Archive of SID

عنوان مقاله

استخراج کادمیم از کیک ضایعاتی به روش پیرومتالوژی

Cadmium Recovery of Wasted Cake by Pyrometallurgy

نویسندگان

آنیتا عابدی *، آرزو بهرامی شبستری و سعیده اسراری

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

چکیده

کادمیم به دو روش هیدرومتالوژی و پیرومتالوژی می تواند جداسازی شود. در این پژوهش کیک ضایعاتی مرحله تصفیه سرد یکی از کارخانجات روی که کیک نیکل- کادمیم نام دارد در نظر گرفته شده، کادمیم آن به روش پیرومتالوژی جداسازی می شود. بدین ترتیب که این کیک با مقدار مناسب سولفور در کوره حرارت داده می شود و تولید کادمیم سولفات ($CdSO_4$) انحلال پذیر در آب می کند. مقدارهای بهینه در مصرف سولفور، دمای کوره و زمان ماند با استفاده از اندازه گیری مقدار بازیافت کادمیم در شرایط متفاوت تعیین می شود.

واژه های کلیدی

کادمیم؛ بازیافت؛ پیرومتالوژی؛ سولفاته شدن.

www.SID.ir

* E. mail: a_abedi@iau-tnb.ac.ir

Archive of SID

مقدمه

کادمیم Cd، اساساً در سنگ معدن های روی یا در سنگ های سرب یا مس که حاوی روی هستند یافت می شود. مقدار آن در پوسته زمین به تقریب ppm ۰/۱ است، بنابراین، به کمیابی نقره و جیوه است[۱]. کادمیم به عنوان یک فلز سمی دسته بندی می شود. مسمومیت صنعتی به وسیله‌ی خاک یا گدازه در خلال ذوب یا ریزش فلز کادمیم اتفاق می افتد؛ که شامل جوشکاری، سوزاندن یا حرارت دادن استیل های روکش کادمیم، یا پاشیدن، لحیم و حرارت دادن زیاد به فلز کادمیم است [۲]. تدابیر ایمنی، طراحی سیستم تهویه مناسب یا فیلتر کردن جهت کم کردن آلودگی مناسب است. گزارش هایی در صنعت موجود است که بخارات و پودر کادمیم موجب بیماری آمفیزم حساسیت، ازکار افتادگی کلیه، پوکی استخوان و افزایش احتمال وقوع سرطان شده است[۳].

برای کمک به توازن بین ایجاد و مصرف کادمیم تلاش هایی در بازیافت مواد حاوی کادمیم مانند پودر یا باقی مانده‌های دیگر از صنایع، انجام شده است. دو روش اساسی برای برداشتن کادمیم وجود دارد: فرایند هیدرومتالوژی و پیرومتالوژی. چند روش هیدرومتالوژی، ازجمله استفاده از جاذب های اورگانوفسفر در محلول فسفریک اسید [۴] استخراج مایع- مایع با استفاده از لیگاند پیرازول [۶-۵]، برای بازیافت کادمیم ضایعات صنایع، پیشنهاد شده است. اما این روش ها به دلیل پیچیدگی و پرهزینه بودن کاربرد چندانی ندارد. در این پژوهش، قصد برآن است که بازیافت کادمیم از کیک های حاوی روی، به روشی ساده و مقرون به صرفه، بدون مصرف سولفوریک اسید و دیگر حلال ها، انجام شود. محلول حاصل که دارای نسبت بالای کادمیم به روی است با سیمان سازی با پودر روی، می تواند به کادمیم فلزی تبدیل شود. کادمیم و آلیاژهای آن مصارف وسیع و متنوعی در صنایع شیمیایی، الکترونیک، پوشش ها دارند. هم‌چنین در باتری های نیکل- کادمیم و نقره- کادمیم و در تلویزیون و یکسوکننده ها کاربرد دارد. کادمیم به عنوان یک کاتالیست در چند واکنش آلی استفاده می شوند و آلکیل کادمیم هالیدها در سنتز کتون ها به کار می روند[۷].

بخش تجربی

مواد و روش ها

در این پژوهش تنها از دو ماده گوگرد و روی سولفات استفاده شد که دارای پایه صنعتی می‌باشند.

بررسی فلوئورسانس پرتو X (XRF)، با استفاده از اسپکتروفوتومتر Philips PW 1480 انجام شد. اندازه گیری فلزها با استفاده از اسپکترومتر Varian A20 double beam مجهز به Varian hollow cathode انجام شد. استانداردهای این اندازه گیری در آب بدون یون و با استفاده از نمک های Merck تهیه شد و جهت جلوگیری از آبکافت فلزها به مقدار لازم اسیدی شد. روی تعدادی از نمونه ها، با استفاده از دستگاه ICP-AES JY-170، اندازه گیری مجدد به عمل آمد و درستی داده ها تائید شد. ماکسیمم خطا در ارقام گزارش شده ۲٪ ± است.

نتیجه‌ها

- تعیین اجزای کیک ضایعاتی

نخستین گام در استخراج هر فلز یا جزء مورد نظر دیگر، آگاهی کامل از اجزاء و ترکیب‌ها موجود در کنسانتره است و روش جداسازی بهینه، تنها با در نظر گرفتن ناخالصی های موجود، بررسی ویژگی‌ها و پیش بینی نوع فعالیت شیمیایی آن‌ها در شرایط متفاوت آزمایش های به کار رفته، قابل ارائه است. کیک ضایعاتی در نظر گرفته شده، کیک مربوط به مرحله تصفیه سرد یکی از کارخانجات استخراج روی زنجان است که با توجه به این که در مرحله تصفیه سرد به طور عمده، حذف فلزهای نیکل و کادمیم صورت می گیرد به کیک نیکل- کادمیم معروف است. متأسفانه، به دلیل بهینه نبودن شرایط این مرحله در صنعت، این کیک حاوی مقدار بسیار زیادی روی است که به هدر می رود. به هر حال، نتیجه بررسی الگوی فلوئورسانس پرتو X ، در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- در صد اکسید عنصرهای موجود در کیک نیکل- کادمیم با استفاده از XRF

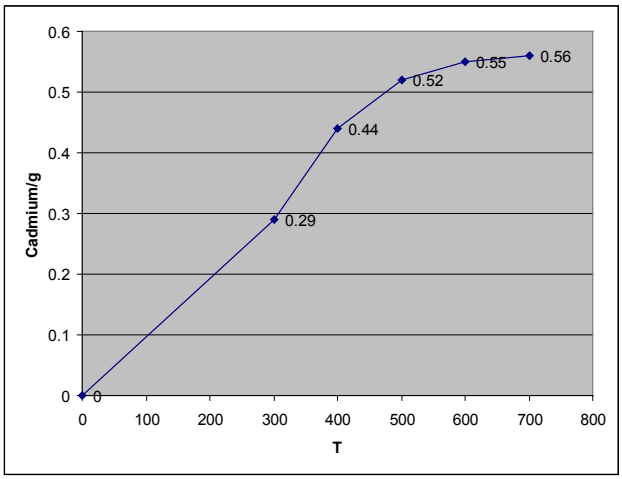
ترکیب	ZnO	CdO	NiO	CuO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	MnO_2	Fe_2O_3	L.O.I
درصد در کیک	۳۸/۲	۱۴/۲	۳/۵	۱/۸	۲/۳	۱/۱	۲/۵	۱۱/۳	۰/۵	۰/۵	۰/۴	۲۲/۷

www.SID.ir

- بهینه سازی دما

به دلیل این که تامین حرارت، در اشل صنعتی، هزینه سنگینی را در بر دارد، لذا دمای بهینه در فرایندهای صنعتی کمترین دمایی است که ماکسیمم بازده واکنش را در پی داشته باشد. برای تعیین دمای بهینه آزمایش زیر انجام شد.

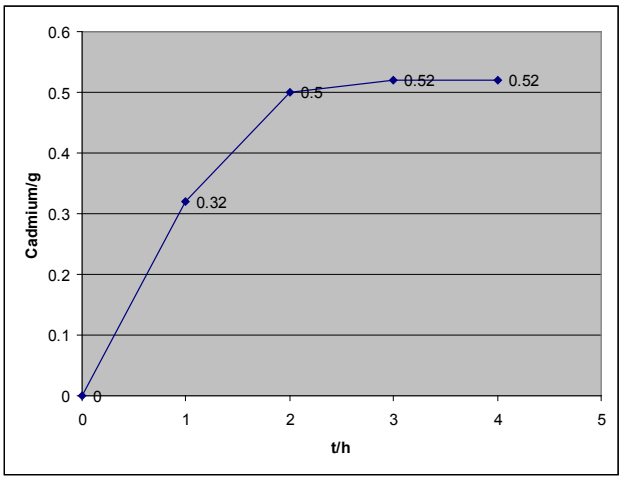
۱۰ گرم کیک به مدت ۳ ساعت در دمای حدود ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ °C قرار داده شد. به آن آب اضافه شده به هم زده شد تا نمک های محلول در آب به فاز مایع، انتقال یابد، سپس صاف شد. مقدار عنصرهای موجود در محلول زیر صافی در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱- مقدار گرم تولید کادمیم محلول در آب، در دماهای متفاوت کوره (°C)، به ازای ۱۰ گرم کیک

- بهینه سازی زمان ماند

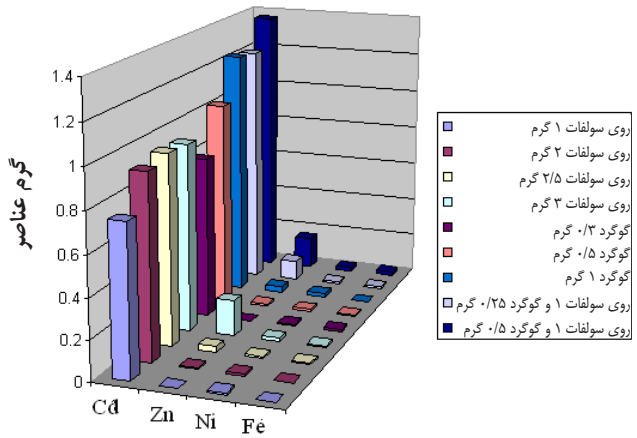
هرچقدر زمان ماندن کیک در کوره کمتر باشد، به طوری که نتیجه مطلوب حاصل شود، از نظر سرعت خط تولید، هم‌چنین کاهش هزینه تامین انرژی به صرفه نزدیک خواهد بود. بدین منظور، ۱۰ گرم کیک به مدت ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت در دمای حدود ۵۰۰ °C قرار داده شد. به آن آب مقطر اضافه شد و مراحل آزمایش قبل تکرار شد. مقدار عنصرهای مورد نظر آن تعیین شد (شکل ۲).



شکل ۲- مقدار گرم تولید کادمیم محلول در آب، در زمان های ماند متفاوت در کوره (hour)، به ازای ۱۰ گرم کیک

- بهینه سازی میزان نمک‌های سولفات و سولفور

۱۰ گرم کیک با مقدارهای متفاوت ازسولفات روی ۷ آبه، گوگرد و مخلوط آن دو کاملاً ساییده و مخلوط شد. به مدت ۲ ساعت در دمای حدود ۵۰۰ °C قرار داده شد. پس از سرد شدن نمک های محلول در آب به فاز مایع انتقال داده شد و مقدار عنصرهای آن تعیین شد. شکل ۳ نتیجه‌های حاصل از این مرحله را نشان می دهد.



شکل ۳- مقدار گرم انتقال عناصر به فاز مایع به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ °C، به ازای مقدارهای متفاوت افزودنی

www.SID.ir

Archive of SID

بحث و نتیجه گیری

هدف از این پژوهش، فراهم کردن شرایطی است که بازیافت کادمیم، به وسیله‌ی خود سولفاته شدن کادمیم خاک های حاوی این فلز، صورت پذیرد. در این صورت، در یک لیچ ساده آب، بدون مصرف سولفوریک اسید یا اسیدهای مشابه، کادمیم به فاز مایع انتقال می یابد. به عبارت دیگر، می خواهیم فرایند انحلال انتخابی کادمیم روی موادخام اولیه، با نسبت پائین کادمیم به روی انجام دهیم به طوری که به محلولی با نسبت بالای کادمیم به روی برسیم, که این هدف با انجام چهار واکنش زیر در دمای ۶۰۰ – ۴۰۰) °C تحقق می یابد:

$$CdO + ZnSO_4 \rightarrow CdSO_4 + ZnO$$
$$S + 3/2\, O_2 \rightarrow SO_3$$
$$CdO + SO_3 \rightarrow CdSO_4$$
$$ZnO + SO_3 \rightarrow ZnSO_4$$

بدین ترتیب، ترکیب غیر محلول کادمیم به ترکیب کادمیم سولفات به طور کامل محلول در آب تبدیل می شود. لازم به ذکر است، نتیجه انحلال ۱۰ گرم از کیک بدون حرارت دادن، نشان می دهد که در این شرایط، هیچ کدام از ترکیب‌های موجود در کیک در آب محلول نیستند. برای تعیین دما و زمان ماند و مقدار افزودن گوگرد و سولفات روی مناسب، آزمایش‌های لازم انجام شده و شکل های ۱–۳ رسم شده است. شکل ۱ نشان می دهد، در دماهای متفاوت کوره، چه میزان از کادمیم موجود در ۱۰ گرم کیک، به نمک محلول در آب (کادمیم سولفات) تبدیل می شود. با بررسی این نمودار دمای بهینه کوره بین ۵۵۰ – ۵۰۰) °C تشخیص داده شد که کمترین دمایی است که بیشترین راندمان را در بر دارد.

شکل ۲، ارتباط بین تولید نمک کادمیم محلول با زمان ماند ۱۰ گرم از نمونه در دمای ۵۰۰ °C را توصیف می کند و همان طور که ملاحظه می‌شود حد اقل زمان مناسب برای انجام واکنش، ۲ ساعت می تواند در نظر گرفته شود. در این شرایط، بدون هیچ افزودنی و تنها با حرارت دادن ۳۹/۴ درصد از کادمیم به فاز مایع انتقال یافته از بقیه‌ی عنصرها جدا می شود.

برای سولفاته شدن باقی مانده کادمیم، لازم است به آن روی سولفات یا گوگرد اضافه شود. بدین منظور مقدارهای متفاوت از این دو ماده به ۱۰ گرم از نمونه اضافه شد (جدول ۲، شکل ۳) و در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۲ ساعت در کوره گذاشته شد. با استفاده از نتیجه‌های آنالیز در می یابیم، خالص ترین محلول کادمیم را با افزودن مقدار ۱ گرم گوگرد به ازای ۱۰ گرم کیک به دست می آوریم که در این صورت راندمان بازیافت کادمیم ۸۶/۶ درصد است. با استفاده از ۱ گرم روی سولفات و ۰/۵ گرم گوگرد، راندمان بازیافت کادمیم به ۹۶/۵ درصد افزایش می یابد که البته با مقدار قابل توجهی از روی (نسبت کادمیم به روی: ۸/۶) همراه است و هر کدام از این دو مورد، با توجه به شرایط می تواند انتخاب شده، به کار گرفته شود.

جدول ۲– مقدار گرم انتقال عنصرها از ۱۰ گرم کیک به فاز مایع به ازای مقدارهای متفاوت افزودنی

	Fe	Ni	Zn	Cd
روی سولفات، ۱ گرم	۰/۰۰	۰/۰۱	۰/۰۰	۰/۷۵
روی سولفات، ۲ گرم	۰/۰۰	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۹۲
روی سولفات، ۲/۵ گرم	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۹۵
روی سولفات، ۳ گرم	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۱۸	۰/۹۴
گوگرد، ۰/۳ گرم	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۰	۰/۸۱
گوگرد، ۰/۵ گرم	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۱/۰۳
گوگرد، ۱ گرم	۰/۰۰	۰/۰۲	۰/۰۳	۱/۲۴
روی سولفات، ۱ گرم و گوگرد، ۰/۲۵ گرم	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۱۰	۱/۲۲
روی سولفات، ۱ گرم و گوگرد، ۰/۵ گرم	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۱۶	۱/۳۷

تشکر و قدر دانی

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، برای حمایت همه جانبه از تحقیق حاضر، سپاس گزاری می‌کنند.

مراجع

[1] Wedow, H. Jr.; Cadmium, Brobst, D. A. and Pratt, W.P., eds.; USA, 105-109; 1973.
[2] Browing, E.; Toxicity of Industrial Metals, Appleton-Century- Crofts, NY; p. 101-102; 1969.
[3] Hines, C. H.; Silva, U.; Proceedings of the Sixth International Cadmium Conference, International Lead Zinc Research Organization, Inc., Research Triangle Park, NC; 100-104; 1989.
[4] Reyes, L. H.; Medina I. S.; Ind. Eng. Chem. Res.; 40, 1422-1433; 2001.
[5] Bouabdallah, I.; Zidane, I., et al; ARKIVOC; xi, 59-65; 2006.
[6] Basualto, C.; Poblete, M. et al; J. Braz. Chem. Soc.; 17, 1347-1354; 2006.
[7] Butterman, W. C.; Plachy, J.; Mineral Commodity Profiles Cadmium, Geological Survey, USA; 10-14; 2003.

www.SID.ir