تحضير أوكسيد الكادميوم عالي النقاوة من البطاريات القاعدية المستهلكة

أحمد مهدي سعيد، مثيل ضايف السبتي، اسامة عبد المجيد هادي، وعلي خليل هيلان
شركة ابن سينا العامة – هيئة التصنيع العسكري - العراق

الخلاصة

تضمن البحث إنتاج اوكسيد الكادميوم النقي من البطاريات القاعدية المستهلكة. تذاب أقطاب الكادميوم والتي تحتوي على (70%) حديد و (30%) هيدروكسيد الكادميوم في حامض النتريك المخفف. يتم فصل الحديد عن الكادميوم وذلك من خلال السيطرة على الدالة الحامضية (pH) بواسطة إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم ثم يرسب الكادميوم على شكل هيدروكسيد الكادميوم والذي يغسل ويحرق ليعطي اوكسيد الكادميوم بنقاوة تصل إلى اكثر من (99%).

المقدمة

الكادميوم معدن ذا لون فضي ابيض ولا يتواجد فلز الكادميوم لوحده في الطبيعة و لكنه غالبا" ما يتواجد مع الخارصين كما في خام الكرينوكيت (CdS مخلوط مع ZnS) وخام الاوتافيت ($CdCO_3$ مخلوط مع $ZnCO_3$). يوجد اوكسيد الكادميوم بصيغتين إحداهما بلوري والآخر مسحوق غير بلوري ويتفكك كلاهما عند درجة حرارة تقارب (900م°) ويمتاز بسميته العالية حيث انه يؤدي إلى الوفاة في حالة استنشاق بخار الكادميوم إذا ازدادت الجرعة عن (0.1 ملغم/م^3) في الهواء[1]. لاوكسيد الكادميوم ألوان مختلفة ابتداء" من البني الفاتح أو البني المصفر إلى البني الغامق ويعتمد ذلك على طريقة تحضيره[3,2,1]. نتيجة لعدم توفر خامات الكادميوم في القطر بالإضافة إلي كون مركبات الكادميوم تعتبر من المواد المهمة والثمينة ومن ضمنها اوكسيد الكادميوم ولوجود كميات غير قليلة من البطاريات القاعدية المستهلكة فقد تم العمل على دراسة إمكانية إنتاج اوكسيد الكادميوم النقي من البطاريات القاعدية المستهلكة.

يختزل اوكسيد الكادميوم الى معدن الكادميوم بواسطة التسخين بوجود الكاربون واوكسيد الزنك حيث يستفاد من هذه الطريقة في استرداد الكادميوم من خام الزنك على اعتبار إن الكادميوم اكثر تطايرا" من الزنك. يتفاعل اوكسيد الكادميوم مع الحوامض اللاعضوية مثل حامض النتريك أو حامض الكبريتيك لتحضير نترات الكادميوم أو كبريتات الكادميوم[4,2]. ويحضر اوكسيد الكادميوم من:

1. أكسدة بخار الكادميوم بواسطة بخار الماء ليعطي اوكسيد الكادميوم ويحرر الهيدروجين[6].
2. تفكك كاربونات الكادميوم عند درجة حرارة (500م°)[5].
3. تفكك نترات الكادميوم عند درجة حرارة (400م°)[5].
4. تفكك هيدروكسيد الكادميوم[5,2].

يستعمل اوكسيد الكادميوم في المجالات التالية: حمامات الطلاء الكهربائي بالكادميوم، كمتحسس في التفاعل الكيميائي – الضوئي لانتاج بيروكسيد الهيدروجين، عامل مساعد في تصنيع الكحولات غير المشبعة العالية بواسطة هدرجة الحوامض الشحمية غير المشبعة. صناعة الأصباغ، صناعة بطاريات الخزن (القاعدية)، مادة مضافة في عمليات الصباغة[2]، صناعة الزجاج، صناعة سبائك الفضة. الصناعات السيراميكية، صناعة مبيدات الديدان، تحضير مركبات الكادميوم الأخرى[6].

المواد وطرق العمل

الأجهزة المستخدمة

حاوية بلاستيكية للإذابة سعة (30 لتر)، بيكر زجاجي سعة (10 لتر)، مسخن كهربائي، قنينة حجميه سعة (1 لتر)، دورق زجاجي، اسطوانة حجميه، زجاجة ساعة، منظومة فراغ (قمع بخنر+دورق بخنر)، فرن تجفيف وحرق، ميزان حساس.

المواد المستخدمة

بطاريات مستهلكة (كمادة أولية)، حامض النتريك (5%)، هيدروكسيد الصوديوم (40%)، هيدروكسيد الأمونيوم (20%).

طريقة العمل

1. . تفكك البطارية القاعدية وتفصل أقطاب الكادميوم عن أقطاب النيكل.
2. يذاب (1 كغم) من قطب الكادميوم المستهلك في (14 لتر) من حامض النتريك بتركيز (5 مولار) ولمدة ساعة واحدة وبدرجة الحرارة الاعتيادية.
3. يؤخذ الراشح ويرسب الحديد الذائب بواسطة هيدروكسيد الصوديوم عند (pH=3) على شكل هيدروكسيد الحديديك.
4. يرشح المحلول ويفصل الراسب وهو عبارة عن هيدروكسيد الحديديك أما الراشح فهو عبارة عن نترات الكادميوم.

5. يؤخذ الراشح ويرسب الكادميوم الذائب (نترات الكادميوم) بواسطة هيدروكسيد الصوديوم عند (pH=10.5--11) على شكل هيدروكسيد الكادميوم $Cd(OH)_2$.
6. يفصل الراسب ويغسل بالماء الحار لعدة مرات لحين التخلص من نترات الصوديوم.
7. يجفف الراسب ويحرق بدرجة حرارة (600م°) للحصول على اوكسيد الكادميوم النقي

النتائج والمناقشة

من نتائج التحليل الأولية لقطب الكادميوم في جهاز المطياف الذري اللهبي اتضح أن نسبة الحديد في قطب الكادميوم تساوي (70%) أما نسبة الكادميوم فتساوي (30%) وهذا يعني استخدام كميات كبيرة من حامض النتريك لاذابة الحديد الذي يشكل نسبة كبيرة أما نسبة الكادميوم المتبقية فيمكن استردادها وتحويلها إلى مركبات الكادميوم الأخرى.

الجدول رقم (1) يبين نسبة مكونات عجينه القطب والمشبك الحديدي والمأخوذة من بطاريات مختلفة حيث تدل النتائج على احتواء عجينه القطب على هيدروكسيد الكادميوم. إن عملية إذابة قطب الكادميوم في حامض النتريك هي عملية سريعة وسهلة حيث يذوب القطب بسرعة. لذلك تم استخدام تراكيز مخففة من حامض النتريك لضمان الإذابة الكلية للأقطاب وبالتالي الحصول على محلول مخفف من نترات الحديديك ونترات الكادميوم والذي يفصل بسهولة في المراحل اللاحقة من الترسيب ثم استخدام حامض النتريك بتركيز (5 مولار) وبدون استخدام حرارة لان التفاعل باعث للحرارة.

الجدول رقم (2) يوضح نتائج ترسيب الحديد بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم وبدوال حامضية مختلفة حيث نلاحظ أن الدالة الحامضية (pH=5) هي افضل من حيث ترسيب الحديد ولكن نسبة فقدان الكادميوم كبيرة ولا يمكن تجاوزها حيث بلغت بحدود (27%). أما نتائج الترسيب عند الدالة الحامضية (pH=4) فنلاحظ أن نسبة فقدان الكادميوم قليلة مقارنة بالدالة الحامضية (pH=5) ولكن نسبة الحديد في الراشح عالية حيث تعتبر مؤشر سلبي على نقاوة المادة. ولكون عملية ترشيح المادة المرسبة بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم صعبة وتحتاج إلى وقت طويل لذلك تم الاتجاه إلى استخدام هيدروكسيد الصوديوم بدلا من هيدروكسيد الأمونيوم لترسيب الحديد.

الجدول رقم (3) يوضح نتائج ترسيب الحديد بواسطة هيدروكسيد الصوديوم وعند دوال حامضية مختلفة حيث يلاحظ أن افضل دالة حامضية لترسيب الحديد هي (pH=3) وكذلك يتضح أن نسبة فقدان الكادميوم مقبولة إذا ما أخذنا بنظر الاعتبار إن المادة المطلوبة هي اوكسيد الكادميوم والتي يجب أن تكون بنقاوة عالية، لذلك تم الاعتماد على الدالة الحامضية (pH=3) لغرض ضمان التخلص من الحديد.

الجدول رقم (4) يوضح نتائج ترسيب هيدروكسيد الكادميوم حيث يتضح إن افضل دالة حامضية هي (pH=10.5) والتي عندها يتم ترسيب اكبر كمية من هيدروكسيد الكادميوم وكذلك لضمان التخلص من اكبر كمية من الحديد في الراشح.

نلاحظ من الجدول رقم (5) نتائج الغسل بالماء الحار. إن عملية الغسل كلما زادت ازدادت نسبة التخلص من نترات الصوديوم وبالتالي الحصول على راسب اكثر نقاوة حيث يتضح إن الغسل لثلاث مرات كافي للتخلص من نترات الصوديوم.

الجدول رقم (6) يبين نتائج حرق هيدروكسيد الكادميوم لغرض الحصول على اوكسيد الكادميوم حيث اتضح أن افضل نسبة يمكن الحصول عليها عند الحرق بدرجة حرارة (600م°) وبعدها تبدا نسبة التحول بالنقصان وذلك لان اوكسيد الكادميوم ذا قابلية عالية على التسامي في درجات الحرارة العالية.

الجدول رقم (7) يبين نتائج تحليل اوكسيد الكادميوم مقارنة بالمادة القياسية حيث نلاحظ تطابق التحاليل لكلا المادتين.

الجدوى الاقتصادية

الجدول رقم (8) يبين كميات وكلف المواد الأولية اللازمة لانتاج (1 كغم) من اوكسيد الكادميوم.

كلفة إنتاج (1 كغم) من اوكسيد الكادميوم = 8400 دينار

سعر بيع (1 كغم) من اوكسيد الكادميوم = 50000 دينار

من الأرقام أعلاه يتضح أن عملية إنتاج اوكسيد الكادميوم مجدية اقتصاديا".

المصادر

1. Hand Book of Chemistry and Physics; 48th , 1967-1968.
2. Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol. 5, John Mcketta, William A. Cunningham, 1977.
3. Chemical & Process Technology Encyclopedia, Douglas M. Comsidin, 1974.
4. The merck index; Paul G. Stecher, 1968.
5. Encyclopedia of Chemistry, Sybil P. Parker, 1983.
6. Rare metals Hand Book; Clifford A, Hample, 1971.

جدول رقم(1) مكونات العجينة والمشبك لقطب الكادميوم

قطب الكادميوم	%Cd	%Ni	%Fe	%Cr	%Al
عجينه الكادميوم	66.3	0.5	10.8	0.019	0.03
مشبك الحديد	1.5	4.3	82	—	—

جدول رقم (2) نتائج ترسيب الحديد بواسطة هيدروكسيد الأمونيوم

رقم التجربة	PH	وزن الراسب (غم)	حجم الرائح (ملتر)	نسبة ترسيب الحديد (%)	نسبة Cd في الراسب (%)	تركيز الحديد في الرائح (ppm)	لون الرائح
1	2	5.2	100	98.99	10.13	11.83	اصفر غامق
2	3	5.3	100	99.65	8.89	4.07	اصفر
3	4	5.6	100	99.59	7.6	4.8	اصفر فاتح
4	5	5.9	100	99.97	27.01	0.25	عديم اللون

جدول (3) نتائج ترسيب الحديد بواسطة هيدروكسيد الصوديوم

رقم التجربة	pH	وزن الراسب (غم)	حجم الرائح (ملتر)	نسبة ترسيب الحديد	نسبة Cd في الراسب (%)	حجم الرائح (ملتر)	لون الرائح
1	2	5.4	100	99.918	8.77	100	اصفر فاتح
2	3	5.6	100	99.988	10.33	100	عديم اللون
3	4	5.9	100	99.983	10.58	100	عديم اللون
4	5	6.34	100	99.988	31.54	100	عديم اللون

جدول (4) نتائج ترسيب الكادميوم بواسطة هيدروكسيد الصوديوم

رقم التجربة	pH	وزن الراسب (غم)	حجم الرائح (ملتر)	نسبة ترسيب الكادميوم	نسبة فقدان Cd في الرائح (%)	تركيز الحديد في الرائح (ppm)	نسبة استرداد الكادميوم من الفضب (%)
1	9	1.39	100	70.90	23.10	0.02	20.85
2	9.5	1.40	100	92.54	7.46	0.03	25.09
3	10	1.41	100	98.46	1.54	0.07	26.70
4	10.5	1.41	100	99.42	0.58	0.07	26.96
5	11	1.42	100	99.85	0.15	0.07	27.08

جدول رقم (5) نتائج غسل الراسب بالماء الحار

رقم التجربة	وزن الراسب المستخدم (غم)	حجم الماء المستخدم (ملتر)	عدد مرات الغسل	درجة الحرارة (م°)	الزمن (دقيقة)	نسبة التخلص من الصوديوم (%)
1	5	100	1	80	30	80.63
2	5	200	2	80	30	92.75
3	5	300	3	80	30	96.83
4	5	400	4	80	30	96.87

جدول رقم (6) يوضح نتائج حرق هيدروكسيد الكادميوم بدرجات حرارة مختلفة

درجة الحرارة (م°)	350	400	500	600	700	800
نسبة تحول CdO (%)	69.6	77.4	91.2	98.7	95.8	94.4

جدول رقم (7) نتائج تحليل نقاوة اوكسيد الكادميوم المخضر

النموذج	النقاوة (%)	SO4(%)	Cl(%)	Fe(%)	Zn(%)	Cu(%)	Na.Ca (%)K
المادة القياسية	99.5	0.002	0.0001	0.0002	0.005	0.00025	0.015
المادة المخضرة	99.0	0.005	0.003	0.0005	0.005	0.0005	0.02

جدول رقم (8) الجدوى الاقتصادية لانتاج اوكسيد الكادميوم

ت	المواد الاولية	الوحدة	الكمية المطلوبة	سعر الوحدة دينار	الكلفة دينار
1	بطارية قاعدية مستهلكة	عدد	4	250	1000
2	حامض الكبريك 55%	كغم	38	175	6650
3	هيدروكسيد الصوديوم 40%	كغم	5	150	750
4	المجموع				8400