

А. Р. Джуманазаров, В.П. Гуро,
М.А. Ибрагимова, А.Т. Дадаходжаев
(Институт общей и неорганической химии АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан)

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАДМИЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАДМИЙ-КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Введение. При производстве ацетальдегида путем пропускания ацетилено-паровой смеси в АО «Навоiazот» используется «Катализатор кадмий-кальций-фосфатный (ККФ-Н)». Сырье для его синтеза имеется: кадмий АО «Алмалыкский ГМК», отработанный катализатор ККФ АО «Навоiazот». Для налаживания производства ККФ катализатора, в том числе через рецайклинг, необходима соответствующая технология. Однако, тема утилизации Cd-отходов в литературе мало освещена. Известно лишь следующее. В изобретении [1] рекомендована регенерация отработанного ККФ-катализатора отмывкой горячей дистиллированной водой, с фильтрацией, сушкой и таблетированием. Однако, регенерированный катализатор малоактивен из-за неполного удаления с его поверхности каталитических «ядов». Более надежный способ – селективное извлечение кадмия и его рецайклинг. В этом случае подходящим растворителем отработанного ККФ-катализатора является азотная кислота: из раствора аммиаком выделяют гидроксиды кадмия и кальция [2]. Другой растворитель – серная кислота. Из ее растворов Cd извлекают электромембранным электролизом [3], с очисткой от примесей цементацией [4,5]. После удаления Fe^{3+} -ионов, электролиз кадмия ведут при плотности тока 100-400 А/м² (чистота Cd-продукта 98-100%, извлечение 92%). Из безэлектролизных способов извлечения Cd эффективен метод сорбции.

Экспериментально показана возможность переработки отработанного катализатора АО «Навоiazот», с рецайклингом Cd.

Цель работы: разработка технологии селективного извлечения кадмия из отработанного катализатора ККФ в виде металла, оксида или соли для повторного использования, проведение ее испытания.

Методы и материалы. Доли CdO, CaO и P₂O₅ в отработанном ККФ-Н определяли по методу [11] и на спектрометре ICP-MS. Графит из проб выделяли при фильтровании растворов разложения ККФ. Сорбцию катионов вели на смоле Purolite C100H. Метод ее подготовки: 10 мл смолы 24 ч замачивали в воде, затем через нее пропустили 4 объема 5% H₂SO₄ [12].

Результаты и обсуждение. Для организации укрупненного

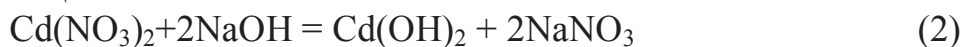
опытно-лабораторного испытания способа извлечения кадмия из отработанного катализатора ККФ согласие АО «Навоиазот» провести его на территории получено. Составлен технологический регламент.

Описание технологических операций.

1,0 кг отработанного катализатора измельчить в шаровой мельнице до 0,1 мм. Затем ККФ растворяется в 10 л азотной кислоты (1:1). Нерастворившаяся часть (уголь) отфильтровывается. Очистка раствора ККФ от ионов Са (II) проводится следующим образом: полученный раствор нейтрализуется щелочью (NaOH) до pH~0, нагревается до кипения (до появления первых пузырьков). К полученному раствору добавляется стехиометрическое количество сульфата натрия (990 гр Na₂SO₄) для осаждения сульфата кальция по реакции:



Полученный осадок сульфата кальция оставляется на 1 день для созревания осадка сульфата кальция. При этом осаждается примерно 90-95% кальция. Осадок сульфата кальция отфильтровывается. Анализ маточного раствора выявил неизменность концентрации ионов Cd (II) в растворах до и после отделения кальция. Полученный раствор (фильтрат) нейтрализуется 10 М раствором натрия гидроксида до pH 6-7 по реакции:



Полученный осадок гидроксида кадмия (частично включающий фосфат кальция) отфильтровывается и промывается водой для удаления нитрат-ионов. Затем растворяется в 10 л 1 М раствора серной кислоты



При этом было изучено влияние pH раствора осаждения кадмия на его извлечение (табл. 1).

Таким образом, было установлено значение оптимального pH раствора pH 7,5 осаждения гидроксида кадмия, которое обеспечивает более высокую степень извлечения кадмия, 97%, в сернокислом растворе. Раствор фильтруется для отделения осадка фосфата кальция. Так как на протяжении всего процесса переработки: от начала – азотнокислого растворения отработанного ККФ-катализатора, до конца – сернокислотного растворения гидроксида кадмия, в полученном растворе остаются фосфат-ионы. Для получения чистой соли кадмия раствор сульфата кадмия пропускается через ионообменную смолу Purolite C-100 (объемом 2,0 л). Степень сорбции 99,9%. Затем кадмий десорбируется 6 объемами 2 М раствора соляной кислоты. Степень десорбции 98%. Степень извлечения Cd из ККФ равна 95 %. Применяли следующие расходные материалы (табл. 2).

Таблица 1 – Влияние рН раствора осаждения кадмия на его извлечение

№ пп	рН	Содержание Cd, г/л	Извлечение Cd из отработанного ККФ-катализатора, %
1	5,8	3,80	76
2	6,0	3,95	79
3	6,5	4,25	85
4	7,5	4,95	97
5	8,0	4,50	90
6	8,8	3,50	70

Таблица 2 – Расходуемые материалы (на 1 кг отработанного ККФ)

Материал	Норма расхода, кг (л)
HNO ₃ (пл. 1,35 г/см ³)	5 (л)
Na ₂ SO ₄	1,0
NaOH	2,0
H ₂ SO ₄ (пл. 1,83 г/см ³)	1,05
Катионит Purolite C-100	2,0 (л)
HCl (пл. 1,1 г/см ³)	2,6

Вели непрерывный контроль изменения концентраций кадмия, фосфора и кальция в технологических растворах переработки отработанного ККФ-катализатора (табл. 3). Предложена принципиальная технологическая схема переработки отработанного катализатора ККФ. Разработан разовый технологический регламент проведения укрупненного опытно-промышленного испытания.

Заключение. Разработана принципиальная технологическая схема переработки отработанного катализатора ККФ и технология селективного извлечения кадмия из отработанного катализатора ККФ в виде металла, оксида или соли для повторного использования (рецайклинга).

Таблица 3 – Содержание Cd, P, Ca в технологических растворах извлечения кадмия

эта п	Наименование пробы	Содержание элементов, мг/л		Извлече- ние, %
1	Раствор азотнокислого выщелачивания Cd из ККФ-катализатора	Cd	9700	97
		P	29000	99
		Ca	14600	99
2	Маточный раствор после сульфатного осаждения Ca из азотнокислого раствора	Cd	9650	99
		P	197,0	0,6
		Ca	144,9	98
3	Маточный раствор после осаждение гидроксида кадмия	Cd	1,41	0,014
		P	1,7	0,86
		Ca	1,9	1.31
4	Раствор сернокислотного выщелачивания кадмия из гидроксида кадмия	Cd	9600	99,4
		P	1,5	79
5	Раствор после сорбции	Cd	1,1	99,9
6	Раствор после десорбции	Cd	9500	98
Общ. извлечение кадмия из отр ККФ, %		95		

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. СССР № 295578. В.Э. Гааг, Н.В. Петрушева. Способ регенерации кадмийкальцийфосфатного катализатора. Заявл. 13.01.1970, Опубл. 12.11.1971. Бюлл.№8
2. Горин Ю.А. Госхимгидрат, ТЗ (1959). – С. 8 (194) – 14 (200); Т2 (1959). - С. 85 (177) - 88 (180).
3. Murthy Z.V.P. (2014) Cadmium, Recovery of. In: Drioli E., Giorno L. (eds) Encyclopedia of Membranes. Springer, Berlin, Heidelberg
4. Ligiane R.Gouvea, Carlos A.Morais. Recovery of zinc and cadmium from industrial waste by leaching/cementation // Minerals Engineering, Volume 20, Issue 9, August 2007, Pages 956-958. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.016>
5. C.A. Nogueira, F.Delmas, New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction // Hydrometallurgy Volume 52, Issue 3, June 1999, Pages 267-287, [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00026-2)