і активна маса: кадмій, діоксид свинцю, сульфати кадмію і свинцю й сірчана кислота.

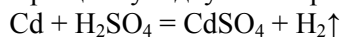
Екологічні стандарти (за Українською класифікацією нормативні документи ДК 004-2003) передбачають гранично допустиму концентрацію кадмію і свинцю у довкіллі: ПДК_{Cd} і ПДК_{Pb} у водоймищах, відповідно, 0,001 мг/дм³ і 0,010 мг/дм³, у ґрунті – ПДК_{Cd} = 3 мг/кг і ПДК_{Pb} = 30 мг/кг [5].

Для вирішення поставленої мети нами пропонується реагентний спосіб переробки відпрацьованих СКЕ, заснований на різній здатності кадмію, свинцю та їх сполук до комплексоутворення, відношення до кислот, лугів і розчинності. Дослідження проводили на лабораторній установці [4].

Відпрацьовані СКЕ подрібнювали і повітряною сепарацією відокремлювали подрібнену пластмасу від активної маси.

Після цього суміш кадмію, оксиду свинцю (IV) і сульфатів кадмію і свинцю розчиняли в 60 %-й сірчаній кислоті.

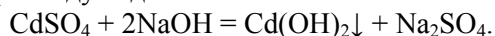
При цьому відбувалися реакції:



Використання сірчаної кислоти з концентрацією понад 60 % недоцільне, оскільки знижується розчинність сульфату кадмію [3].

У результаті цих процесів утворюється змішаний розчин сульфатів кадмію і свинцю та газоподібна суміш водню і кисню; останні надалі можна використовувати для різних технічних цілей.

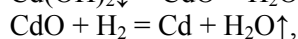
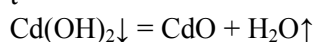
Для розділення кадмію і свинцю розчин сульфатів цих металів фільтрують і отримують осад сульфату свинцю, в розчині залишається сульфат кадмію, який після стехіометричної обробки розчином гідроксиду натрію осідає у вигляді гідроксиду кадмію.



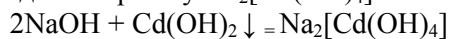
Осад фільтрують і отримують розчин сульфату натрію, який випаровують, кристалізують і сушать.

Кадмій з осаду його гідроксиду повертають у сферу виробництва ХДС у вигляді металевого кадмію по реакціях:

t^0



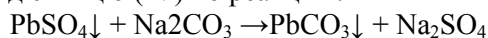
або в сферу гальванічного виробництва у вигляді електроліту $\text{Na}_2[\text{Cd(OH)}_4]$



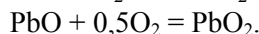
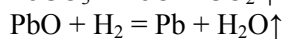
надлишок

Альтернативним реагентом для виділення кадмію є 25 %-й водний розчин гідроксиду амонію, з яким кадмій утворює амонійний комплекс $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, котрий використовують у гальванічному виробництві.

З осаду сульфату свинцю отримують товарні продукти – свинець у вільному вигляді або оксид свинцю (IV) по реакціях:



концентр. розчин



Слід відмітити, що розділення суміші важкорозчинних у воді сульфату і карбонату свинцю не викликає особливих труднощів, оскільки їх добутки розчинності істотно розрізняються: $\text{PP}_{\text{PbCO}_3} \ll \text{PP}_{\text{PbSO}_4}$.

У процесі роботи на кожному етапі досліджень проводили аналіз на вміст кадмію, свинцю та їх сполук фізико-хімічними методами [1].

Аналізи свідчать, що залишковий вміст свинцю і кадмію за показниками безпеки відповідають екологічним стандартам України та рекомендаціям Всесвітньої організації здоров'я і Європейського Союзу.

Розробку технології переробки СКЕ виконували за наслідками лабораторних досліджень окремих стадій, враховуючи особливості їх протікання на основі проведених досліджень: етапи і хімізм процесу переробки СКЕ представлені в таблиці, блок-схема утилізації – на рисунку.

Оптимальні лабораторні умови переробки СКЕ:

- температура – 20–25 °С,
- витрата 60 %-ї сірчаної кислоти – 3 моля на 1 моль компоненту активної маси, що розчиняється,
- швидкість подачі водної суспензії активної маси в сірчану кислоту – 2 мл/с,
- витрата гідроксиду натрію – 2 моля на 1 моль речовини, що осаджується,
- число обертів мішалки – 350–400 хв⁻¹.

Етапи і хімізм процесу переробки СКЕ

Стадії процесу	Результати
Розчинення кадмію і діоксиду свинцю в сірчаній кислоті	$Cd + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2 \uparrow$ $PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + 0,5O_2 \uparrow$
Розділення свинцю і кадмію фільтруванням	осад $PbSO_4$, розчин $CdSO_4$
Отримання карбонату свинцю	$PbSO_4 \downarrow + Na_2CO_3 = PbCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$
Фільтрування розчину з осадом карбонату свинцю	осад $PbCO_3$, розчин Na_2SO_4
Сушка і прожарювання осаду карбонату свинцю	PbO і CO_2
Відновлення оксиду свинцю (II) воднем у вільний свинець	$PbO + H_2 = Pb + H_2O$
Осадження сульфату кадмію гідроксидом натрію	осад $Cd(OH)_2$, розчин Na_2SO_4
Фільтрування розчину з осадом гідроксиду кадмію	осад $Cd(OH)_2$
Сушіння і прожарення осаду гідроксиду кадмію	CdO і H_2O
Відновлення оксиду кадмію воднем	Cd і H_2O
Випаровування, кристалізація і сушка розчину сульфату натрію	кристалічний Na_2SO_4 і H_2O

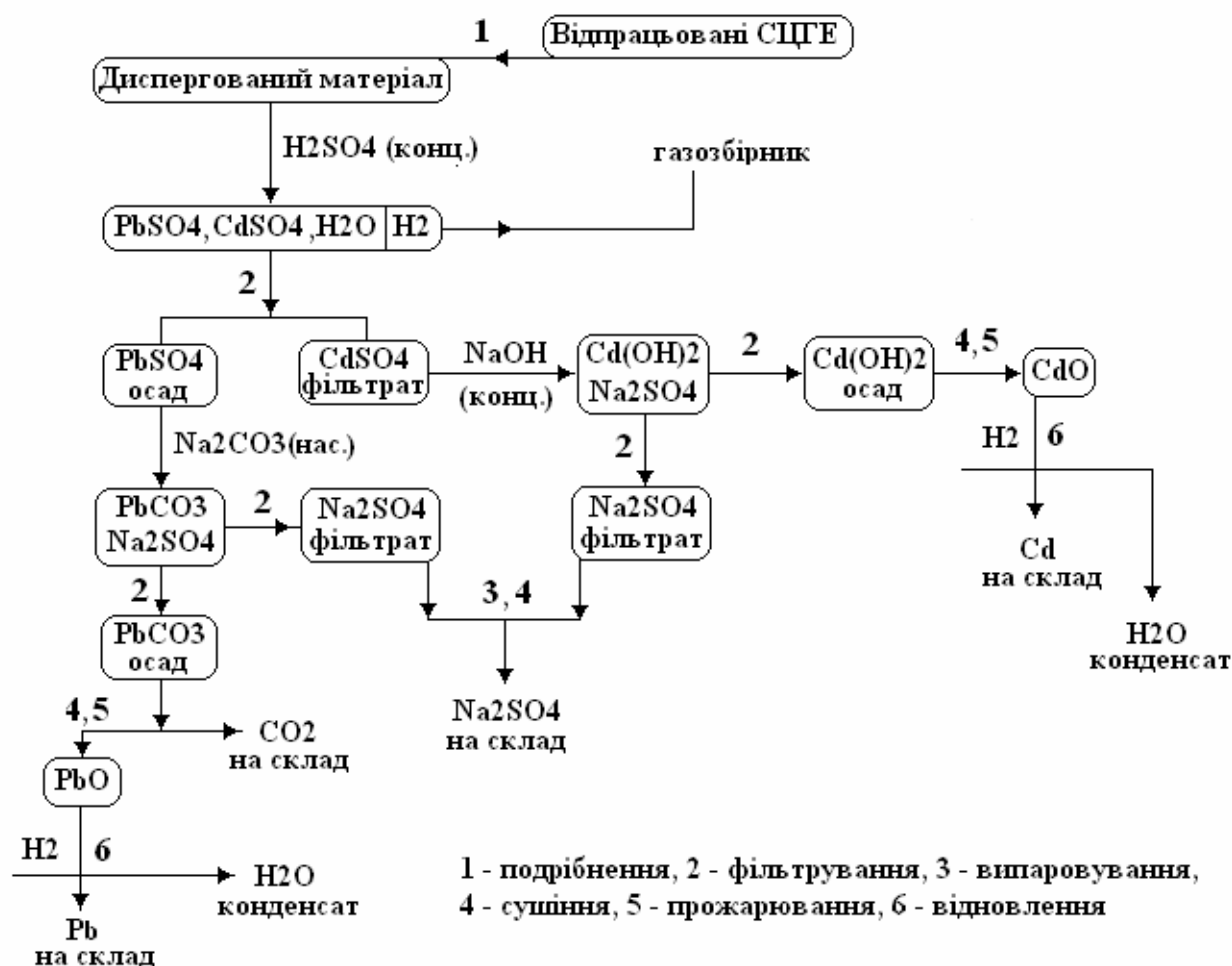


Рис. Блок-схема утилізації СКЕ

Висновки. Наведені результати досліджень із реагентної переробки відпрацьованих свинцево-кадмієвих гальванічних елементів (СКЕ), що є

вторинною сировиною для електротехнічної промисловості. Розроблений спосіб переробки є безвідходним, ресурсоенергозберігаючим, еко-

логічно безпечним; до того ж залишковий вміст свинцю, кадмію та їх сполук не перевищує екологічних стандартів. Проаналізовані хімічні процеси утилізації, розроблена блок-схема перероб-

ки СКЕ. Неметалічні продукти гальванічних елементів є вторинною сировиною для переробки іншими галузями промисловості.

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Е. Г. Власова, А. Ф. Жуков, И. Ф. Колосова [и др.] / Под ред. Петрухина О. М. – М. : Химия. – 1992. – 400 с.
2. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М. : Химия. – 2001. – 624 с.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия. – 1965. – 390 с.
4. Проценко А. В. Реагентная технология извле-

- чения металлокомпонентов из отработанных первичных источников тока как метод решения экологических проблем их использования / А. В. Проценко, В. М. Гуляев // Экология ЦЧО РФ. – Липецк : ЛЭГН. – 2011. – №1. – С. 39–45.
5. Тарасова В. В. Екологічна стандартизація і нормування антропогенного навантаження на природне середовище / В. В. Тарасова, А. С. Малиновський, М. Ф. Рибак. – К. : Центр учбової літератури. – 2007. – 274 с.