

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



SEPARATION AND RECOVERY OF CADMIUM FROM ZINC CONCENTRATION THROUGH SEPARATION ZINC CATHODE

Abstract

The separation and recovery of Cadmium and Nickel from Zinc Concentration (ZC), namely Cold Filter Cake (CFC) using a hydrometallurgical process was studied. The process is carried out in one steps as follows: adding Zinc powder, with elemental analysis of 45–55% Zn, 11–16% Cd, 2.5–4% Ni and 0.2–1.5% Cu. Unfortunately, despite its hazardous content, the waste is treated in such a way that most of the hazardous constituents get easily exposed to the environment. Separation of Cadmium from CFC is very difficult and expensive and purification process separate Nickel with Cadmium. In this study, the separation of Cadmium from the ZC using Zinc Cathode were investigated. The influence of several parameters on the course of the reaction such as pH, temperature and reaction time was also examined. The optimum separation conditions were found to be time: 240 min, temperature: 50 °C and pH: 3.5. Using the optimized conditions, the Cadmium and Nickel precipitation was nearly 99% and 1%. Final product was Cadmium powder of high purity 97% that Zinc and Nickel was considered the main impurity in Cadmium powder.

Keywords: Cadmium, Nickel, Zinc Concentration, Zinc Cathode, Separation.

جداسازی و بازیافت کادمیوم از کنسانتره روی با استفاده از کاتد روی

چکیده

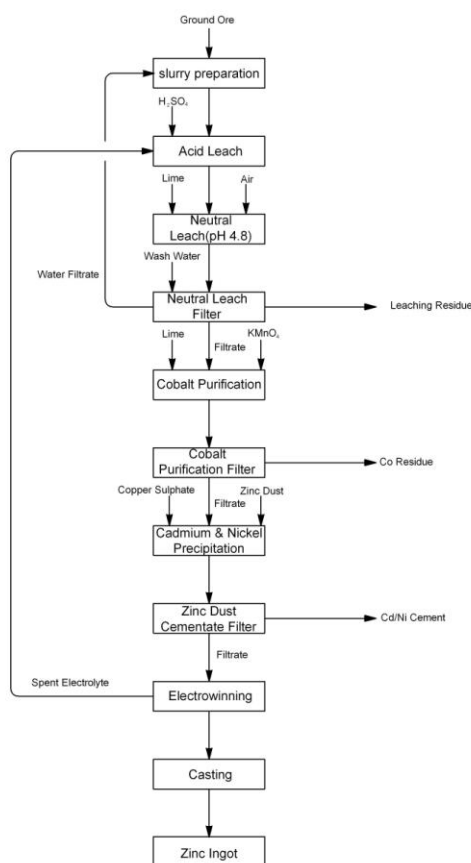
فرآیند هیدرومتالورژی جداسازی نیکل و کادمیوم از کنسانتره روی که فیلتر کیک سرد نامیده می‌شود بصورت کامل مطالعه شده است. این فرآیند در یک مرحله و با افزودن پودر روی انجام میشود و آنالیز عنصری فیلتر کیک سرد بصورت ۴۵ تا ۵۵ درصد روی، ۱۱ تا ۱۶ درصد کادمیوم، ۲/۵ تا ۴ درصد نیکل و ۰/۲ تا ۲ درصد مس می‌باشد. متاسفانه با وجود محتوای خطرناک این پسماند آسیبهای جدی به محیط زیست وارد می‌کند. جداسازی کادمیوم از فیلتر کیک سرد بسیار سخت و گران می‌باشد و در حین جداسازی نیکل نیز به همراه کادمیوم جدا می‌شود. در این تحقیق جداسازی و بازیافت کادمیوم از کنسانتره روی با استفاده از کاتد روی مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر پارامترهای مختلف در این فرآیند از واکنش مانند pH، دما و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفته اند. ایده آل ترین شرایط برای جداسازی در زمان ۲۴۰ دقیقه، دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و pH برابر ۳/۵ اتفاق می‌افتد. در شرایط ایده آل رسوب دهی کادمیوم از نیکل بصورت ۹۹٪ به ۱٪ اتفاق می‌افتد. محصول نهایی پودر کادمیوم با درجه خلوص ۹۷٪ می‌باشد که عمده ناخالصی‌های آن روی و نیکل می‌باشد.

واژه های کلیدی: کادمیوم، نیکل، کنسانتره روی، کاتد روی، جداسازی.

Conference 2014

مقدمه

در حال حاضر در ایران، فرایند تولید کاتد روی در واحدهای سرب و روی با تجمع قابل توجهی از باقیمانده کیک فیلتر به عنوان پسماند مواجه است (شکل ۱). پسماند حاصل از مرحله تصفیه نیکل و کادمیوم به عنوان کیک فیلتر سرد (CFC) شناخته می شود که به عنوان یکی از مهم ترین پسماندهای باقی مانده در واحدهای سرب و روی واقع در زنجان، ایران در نظر گرفته می شود. این پسماندها حاوی ۴۵-۵۵٪ روی، ۱۱-۱۶٪ کادمیوم، ۲-۴٪ نیکل و مقادیر کمی از مس، سرب، منگنز، و آهن می باشد. محتوای بالای کادمیوم کیک فیلتر سرد خطرناک و تهدید اجتناب ناپذیر به بهداشت عمومی و محیط زیست است. بازیابی محتوا فلزی از CFC و کنترل خطر از آن، یک نگرانی بزرگ در میان پژوهشگران ایرانی نه تنها به دلایل زیست محیطی، بلکه برای جنبه های اقتصادی نیز می باشد. (Safarzadeh et al., 2008, 2009)



شکل ۱- بلوک دیاگرام روش تولید فلز روی در ایران

کادمیوم از منابع ثانویه مانند باتریهای Ni-Cd مصرفی نیز تولید شده است (Freitas and Rosalém, 2005). کادمیوم به خصوص در فرم محلول و قابل تنفس سمی است و این مسمومیت بسته به مدت زمان تماس با آلودگی سیستم تنفسی را مختل می کند. استنشاق بخار و یا گرد و غبار ریز کادمیوم بسیار با سهولت بیشتری از حالت خوراکی آن جذب می شود (Plachy, 1997). خطرات کادمیوم به محیط زیست و سلامت ساکنان محلی به طور کامل در یک بررسی در هینا مورد مطالعه قرار گرفته است. (Sun et al, 2010)

در حال حاضر بیشترین مقدار کادمیوم تولیدی در جهان محصول فرعی حاصل از ذوب و پالایش روی می باشد. کادمیوم به همراه روی در کنسانتره اسفالریت (ZNS) و مواد معدنی سولفیدی موجود می باشد. کادمیوم همچنین در برخی از سنگ معدن های سرب، مس و روی پیچیده نیز یافت می شود. (Freitas and Rosalém, 2005). انحلال، سمانتاسیون، رسوب دهی، و الکترووینینگ روشهای ارائه شده برای بازیابی کادمیوم از منابع ثانویه مختلف می باشد (Safarzadeh et al., 2008, 2009).

در این بررسی سعی شده است تا کادمیوم موجود در محلول کارخانجات تولید شمش روی در مجاورت نیکل و روی با استفاده از کاتد روی بصورت پودری و تقریباً خالص جداسازی گردد. استفاده از کاتد روی به جای پودر روی موجب حذف ایجاد فیلتر کیک سرد و به دست آمدن محصول فرعی پودر کادمیوم می شود.

مبانی نظری پژوهش

الف- مواد مورد استفاده و روش ها:

کنسانتره روی مورد استفاده در این مطالعه از خوراک مصرفی صنایع تولید شمش روی ایران واقع در استان زنجان و متعلق به معدن انگوران تهیه شده است.

کنسانتره مصرفی توسط آنالیز شیمیایی و روش XRD مورد بررسی قرار گرفته است. آنالیز شیمیایی کنسانتره مورد مطالعه توسط دستگاه جذب اتمی 300 Perkin Elmer بررسی و به صورت جدول شماره ۱ می باشد.

جدول ۱- آنالیز عنصری کنسانتره روی مصرفی

Element	H ₂ O	Zn	Pb	Mn	Co	Fe	Cd	Ni	Ca & Mg
Percentage (%)	10	25	0.02	1.37	0.010	0.06	0.197	0.011	1.8

مطالعات کانی شناسی با استفاده از طیف های XRD انجام گرفته است که با استفاده از تجهیز Philips PW-1800 صورت گرفته است.

در تست های انحلال و خنثی سازی از مواد شیمیایی ساخت شرکت Merck استفاده گردیده است.

ب- روش آزمایشگاهی

کنسانتره استفاده شده دانه بندی بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرون داشته است. پس از انحلال اسیدی کنسانتره در $pH=1.5$ بمدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد، عملیات خنثی سازی با شیرآهک با غلظت ۱۴۰ گرم بر لیتر تا $pH=4.5$ بمدت ۹۰ دقیقه انجام گرفت.

دوغاب حاصل توسط فیلتر جدا گردیده و محلول فیلتریت جهت جداسازی ناخالص کبالت توسط پرمنگنات پتاسیم در $pH=4$ و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد مورد استفاده قرار گرفته و پس از حذف ناخالصی کبالت محلول توسط فیلتراسیون از جامد جداسازی گردید. محلول حاصل دارای مشخصات عنصری به شرح جدول شماره ۲ می باشد.

جدول ۲- آنالیز عنصری محلول مورد مطالعه

Element	Zn	Cd	Fe	Co	Ni
Content	100 gr/L	1 gr/L	10 ppm	1 ppm	70 ppm

در روش متداول در کارخانجات روی برای جداسازی ناخالصی های نیکل و کادمیوم از پودر روی در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و $pH=3$ استفاده می شود.

در این روش نیکل و کادمیوم بطور همزمان توسط پودر روی به روش سمانتاسیون جداسازی می شوند.

در روش مورد مطالعه در این تحقیق جداسازی کادمیوم از محلول حاوی نیکل و روی با استفاده از کاتد روی (ورق های فلز روی) انجام گرفته است. ظرف واکنش در اندازه پایلوت (مخزن استیل ضد زنگ با ظرفیت ۳۰۰ لیتر) مورد بررسی قرار گرفته است.

روش مورد مطالعه در شرایط پایدار و تثبیت شده دما توسط حمام آب گرم و ترمومتر و کنترلرهای دیجیتالی انجام گرفته است. شرایط مورد بررسی در این روش دما (درجه سانتی گراد)، زمان (دقیقه) و pH بوده است. شرایط متغیر مورد بررسی برای بهینه سازی این روش در جدول شماره ۳ درج گردیده است.

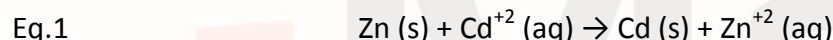
جدول ۳- شرایط مورد بررسی در این مطالعه

Parameter	Value
Temperature (°C)	25, 45, 65, 85
time (min)	60, 120, 180, 240
pH	1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4

تجزیه و تحلیل داده ها

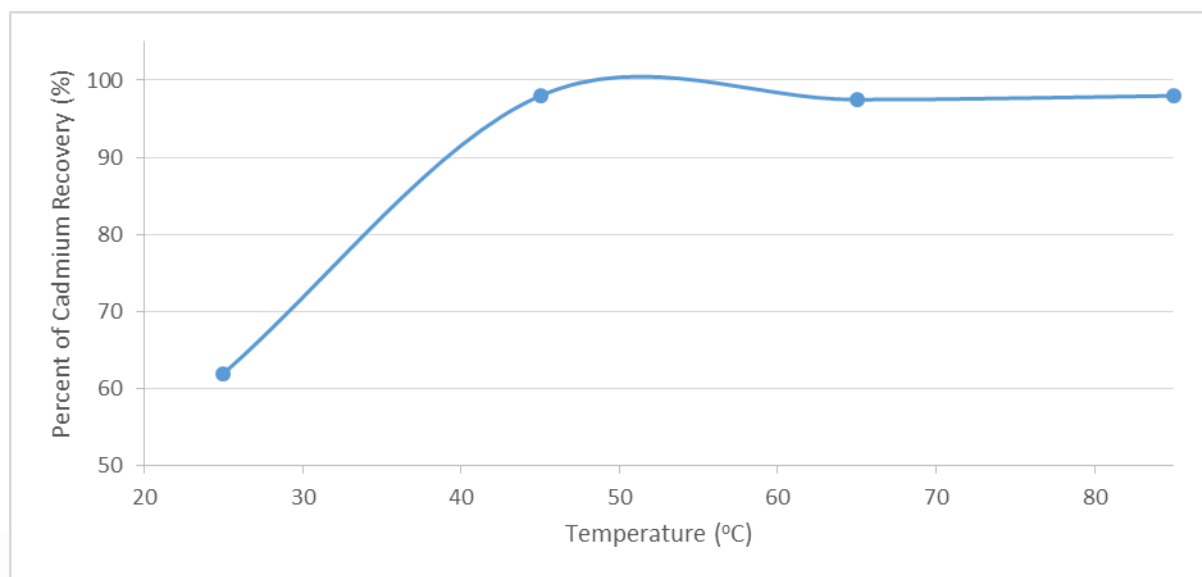
جداسازی کادمیوم به صورت پودر فلزی از محلول حاوی روی و نیکل با استفاده از کاتد روی یکی از نتایج این روش می باشد که با بررسی های لازم به شرایط بهینه واکنش نزدیکتر میشود.

واکنش انجام شده در طول این واکنش به صورت معادله Eq.1 آورده شده است:



اثرات دمای واکنش

اطلاعات مربوط به تاثیر دما بر روی میزان بازیابی کادمیوم فلزی از محلول در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. نتایج آزمایش شده در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۵ درجه سانتی گراد بوده است. نتایج نشان میدهد که مقدار بازیافت کادمیوم در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به ۶۲ درصد میرسد که با افزایش دما تا ۹۸ درصد می رسد سپس بدون تغییر باقی می ماند. بر اساس نمودار شماره ۲ می توان گفت که بهترین دما برای انجام این واکنش دمای ۵۰ درجه سانتی گراد می باشد.



شکل ۲- نمودار راندمان بازیافت به تغییرات دمای واکنش

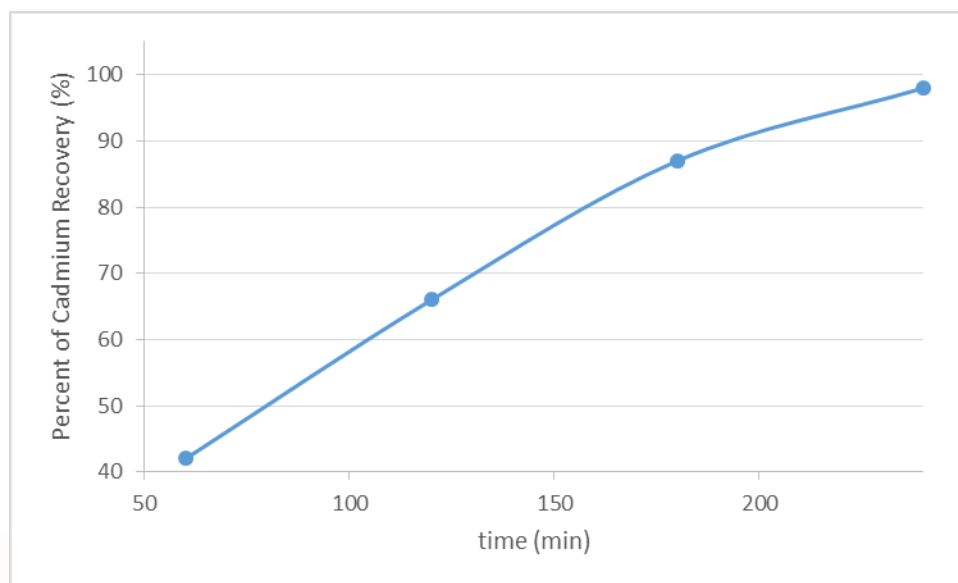
درصد خلوص پودر کادمیوم تولید شده بر اساس دمای واکنش در جدول شماره ۴ نشان داده شده است. با افزایش دمای واکنش میزان خلوص پودر کادمیوم تولیدی نیز کاهش پیدا می‌کند. عمده ناخالصی‌های اندازه‌گیری در پودر کادمیوم تولیدی بر اساس آنالیزهای دستگاه جذب اتمی نیکل و روی می‌باشد.

جدول ۴- درصد ناخالصی‌ها در محصول تولیدی نسبت به تغییرات دما

T (°C)	25	45	65	85
Purity (%)	99.99	98.8	96.4	96.1

اثرات زمان واکنش

اطلاعات مربوط به تاثیر زمان بر روی میزان بازیابی کادمیوم فلزی از محلول در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است. نتایج آزمایش شده در محدوده زمانی ۶۰ تا ۲۴۰ دقیقه بوده است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار بازیافت کادمیوم در مدت زمان ۶۰ دقیقه به ۴۲ درصد میرسد که با افزایش زمان تا ۹۸ درصد می‌رسد سپس بدون تغییر باقی می‌ماند. بر اساس نمودار شماره ۳ می‌توان گفت که بهترین زمان برای انجام این واکنش ۲۴۰ دقیقه می‌باشد.



شکل ۳- نمودار راندمان بازیافت به تغییرات زمان واکنش

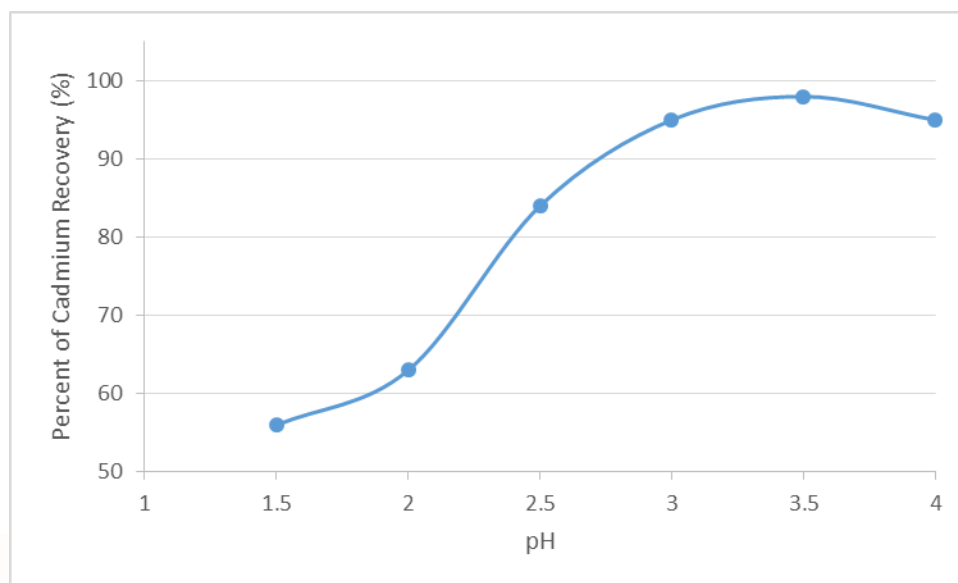
درصد خلوص پودر کادمیوم تولید شده بر اساس زمان واکنش در جدول شماره ۵ نشان داده شده است. با افزایش دمای واکنش میزان خلوص پودر کادمیوم تولیدی نیز کاهش پیدا می کند. عمده ناخالصی های اندازه گیری در پودر کادمیوم تولیدی بر اساس آنالیزهای دستگاه جذب اتمی نیکل و روی می باشد.

جدول ۵- درصد ناخالصی ها در محصول تولیدی نسبت به تغییرات زمان واکنش

time (min)	60	120	180	240
Purity (%)	99.99	98.2	97.5	96.1

اثرات pH واکنش

اطلاعات مربوط به تاثیر pH بر روی میزان بازیابی کادمیوم فلزی از محلول در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. نتایج آزمایش شده در محدوده pH بین ۱/۵ تا ۴ بوده است. نتایج نشان میدهد که مقدار بازیافت کادمیوم در pH=1 به ۵۶ درصد میرسد که با افزایش pH تا ۹۸ درصد می رسد سپس با افزایش آن دوباره رو به کاهش است. بر اساس نمودار شماره ۴ می توان گفت که بهترین pH برای انجام این واکنش ۳/۵ می باشد.



شکل ۴- نمودار راندمان بازیافت به تغییرات pH واکنش

درصد خلوص پودر کادمیوم تولید شده بر اساس pH واکنش در جدول شماره ۶ نشان داده شده است. با افزایش pH واکنش میزان خلوص پودر کادمیوم تولیدی نیز کاهش پیدا می کند. عمده ناخالصی های اندازه گیری در پودر کادمیوم تولیدی بر اساس آنالیزهای دستگاه جذب اتمی نیکل و روی می باشد.

جدول ۵- درصد ناخالصی ها در محصول تولیدی نسبت به تغییرات pH

pH	1.5	2	2.5	3	3.5	4
Purity (%)	99.99	99.99	98.2	97.2	97	96.3

نتیجه گیری

بر اساس مطالعه انجام گرفته می توان نتایج زیر را بدست آورد:

با استفاده از کاتد روی به جای پودر روی در صنعت تولید روی ایران مس توان علاوه بر حذف تولید کیک سرد که برای محیط زیست خطرناک است، می توان فلز کادمیوم را به صورت پودر با خلوص ۹۷ درصد از نیکل و روی جداسازی کرد. سپس نیکل باقی مانده با استفاده از پودر روی از محلول سولفات روی حذف می گردد.

شرایط بهینه استفاده از کاتد روی در جداسازی و بازیافت کادمیوم از محلول سولفات نیکل و روی در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، pH برابر با ۳/۵ و مدت زمان ۲۴۰ دقیقه اتفاق می افتد.

منابع

Freitas, M.B.J.G., Rosalém, S.F., 2005. Electrochemical recovery of cadmium from spent Ni–Cd batteries. J. Power Sources 139, 366–370.

Plachy, J., 1997. Cadmium

Safarzadeh, M.S., Moradkhani, D., Ilkhachi, M.O., Golshan, N.H., 2008. Determination of the optimum conditions for the leaching of Cd–Ni residues from electrolytic zinc plant using statistical design of experiments. Sep. Purif. Technol. 58, 367–376.

Sun, H.-F., Li, Y.-H., Ji, Y.-F., Yang, L.-S., Wang, W.-Y., Li, H.-R., 2010. Environmental contamination and health hazard of lead and cadmium around Chatian mercury mining deposit in western Hunan Province China. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20, 308–314.

iMat
Conference 2014