维普资讯 http://www.cqvip.com

废镉镍电池中镉优先浸出工艺*

王 敏

(北京建筑工程学院城建系,北京 100044)

摘要 通过 CdO、NiO 酸浸反应的热力学和动力学研究,得知 CdO、NiO 二者的浸出条件有较大差异,实验确定了废镉镍电池中镉优先浸出的工艺条件:50 ℃、pH = 2 的硫酸溶液中浸 50 min,在此工艺条件下,镉能 100% 浸出,而镍的浸出率只有 2.5%。

关键词 废镉镍电池 热力学 动力学 镉 优先浸出

1 概述

据报道,我国 2003 年生产的一次性镉镍电池为 10 亿只,二次性镉镍电池为 3.67 亿只,约耗镉 1 225.4 t,耗镍3 171.6 t。尽管政策规定镉镍电池的生产以后每年以 5% 的速率递减,但镉镍电池在目前及未来一段时间内的生产量还是相当大,将产生大量的镉镍废电池,其中的镉、镍会对环境造成极大的危害,同时也造成资源的巨大浪费。因此,回收镉镍电池对保护环境和利用二次资源具有重要的意义。本研究拟对废电池中镉能优先浸出进行理论分析和试验验证。

镉镍电池的正极物质主要为泡沫镍、$Ni(OH)_2$、少量 Ni 粉;负极物质主要为泡沫镍或穿孔不锈钢带、$Cd(OH)_2$、少量 Ni 粉。

2 实验方法

将若干个 5 号废干镉镍电池剖开,去掉外壳,破碎,洗掉 KOH 电解液,干燥,在 500 ℃下焙烧 1.5 h,使 $Cd(OH)_2$、$Ni(OH)_2$ 脱水成 CdO、NiO,Cd、Ni 被氧化成 CdO、NiO,同时其中的有机物被碳化。分析焙烧物中的 Cd、Ni 含量,然后取一定量的焙烧物加入 100 mL 稀 H_2SO_4 溶液中,在不同的温度下机械搅拌、恒温水浴加热,调至不同的 pH 值,定期取样进行分析,计算 Cd、Ni 的浸出率。

3 理论分析

3.1 分阶段浸出 Cd、Ni 的热力学分析[1]

CdO、NiO 在 H_2SO_4 中浸出时,其离子方程式为:

$MO_{(s)} + 2H^+ = M^{2+} + H_2O_{(aq)}$(其中 M 代表 Cd、Ni)

该反应的标准 Gibbs 自由能变化为:

$$\Delta G_T^{\Phi} = -RT\ln(\alpha_{M^{2+}}/\alpha_{H^+}^2) \quad (1)$$

$$\lg\alpha_{M^{2+}} = \frac{-\Delta G_T^{\Phi}}{2.303RT} - 2pH \quad (2)$$

式中 $\alpha_{M^{2+}}$——反应平衡时 M^{2+} 的活度;

$\alpha_{H^+}^2$——反应平衡时 H^+ 的活度;

R——气体常数,$R = 8.314 J/k\cdot mol$。

设溶液中金属离子 M^{2+} 活度为 1 时,溶液的 pH $= pH^0$,

则有:$$pH^0 = \frac{-\Delta G_T^{\Phi}}{2\times 2.303RT} \quad (3)$$

将(3)式代入(2)得:

$$\lg\alpha_{M^{2+}} = 2(pH^0 - pH) \quad (4)$$

当溶液实际 pH < pH^0 时,MO 进一步溶解,$\alpha_{M^{2+}} > 1$。

又这里

$$\Delta G_T^{\Phi} = \bar{G}^0_{(M^{2+}),T} + \bar{G}^0_{(H_2O(aq)),T} - \bar{G}^0_{(MO(s)),T} - 2\bar{G}^0_{(H^+),T} \quad (5)$$

式中

$\bar{G}^0_{(M^{2+}),T}$、$\bar{G}^0_{(H_2O(aq)),T}$、$\bar{G}^0_{(MO(s)),T}$、$\bar{G}^0_{(H^+),T}$为各物质的标准自由焓,可从[2]中查到。其计算结果见表 1。

表 1 25 ℃、75 ℃下 CdO、NiO 酸溶时的 pH^0 值与离子活度

反应	pH^0		$\alpha_{M^{2+}}$		
温度	Cd^{2+}	Ni^{2+}	pH	Cd^{2+}	Ni^{2+}
25 ℃	7.58	6.23	7.58	1	0.002 0
75 ℃	6.26	5.64	6.26	1	0.057 5

由上表可看出,25 ℃时,若溶液的 pH = 7.58 时,Cd^{2+} 的活度为 1,而 Ni^{2+} 的活度只有 0.002,若取活度系数为 1,浸出反应平衡时,Cd^{2+} 的浓度最大能达到 112 400 mg/L,而 Ni^{2+} 浓度最大只能达到 117 mg/L。因此,热力学上 CdO、NiO 的酸溶条件差异较大,故将废电池焙烧,使其中的 $Cd(OH)_2$、$Ni(OH)_2$、Cd、Ni 转

* 北京建筑工程学院青年基金项目

维普资讯 http://www.cqvip.com

化成氧化物,控制浸出剂的 pH 值,可优先浸出 Cd,然后再通过调节溶液的 pH 值,进一步浸出 Ni。

3.2 分阶段浸出 Cd、Ni 的动力学分析[2]

Cd、Ni 的酸浸过程相对火法温度较低,化学反应速度及扩散速度都较慢,实际生产过程的最终结果往往不是决定于热力学条件,而是决定于反应的速度,即决定于动力学条件。因此研究浸出过程的动力学从而强化过程的速度具有较大的实际意义。

通过查明 CdO、NiO 各自浸出过程的控制步骤,从而有针对性地采取措施以使 Cd 优先浸出。

表 2、表 3 分别列出了废电池焙烧物在不同温度和浓度的 H_2SO_4 溶液中 Cd 的浸出率。

表 2 50 ℃时 H_2SO_4 中 Cd 的浸出率(pH = 2)

时间/min	浸出率 η/%
10	60.2
20	72.7
30	90.8
50	100

表 3 75 ℃时 H_2SO_4 中 Ni 的浸出率([H_2SO_4] = 4M)

时间/min	浸出率 η/%
10	11.8
20	15.1
30	20.4
60	43.7
90	58.0
120	65.7

令

$$y_1 = 1 - (1 - \eta)^{1/3}$$

$$y_2 = 1 - (2/3)\eta - (1 - \eta)^{2/3}$$

以时间 t 为横坐标,y_1、y_2 为纵坐标将表 2 和表 3 中的数据分别绘制出图 1、图 2。

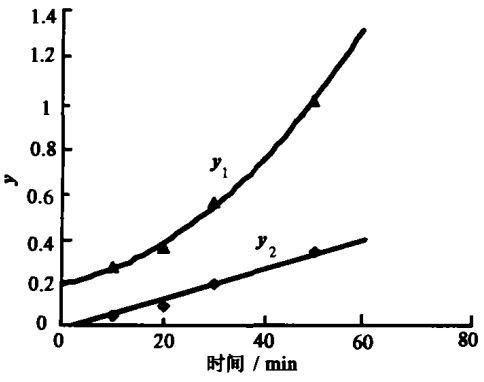


图 1 浸出 Cd 的动力学曲线

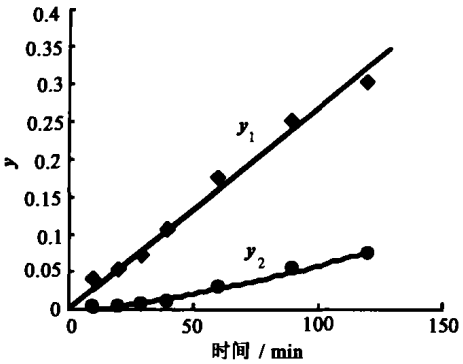


图 2 浸出 Ni 的动力学曲线

由图 1 可知,y_1-t 是曲线,不通过原点,而 y_2-t 为直线且通过原点,因此得出结论:50 ℃时,Cd 浸出反应的控制步骤为内扩散步骤,故在一定范围内提高温度有利于浸出反应速度的提高,但速度提高的幅度远小于控制步骤为化学反应步骤的反应。

由图 2 可知,y_1-t 为直线且通过原点,而 y_2-t 是曲线,不通过原点,因此,Ni 浸出反应的控制步骤为化学反应步骤,故反应速度随反应温度的提高和浸出剂浓度的增加而迅速提高。

搅拌强度对二者的反应速度无明显的影响。

上述实验结果表明,CdO、NiO 的酸浸出动力学规律完全不同。Cd 在一般温度的稀 H_2SO_4 溶液中就可以较快地浸出,而 Ni 的浸出必须在较高温度及较浓的 H_2SO_4 溶液中才有较快。

4 镉优先浸出工艺参数的确定

根据以上理论分析,设计正交实验以确定 Cd 优先浸出的工艺参数。

实验因素为 pH 值、温度和时间,以 $\eta_{Cd^{2+}}$ = 100%,$\eta_{Cd^{2+}}/\eta_{Ni^{2+}}$ 较大作为考察指标。实验选取的水平见表 4、实验结果分别。

表 4 实验选取的水平

水平	因素		
	温度(℃)(A)	时间(min)(B)	pH 值(C)
1	30	30	2
2	50	50	3
3	70	70	5

以 $\eta_{Cd^{2+}}$ = 100%、$\eta_{Cd^{2+}}/\eta_{Ni^{2+}}$ 较大为考察指标,通过正交实验结果的直观分析:pH 对 Cd^{2+} 的浸出率影响最大,反应时间 B 的影响次之,反应温度 A 的影响最小;试验 $A_2B_3C_1$(反应温度50 ℃、反应时间 70 min、pH2)结果较好,其 $\eta_{Cd^{2+}}$ = 100%、$\eta_{Cd^{2+}}/\eta_{Ni^{2+}}$ = 21.3,

维普资讯 http://www.cqvip.com

高速钢固体废物的再生研究

夏文堂 温俊杰 陈 勇 曹道锦

(中南大学冶金科学与工程学院,湖南 长沙 410083)

摘要 采用电热法回收高速钢固体磨屑废物中的合金并生产再生合金并对冶炼再生合金产品的工艺及影响产品质量的因素进行了研究。首先对高速钢磨屑进行预处理,去除杂质,得到精磨屑。冶炼采用的多元碱性渣系解决了炉渣的流动性问题;复合还原剂为理论配入量的 99% ~ 100%。研究结果表明,W 和 Mo 回收率大于 96%,Cr 及 V 回收率不低于 91%。冶炼回收的再生合金产品满足了炼钢的要求,并做到了二次资源的再生利用,减少了环境污染,符合国家产业政策,社会效益明显。

关键词 高速钢 固体废物 磨屑 再生合金产品 电热法

1 概述

高速钢磨屑是高速钢钢材和刀具加工过程中产生的一种工业固体废料,其总量占钢材的 0.5% ~ 5%、是刀具所用材料的 5% ~ 15%。由于其杂质含量高且细小(80 ~ 120 目),并且由于冷却介质的作用使磨屑易于生锈并结块,无法直接利用,一般被作为工业垃圾废弃,从而造成了 W、Mo、Cr、V 等稀有合金的浪费,且污染了环境。由于高速钢磨屑中所含有的 W、Mo、Cr、V 是贵重合金元素,这些合金元素加入钢中主要与碳结合形成碳化物,对细化钢的晶粒,提高钢的硬度、红硬性和耐磨性有重要作用,是特钢生产中不可缺少的合金元素,因此具有很高的再生利用价值。

通常情况下,废弃金属的再生利用,比矿石冶炼合金更为经济[1]。因为矿石冶炼原生合金所需原料因品位较低,成分相对复杂,需经过一系列复杂的工艺,经富集后才能达到冶炼合金要求。同时生产原生合金时还需消耗大量的燃料及其它原料,因而生产原生合金的费用较高,且生产工艺流程长,工序多,工艺复杂,生产过程中的废水、废气、废渣导致环境污染严重。作为二次资源的高速钢磨屑的开发利用,不但可以降低特钢生产成本,而且有利于节省资源,减少环境污染,丰富特殊钢炉料市场。对于高速钢磨屑的再生利用国外的开发利用比我国起步要早,且起点高。如美国对于高速钢磨屑的回收利用采取的是化学处理[2,3]方法来回收其中的 W、Mo 等合金元素;日本及俄罗斯采取了焙烧还原及粉末冶金工艺技术[4,5],充分利用了磨屑废物。而采用电热法回收高速钢固体

这是一个较好的工艺条件;试验 $A_2B_2C_1$(反应温度 50 ℃、反应时间 50 min、pH2)是可能好的工艺条件,不在 9 次试验中,因此补充试验 $A_2B_2C_1$。试验 $A_2B_2C_1$ 的结果 $\eta_{Cd^{2+}}=100\%$,$\eta_{Cd^{2+}}/\eta_{Ni^{2+}}=40$ 确实比试验 $A_2B_3C_1$ 的结果($\eta_{Cd^{2+}}=100\%$,$\eta_{Cd^{2+}}/\eta_{Ni^{2+}}=21.3$)高,说明 $A_2B_2C_1$ 的工艺条件是较好的,即 CdO、NiO 在50 ℃,pH = 2 的 H_2SO_4 溶液中 50 min 内,Cd^{2+} 的浸出率达到 100%,Ni^{2+} 的浸出率只有 2.5%,因此 $A_2B_2C_1$ 条件下可实现镉的优先浸出。

5 结论

(1)热力学和动力学分析表明,将废镉镍电池中的 Cd、Ni 转化成氧化物,控制温度、酸度和时间,能使 Cd 优先浸出。

(2)通过正交试验得出 Cd 优先浸出的适宜工艺条件为:50 ℃、pH = 2 的硫酸溶液中浸 50 min,在此工艺条件下,镉能全部浸出,而镍的浸出率只有 2.5%。

参考文献

1 杨显万等.高温水溶液热力学数据计算手册.北京:冶金工业出版社,1983.

2 李洪桂.浸出过程的动力学基础.稀有金属与硬质合金,1992.4:30.

作者通讯处 王敏 100044 北京建筑工程学院城建系环境教研室

2004 - 09 - 28 收稿