



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **282 925 A5**

4(51) C 22 B 7/00
C 22 B 11/04

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 22 B / 328 346 0	(22)	08.05.89	(44)	26.09.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Pfepper, Gerd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Deicke, Liane, Dipl.-Chem., DD

(73) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(54) **Verfahren zur Rückgewinnung von Wertmetallen aus Ni/Cd-haltigem Schrott**

(55) Ni/Cd-haltiger Schrott; Wertmetallrückgewinnung; Laugung; Mineralsäure; Anionenaustauscher; Fällung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Wertmetallen, insbesondere von Cadmium und Nickel aus Ni- und Cd-haltigem Schrott z. B. verbrauchter Ni/Cd-Sammler. Der Schrott wird mit Mineralsäuren bzw. Mineralsäuregemischen gelaugt, die genannten Metalle aus der Lauge abgetrennt und anschließend gefällt, wobei das Cadmium in Gegenwart von Chloridionen mit einem N-haltige funktionelle Gruppen besitzenden Anionenaustauscher aus der Lauge entfernt wird.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Nickel und Cadmium aus Ni/Cd-haltigem Schrott durch Laugung des Schrotts mit Mineralsäuren bzw. Mineralsäuregemischen, der Trennung dieser Metalle aus der Lauge sowie deren Fällung, dadurch gekennzeichnet, daß das Cadmium in Gegenwart von Chloridionen mit einem N-haltige funktionelle Gruppen besitzenden Anionenaustauscher aus der Lauge entfornt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anionenaustauscher als N-haltige funktionelle Gruppen quarternäres Trimethylammonium, Dimethylamino- bzw. Methylamino- oder Gruppen auf Basis aliphatischer Polyalkylenpolyamine enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Wertmetallen, insbesondere von Cadmium und Nickel aus Ni- und Cd-haltigem Schrott, z. B. aus verbrauchten Ni/Cd-Batterien.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für die Aufarbeitung verbrauchter alkalischer Batterien, die Nickel und Cadmium enthalten, sind pyrometallurgische und hydrometallurgische Verfahren beschrieben worden.

Bei der pyrometallurgischen Aufarbeitung wird der Schrott auf Temperaturen $> 900^{\circ}\text{C}$ erhitzt, wobei das Cadmium verflüchtigt wird, während das im Schrott enthaltene Nickel gemeinsam mit Eisen im Rückstand verbleibt und der Ferronickelproduktion zugeführt werden kann (FR 1577619; EP 0075978). Den Vorteilen eines solchen Aufarbeitungsverfahrens, wie der relativ einfachen Technologie und der Möglichkeit, den Schrott in bestehenden metallurgischen Anlagen zu verarbeiten, stehen auch Nachteile, insbesondere die potentielle hohe Umweltbelastung durch die Emission von Cadmium und der hohe Energieaufwand, gegenüber.

Diese Nachteile können bei der hydrometallurgischen Aufarbeitung beseitigt werden. Bei den bekannten Verfahren wird der Batterieschrott zur Gewinnung von Nickel und Cadmium mit Mineralsäuren, insbesondere H_2SO_4 , gelaugt. Die Trennung von Nickel und Cadmium erfolgt in diesem Fall durch mehrstufige Zementation mit Al-Grieß (DE 2913893). Neben der geringen Selektivität dieses Trennprozesses, die ein erneutes Lösen des Zementates in H_2SO_4 erforderlich macht, ist die hohe Salzbelastung des Abwassers ein Nachteil, da für die stufenweise Zementation in der Lösung Konzentrationen von 40–120 g/l NaCl eingestellt werden müssen. Die elektrolytische Trennung von Cadmium und Nickel (US 3506550) kann nur im kontinuierlichen Regime realisiert werden und erfordert hohen technologischen Aufwand und hohe Anlagenkosten. Ein alternatives Laugungsverfahren mit ammoniakalischer Ammoniumcarbonatlösung, bei dem kein Eisen gelöst wird (DE 2601766), hat den Nachteil, daß lange Laugungszeiten erforderlich sind, eine weitgehend quantitative Ni-Ausbringung nur bei relativ hohen Salzkonzentrationen realisiert werden kann und relativ geringe Wertmetallkonzentrationen in der Lauge erhalten werden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die technologisch vereinfachte und ökonomisch günstigere Gewinnung von Nickel und Cadmium aus Ni/Cd-haltigem Schrott.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein hydrometallurgisches Verfahren anzugeben, das neben einer weitgehend quantitativen Abtrennung von Nickel und Cadmium aus dem genannten Schrott vor allem die verbesserte Trennung der beiden Elemente voneinander ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, das in der Laugung des Schrotts mit Mineralsäuren bzw. Mineralsäuregemischen, der Trennung des Nickel und Cadmiums sowie deren Fällung besteht und das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Cadmium in Gegenwart von Chloridionen mit einem N-haltige funktionelle Gruppen besitzenden Anionenaustauscher aus der Lauge selektiv entfornt wird.

Diese in der hydrometallurgischen Aufarbeitung von Ni/Cd-Schrott bisher nicht bekannte Kombination eines sauren Lösungsschrittes mit einer anschließenden Trennung der Metalle mittels Ionenaustauscher besitzt im Vergleich zu den bekannten Verfahren den Vorteil, daß das auf diesem Wege gewonnene Cadmium eine so hohe Reinheit besitzt, da es ohne weitere Bearbeitungsschritte nach bekannten Verfahren in andere Cd-Verbindungen umgewandelt werden kann. Durch die verbesserte Effektivität der Trennung erhöht sich trotz geringerem technologischem Aufwand auch die Ausbeute an Wertmetallen.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß durch den Laugungsprozeß bedingte Schwankungen der Säurekonzentration keinen Einfluß auf die Effektivität der Cd/Ni/Fe-Trennung haben, was für die Praxis von großer Bedeutung ist. Weder die Wasserstoff- noch die Anionen-, z. B. Sulfationenkonzentration, beeinflussen den Sorptionsprozeß des Cadmiums am Ionenaustauscher.

Die Laugung des Ni/Cd-haltigen Schrotts, z. B. Platten verbrauchter Ni/Cd-Sammler, wird mit Mineralsäuren oder mit Mineralsäuregemischen durchgeführt. Die für die anschließende Trennung des Cadmiums am Ionenaustauscher erforderlichen Chloridionen werden entweder in Form von HCl vor oder in Form löslicher Salze, z. B. NaCl, nach der Laugung zugegeben. Die Konzentrationen der Chloridionen wird auf 1–4 mol/l eingestellt. Besonders günstige Trennergebnisse werden bei 1,5–2 mol/l erzielt.

Zur Trennung des Cadmiums vom Nickel und Eisen werden Anionenaustauscher mit N-haltigen Gruppen, so z. B. mit quarternären Trimethylammonium- (Wofatit SBW), Dimethylamino- (Wofatit AD 41) oder Methylaminogruppen sowie auf der Basis aliphatischer Polyalkylenpolyamine eingesetzt. Ihre Belastbarkeit liegt zwischen 2–3 mmol Cd/g Austauscher.

Der Ionenaustauscherprozeß kann sowohl als Säulen- als auch als batch-Prozeß durchgeführt werden. Das Cadmium wird selektiv vom Austauscher gebunden, während Nickel und Eisen in der Lauge zurückbleiben. Aus dieser schwach sauren Lösung, die neben den Wertmetallen im wesentlichen noch NaCl und Na₂SO₄ enthält, werden sie durch bekannte Fällprozesse entfernt. Das kann z. B. nach Neutralisation der Lösung mit einer starken Lauge durch Zugabe von Sodalösung erfolgen, wobei Nickel und Eisen gemeinsam ausfallen und nach Aufarbeitung der Fe/Ni-Produktion zugeführt werden.

Das Cadmium wird in bekannter Weise z. B. mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Ammoniaklösungen unterschiedlicher Konzentration vom Anionenaustauscher eluiert und aus dem Eluat z. B. durch Zugabe von Ammoniumcarbonat als CdCO₃, das eine hohe Reinheit besitzt, ausgefällt.

Ausführungsbeispiel

1. Bei der Laugung von Aktivmasseplatten eines Ni/Cd-Sammlers mit 0,5 m H₂SO₄ bei Zimmertemperatur wird eine Lösung mit den Wertmetallkonzentrationen 6,75 g Ni/l, 16,9 g Cd/l und 9,49 g Fe/l erhalten. Durch Zugabe von festem Natriumchlorid wird eine Konzentration von 2,1 mol/l NaCl eingestellt. 200 ml der Lösung werden durch eine Säule mit 19,8 g des Anionenaustauschers Wofatit SBW in der Chloridform filtriert. Dabei wird Cadmium quantitativ vom Anionenaustauscher aufgenommen, was einer Konzentration im Anionenaustauscher von 1,52 mmol Cd/g bzw. 171 mg Cd/g Harz entspricht. Eisen und Nickel befinden sich im Filtrat. Die Säule wird mit 2 m NaCl nachgewaschen, die Waschlösung mit dem Filtrat vereinigt und in der Siedehitze mit einem Überschuß einer alkalischen Na₂CO₃-Lösung versetzt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und bei 120°C getrocknet. Es werden 2,4 g Niederschlag mit einem Ni-Gehalt von 54,2% erhalten, was einer Ausbeute von 96% entspricht.
Die Anionenaustauschersäule wird zur Elution von Cadmium mit 140 ml 10,7 m Ammoniak behandelt, das Eluat mit 4,8 g Ammoniumcarbonat versetzt und zur Entfernung des Ammoniaküberschusses zum Sieden erhitzt. Der bei Abkühlen der Lösung ausgeschiedene CdCO₃-Niederschlag wird bei 120°C getrocknet. Es werden 4,98 g mit einem Cd-Gehalt von 65% erhalten, was einer Ausbeute von 95% entspricht. Die hohe Reinheit des CdCO₃-Produktes wird durch einen Ni-Gehalt von ≤0,001% und einen Fe-Gehalt von ≤0,013% charakterisiert.
2. Wird wie im Ausführungsbeispiel 1 angegeben gearbeitet, aber anstelle des Anionenaustauschers Wofatit SBW mit quarternären Trimethylammoniumgruppen der Anionenaustauscher Wofatit AD41 mit Dimethylaminogruppen verwendet, so können bis zum Durchbruch von Cadmium 290 ml der Laugelösung durch die Säule filtriert werden. Dabei wird eine erhöhte Cd-Kapazität des Austauschers von 2,2 mmol Cd/g Harz, entsprechend 274 mg Cd/g, gefunden. Ausbeuten und Reinheitsgrad des Cadmiums liegen im gleichen Bereich wie beim Beispiel 1.