

Akmal Jumanazarov

Institute of General and Inorganic Chemistry of the
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Email: ionxanruz@mail.ru

ORCID ID <https://orcid.org/0000-0002-7004-6325>

Vitaliy P. Guro

Institute of General and Inorganic Chemistry of the
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Email: ionxanruz@mail.ru

ORCID ID <https://orcid.org/0000-0001-5765-0408>

Method of Extraction of Cadmium from Waste Cadmium Calcium Phosphate Catalyst

Abstract. JSC "NAVOIYAZOT" in the process of producing acetaldehyde uses the catalyst "Catalyst cadmium-calcium-phosphate (CCP-N)" TU 113-03-00209510-108-2006, at a temperature of 340-350 ° C and a pressure of 0.2- 5-0.7 atm. Its service life is 6 months, after which it must be replaced and stored. Meanwhile, it is a potential raw material for the synthesis of a new catalyst. Due to the toxicity of the component, there are practically no publications on the topic of its recycling, processing and production of CCP-N are highly specialized. However, the authors had previously managed to independently solve this problem, a necessary stage of their research was the testing of their own development in production - in JSC "NAVOIYAZOT". Purpose of the work: testing the developed method for extracting cadmium from spent cadmium-calcium-phosphate catalyst. The cadmium recovered from the spent CCP-N catalyst was sorbed on the C-100 Purolite resin. Control of the content of components: CdO, CaO, and P₂O₅ was carried out on an ICP spectrometer Aligent 7500 ICP MS. Information was obtained on the yield of the product of processing the solubility of CCP-N, the efficiency of the selected precipitant of cadmium ions, and their sorption on the C-100 Purolite resin. The test result is positive. The effectiveness of the developed method for extracting cadmium was confirmed, with the registration of an application for a patent for it.

Keywords: cadmium, catalyst, precipitation, sorption, technology.

Cite this article as: Jumanazarov A., Guro V. P. (2020). Sposob izvlecheniya kadmiya iz otrabotannogo kadmiy-kal'tsiy-fosfatnogo katalizatora [Method of Extraction of Cadmium from Waste Cadmium Calcium Phosphate Catalyst]. Challenges of Science. Issue III, p.: 224-228. (In Russian). <https://doi.org/10.31643/2020.036>

Акмаль Джуманазаров

Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан

Email: ionxanruz@mail.ru

ORCID ID <https://orcid.org/0000-0002-7004-6325>

Виталий П. Гуро

Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан

Email: ionxanruz@mail.ru

ORCID ID <https://orcid.org/0000-0001-5765-0408>

Способ извлечения кадмия из отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора

Абстракт. В АО «NAVOIYAZOT» в процессе получения ацетальдегида используется катализатор «Катализатор кадмий-кальций-фосфатный (ККФ-Н)» ТУ 113-03-00209510-108-2006, при температуре 340-350 °С и давлении 0,2-5-0,7 атм. Его срок службы - 6 мес., после чего он подлежит замене и складированию. Между

тем, он представляет собой потенциальное сырье синтеза нового катализатора. Ввиду токсичности компонента, публикации по теме его рецайклинга практически отсутствуют, переработка и производство ККФ-Н высоко специализированы. Однако, авторам удалось ранее самостоятельно решить эту задачу, необходимым этапом их исследования стало испытание собственной разработки на производстве - в АО «NAVOIYAZOT». *Цель работы:* испытание разработанного способа извлечения кадмия из отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора. Кадмий, извлеченный из отработанного ККФ-Н катализатора, сорбировали на смоле С-100 Purolite. Контроль содержания компонентов: CdO, CaO и P₂O₅ выполняли на ICP-спектрометре Aligent 7500 ICP MS. Получены сведения о выходе продукта переработки растворимости ККФ, эффективности выбранном осадителе ионов кадмия, сорбции их на смоле С-100 Purolite. Результат испытания положительный. Подтверждена эффективность разработанного способа извлечения кадмия, с оформлением заявки на выдачу патента на него.

Ключевые слова: кадмий, катализатор, осаждение, сорбция, технология.

Введение

В процессе получения ацетальдегида используется катализатор «Катализатор кадмий-кальций-фосфатный (ККФ-Н)» ТУ 113-03-00209510-108-2006, при температуре 340-350 °С и давлении 0,2-5-0,7 атм., срок службы которого до 6 мес., после чего он подлежит замене и складированию. Между тем, он является потенциальным сырьем синтеза катализатора ККФ-Н. Публикации по теме его переработки немногочисленны, В республике этой темой ранее не занимались. Проводимое исследование [1] позволило предложить способ его переработки, завершающим его этапом стало испытание разработки в АО «NAVOIYAZOT».

Цель: испытание разработанного способа извлечения кадмия из отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора в АО «NAVOIYAZOT».

В основу способа переработки катализатора ККФ-Н положен опыт гидрометаллургии в этой области. Кроме того, приняты к рассмотрению альтернативные подходы: электромембранный электролиз [2], экстракция серной кислотой [3-5], адсорбционный метод [6].

Методы и материалы

Содержания CdO, CaO и P₂O₅ в отработанном ККФ-Н катализаторе контролировали ААС-спектрометром Perkin-Elmer 3030В, Пробы катализатора растворяли в кислотах, отделяли осадок примесей. Сорбцию катионов вели на смоле С 100 Н Purolite. Чистоту извлеченного кадмия, каталитическую активность синтезированного ККФ-Н, прочность гранул, заключение об эффективности способа проводили в АО «Навоiazot».

Результаты и обсуждение

Испытание способа извлечения и рецайклинга кадмия из отработанного ККФ-Н катализатора проводили в АО «Навоiazot». На 1-м провели переработку ККФ-Н на кадмий [7]. Для этого 1,0 кг отработанного катализатора ККФ измельчали в шаровой мельнице до тонины 0,1 мм, растворяли в 10 л HNO₃ (1:1). Нерастворившуюся часть (уголь) отфильтровывали. Очистку раствора от ионов Ca(II) проводили следующим образом: раствор нейтрализовали 30 % NaOH до pH ~ 0, нагревали до кипения, затем добавляли стехиометрическое количество Na₂SO₄сульфата натрия (990 г) для осаждения сульфата кальция по реакции:



Осадок сульфата кальция оставляли на 3 ч для «созревания» осадка и отфильтровывали. При этом осаждалось 90-95% кальция, а концентрации ионов Cd(II) в растворах до и после отделения кальция была постоянной. Фильтрат нейтрализовывали гидроксидом натрия до pH 6-7 по реакции:



Выпавший осадок гидроксида кадмия (включавший фосфат кальция) отфильтровывали,

промывая деионизированной водой для удаления нитрат-ионов и растворяли в 10 л раствора серной кислоты (98 г/л) по реакции:



Раствор фильтровали для отделения от фосфата кальция. Для устранения примеси раствор пропускали через колонну с катионитом Purolite C-100 в H^+ -форме со скоростью 2-3 объема колонки в час (объем смолы 2,0 л). Степень сорбции 99,9%, затем колонки промывали до pH 7, кадмий десорбировали 6-ю объемами HCl (72 г/л). Степень десорбции 98%, а общего извлечения Cd 95 %.

Принципиальная технологическая схема переработки отработанного катализатора ККФ приведена в [8]. Состав исходного отработанного катализатора ККФ-Н, мг/г: Cd 100,13; Ca 294,336; P 156,467. По схеме, в ЦЛ АО «NAVOIYAZOT» применена лабораторная установка очистки [9].

Использовали в качестве сырья пробу отработанного ККФ-катализатора АО «Навоiazот» массой 1000 г. Из нее извлечено около 250 г Cd в форме CdCl_2 , с переводом соли в оксид CdO.

На 2-м этапе работы, завершившемся 11.02.2020 в АО «Навоiazот», предварительно, из выделенного оксида кадмия и доступных локализованных химических реагентов синтезирована каталитическая масса ККФ-Н (рецайклинг), включающая оксиды и фосфаты кадмия и кальция. Ее состав соответствовал требованиям ТУ 113-03-00209510-108-2006 (табл. 1 и 2).

Таблица 1 - Соответствие состава катализатора ККФ требованиям

Доля соединения в ККФ, %	Требования ТУ 113-03-00209510-108-2006 к составу ККФ, %	Состав синтезированного образца ККФ, %
оксид кальция	42,0-47,0	46±1,5
оксид кадмия	10,0-13,0	12±1,0
оксид фосфора (P_2O_5)	40,0-47,0	45±2,5

Таблица 2 – Технические показатели катализатора ККФ

Наименование показателя	Значение показателя
1 Внешний вид	Цилиндрические таблетки серого цвета
2 Размеры, мм	
диаметр	6,0±1,0
высота	5,0±1,0
3 Насыпная плотность, кг/ дм ³	1,15-1,35
4 Механическая прочность – разрушающее усилие при раздавливании по образующей, МПа, не менее	
средняя	3,0
минимальная	2,0
5 Массовая доля потерь катализатора при прокаливании при температуре 750 °С, %, не более	9,0
6 Молярное соотношение $\frac{\text{CaO} + \text{CdO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$	2,8±0,2
7 Массовая доля мелочи, %, не более	2,0

Затем эта масса была передана в АО «Максам-Чирчик», где в ее состав введено до 1 % масс. углерода, и на пресс-автомате из смеси изготовлены таблетки катализатора ККФ-Н. Полученные образцы опытных партий переданы в АО «Навоiazот», где проведено испытание их каталитической активности в процессе синтеза ацетальдегида на лабораторной установке, размещенной на отм. 0.00 корпуса 650 цеха 007 АО «Навоiazот», руководствуясь инструкцией ЗЗ-ПЦ-6 по эксплуатации установки по испытанию катализатора ККФ-Н. Они показали достаточно высокую селективность и производительность по ацетальдегиду (табл. 3). Эти показатели удовлетворили технические службы предприятия, с возможностью дальнейшей модернизации технологии их получения на предприятии.

Таблица 3 – Результат испытания образцов синтезированных ККФ-Н

Селективность по ацетальдегиду	Производительность по ацетальдегиду
Средняя 73,28%	Средняя 33,98 mg/cm ³ ·h,

Ввиду ограниченного ресурса импортного ККФ-Н катализатора, в настоящее время он выводится из эксплуатации ежегодно в значительном количестве, из-за потери активности за счет накопления на поверхности «каталитических ядов», преимущественно соединений серы. Отходы, при длительном хранении, создают риск угрозы здоровью людей и окружающей среде, в связи с содержанием высокотоксичных соединений кадмия. Которые в экстремальных условиях могут попадать в грунтовые воды, почву и т.д. Напротив, налаживание переработки отработанного ККФ-Н катализатора дает экономический эффект от его рецайклинга, создает безотходную технологию каталитического синтеза ацетальдегида в АО «Навоиазот».

В предложенном способе, в качестве выщелачивающего агента гидрохимической переработки использована азотная кислота, проведено отделение от раствора осадка твердофазного углерода, а затем осуществлены операции, приведшие к получению целевого продукта - чистой соли или оксида кадмия. Согласно ему, ККФ-Н отход измельчают в шаровой мельнице до диаметра частиц 0,1 мм, порошок растворяют в азотной кислоте (1:1), отделяют от целевого продукта CdCl₂, углерод, соединения кальция и фосфатов, процесс осуществляют в несколько стадий. Изучено влияния pH раствора осаждения Cd на извлечение (табл. 4).

Таблица 4 - Примеры влияния pH раствора осаждения Cd на извлечение

pH	Степень извлечения Cd из отработанного ККФ-катализатора, %
5,8	76
6,0	79
6,5	85
7,5	97
8,0	90
8,8	70

Цепочка технологических операций позволяет получить хлорид кадмия с выходом 95-100%. Последовательная очистка его от примесей – углерода, ионов Ca(II), фосфат-ионов, обеспечивает максимально полное извлечение кадмия – сырья синтеза ККФ-катализатора. Суммарная продолжительность всех операций - составляет 3 ч, что быстрее, чем в прототипе и аналогах, в предлагаемом техническом решении, после выщелачивания в кислоте, решается вопрос отделения кадмия от примесных кальция и фосфатов.

Выводы

Разработан и успешно испытан в АО «Навоиазот» способ селективного извлечения кадмия из отработанного катализатора ККФ в виде солянокислой соли, пригодной для повторного использования (рецайклинга) в синтезе ККФ катализатора. Успешно испытана технология синтеза из выделенного кадмия нового работоспособного активного катализатора ККФ-Н.

Ссылка на данную статью: Джуманазаров А., Гуро В. П. (2020) Способ извлечения кадмия из отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора. Материалы Международной практической интернет-конференции «Актуальные проблемы науки» [Challenges of Science]. Выпуск III, стр. 224-228. <https://doi.org/10.31643/2020.036>

Литературы

- [1] Гуро, В. П., Ибрагимова, М. А., Дадаходжаев, А.Т., Сафаров, Е. Т., Фузайлова, Ф. Н. (2019). Переработка отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора. Узбекский химический журнал. 3, (8-14).

- [2] Gouvea, Ligiane R., Morais, Carlos A. (2007). Recovery of zinc and cadmium from industrial waste by leaching/cementation. *Minerals Engineering*, Volume 20, Issue 9, August, Pages 956-958. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.016>
- [3] Nogueira, C.A., Delmas, F. (1999)/ New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy* Volume 52, Issue 3, June, Pages 267-287, [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00026-2)
- [4] Singh, Nagpur Navneet. (2014). Recovery of metals from spent nickel-cadmium (Ni-Cd) battery by leaching-electrowining process. *Internal Conference on Nonferrous Metals-2014, Nagpur City (INDIA), July 2014.*
- [5] Ewa Rudnik, Marek Nikiel (2007). Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries. *Hydrometallurgy*, V. 89, Issues 1–2, Sept., P. 61-71, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.05.006>
- [6] Karuppanna, P., Chinnaiya, N. (2008). Process Development for Removal and Recovery of Cadmium from Wastewater by a Low-Cost Adsorbent: Adsorption Rates and Equilibrium Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2, 317-320, DOI: 10.1021/ie00026a022
- [7] Ибрагимова, М.А., Ляпин, С.Б., Жуманазаров, А.Р., Гуро, В.П., Дадаходжаев, А.Т. (2019). Заявка на патент UZ IAP 20190251 от 10.06.2019. Способ извлечения кадмия из отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора.
- [8] Ибрагимова, М. А., Ляпин, С. Б., Жуманазаров, А. Р., Гуро, В. П., Дадаходжаев, А. Т. (2020). Испытание способа извлечения кадмия из отработанного кадмий-кальций-фосфатного катализатора // *Узбекский химический журнал*. 2.(24-30).
- [9] Ляпин, С.Б., Ибрагимова, М.А., Гуро, В.П., Жуманазаров, А.Р. (2020). Очистка технологических растворов переработки отработанного катализатора ККФ от примесей фосфат-ионов методом ионного обмена. *Узбекский химический журнал*. 5, (44-48).

References

- [1] Guro, V. P., Ibragimova, M. A., Dadakhodzhayev, A.T., Safarov, Ye. T., Fuzaylova, F. N. (2019). Pererabotka otrabotannogo kadmiy-kal'tsiy-fosfatnogo katalizatora [Recycling of spent cadmium-calcium-phosphate catalyst]. *Uzbekskiy khimicheskij zhurnal*. 3, (8-14). (In Russian).
- [2] Gouvea, Ligiane R., Morais, Carlos A. (2007). Recovery of zinc and cadmium from industrial waste by leaching/cementation. *Minerals Engineering*, Volume 20, Issue 9, August, Pages 956-958. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.016> (In English).
- [3] Nogueira, C.A., Delmas, F. (1999)/ New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy* Volume 52, Issue 3, June, Pages 267-287, [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00026-2). (In English).
- [4] Singh, Nagpur Navneet. (2014). Recovery of metals from spent nickel-cadmium (Ni-Cd) battery by leaching-electrowining process. *Internal Conference on Nonferrous Metals-2014, Nagpur City (INDIA), July 2014.* (In English).
- [5] Ewa Rudnik, Marek Nikiel (2007). Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries. *Hydrometallurgy*, V. 89, Issues 1–2, Sept., P. 61-71, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.05.006> (In English).
- [6] Karuppanna, P., Chinnaiya, N. (2008). Process Development for Removal and Recovery of Cadmium from Wastewater by a Low-Cost Adsorbent: Adsorption Rates and Equilibrium Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2, 317-320, DOI: 10.1021/ie00026a022 (In English).
- [7] Ibragimova, M.A., Lyapin, S.B., Zhumanazarov, A.R., Guro, V.P., Dadakhodzhayev, A.T. (2019). Zayavka na patent UZ IAP 20190251 ot 10.06.2019. Sposob izvlecheniya kadmiya iz otrabotannogo kadmiy-kal'tsiy-fosfatnogo katalizatora [Method for recovering cadmium from spent cadmium-calcium-phosphate catalyst]. (In Russian).
- [8] Ibragimova, M. A., Lyapin, S. B., Zhumanazarov, A. R., Guro, V. P., Dadakhodzhayev, A. T. (2020). Ispytaniye sposoba izvlecheniya kadmiya iz otrabotannogo kadmiy-kal'tsiy-fosfatnogo katalizatora [Testing a method for extracting cadmium from spent cadmium-calcium-phosphate catalyst] // *Uzbekskiy khimicheskij zhurnal*. 2.(24-30). (In Russian).
- [9] Lyapin, S.B., Ibragimova, M.A., Guro, V.P., Zhumanazarov, A.R. (2020). Ochistka tekhnologicheskikh rastvorov pererabotki otrabotannogo katalizatora KKF ot primesey fosfat-ionov metodom ionnogo obmena [Purification of technological solutions for processing spent catalyst KKF from impurities of phosphate ions by the method of ion exchange]. *Uzbekskiy khimicheskij zhurnal*. 5, (44-48). (In Russian).