

Stanisław WOLFF, Danuta KRUPKOWA

Instytut Metali Nieżelaznych
Politechnika Śląska

MODERNIZACJA TECHNOLOGII OTRZYMYWANIA KADMU W HUCIE
METALI NIEŻELAZNYCH "SZOPIENICE"

Streszczenie. Na tle stosowanej obecnie technologii otrzymywania kadmu w HMN "Szopienice" omówiono kierunki prac badawczych zmierzających do modernizacji tej technologii. Badania prowadzone przez Instytut Metali Nieżelaznych Politechniki Śląskiej mają na celu podwyższenie efektywności ekonomicznej produkcji kadmu, intensyfikację procesu cementacji oraz poprawę jakości gąbki kadmowej, a w szczególności obniżenie w niej zawartości ołowiu.

Omówiono metodykę i wyniki badań nad otrzymywaniem wysokogatunkowej gąbki kadmowej sposobem cementacji kadmu proszkiem aluminium.

1. WSTĘP

Specyficzne własności fizyczne i chemiczne kadmu spowodowały zastosowanie tego metalu w wielu dziedzinach nowoczesnej techniki, z czym związane jest stale rosnące zapotrzebowanie na ten metal i zwiększanie jego produkcji. Kadm - typowo rozproszony metal, towarzyszący zazwyczaj surowcom cynku i ołowiu, otrzymywany jest jako produkt uboczny. Wzrost produkcji kadmu wiąże się ze wzrostem produkcji cynku i ołowiu. Z uwagi na dużą wartość kadmu obserwuje się w światowym hutnictwie metali nieżelaznych progresję w ilości otrzymywanego kadmu w stosunku do wzrostu produkcji cynku i ołowiu, co osiąga się przez doskonalenie technologii otrzymywania kadmu.

W 1977 r. Instytut Metali Nieżelaznych Politechniki podjął prace badawcze zmierzające do udoskonalenia technologii otrzymywania kadmu w HMN "Szopienice". Celem tych prac jest podwyższenie efektywności ekonomicznej produkcji kadmu, zwiększenie uzysku kadmu, intensyfikacja procesu cementacji oraz poprawa jakości gąbki kadmowej, a w szczególności obniżenie w niej zawartości ołowiu [1].

2. SUROWCE I TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA KADMU W HMN "SZOPIENICE"

Zakład Kadmu w Szopienicach przerabia takie surowce, jak:

- gąbka kadmowa, otrzymywana w wyniku cementacyjnego oczyszczenia roztworów $ZnSO_4$ w zakładach elektrolizy cynku, zawierająca 30-50% Cd,
- pyły kadmowe z procesu wytopu ołowiu w piecach obrotowo-wahadłowych, zawierające 7-12% Cd.

Technologia otrzymywania kadmu w tym zakładzie składa się z następujących operacji:

- ługowanie surowców kadmowych kwasem siarkowym,
- filtracja gęstwy,
- oczyszczanie roztworów,
- cementacja kadmu,
- przetop gąbki kadmowej,
- rafinacja kadmu.

W ostatnich latach zmodernizowano technologię otrzymywania kadmu w HMN "Szopienice". Istotą tego przedsięwzięcia jest bezpośredni przetop gąbki kadmowej w piecach indukcyjnych [2, 3]. Zmodernizowaną technologię zrealizowano w nowoczesnych urządzeniach usytuowanych w przestronnej nowej hali produkcyjnej. Unowocześniona część zakładu znalazła się w jaskrawej dysproporcji z dawną halą, w której prowadzi się ługowanie, oczyszczanie i cementację gąbki. Od przebiegu tych hydrometalurgicznych operacji technologicznych uzależniony jest uzysk oraz jakość gąbki kadmowej.

Gąbka kadmowa, która kierowana jest do przetopu w piecu indukcyjnym, zawiera 0,03-0,15% Pb. Kadm surowy otrzymywany po przetopieniu takiej gąbki charakteryzuje się zawyżoną zawartością ołowiu w odniesieniu do obowiązującej normy PN-62/H-82202.

W celu otrzymania gatunków kadmu, mieszczących się w ww. normie, część kadmu poddaje się destylacji próżniowej. Ponieważ destylacja próżniowa kadmu znacznie podwyższa koszty produkcji, postanowiono udoskonalić technologię otrzymywania gąbki kadmowej w kierunku obniżenia w niej zawartości zanieczyszczeń, co umożliwiłoby ograniczenie lub nawet pominięcie procesu próżniowej destylacji kadmu.

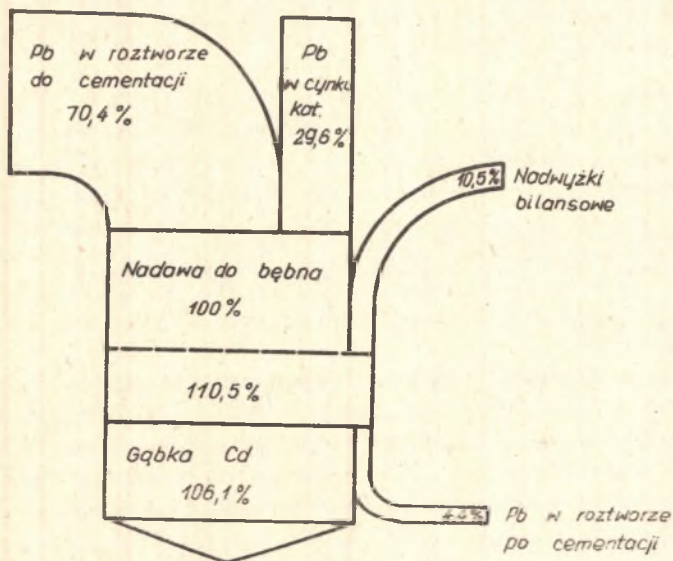
3. BILANS OŁOWIU W PROCESIE CEMENTACJI GĄBKI KADMOWEJ CYNKIEM KATODOWYM

W celu określenia głównych źródeł zanieczyszczeń gąbki kadmowej ołowiem przeprowadzono orientacyjny bilans ołowiu w przemysłowym procesie cementacji gąbki w bębnie cementacyjnym [4]. Bilans ten przedstawiony w tabeli 1 i rys. 1 wykonano na podstawie analizy przemysłowych roztworów przed i po cementacji oraz analizy gąbki kadmowej i cynku katodowego, stosowanego do cementacji w odniesieniu do 1 t kadmu w gąbce kadmowej.

Tablica 1

Bilans ołowiu w procesie cementacji gąbki kadmowej cynkiem katodowym w odniesieniu do 1 t kadmu zawartego w gąbce

Wyszczególnienie	Ilość Pb g	Udział procentowy
Wprowadzono:		
Roztwór do cementacji 32,1 m ³ x 0,016 g/dm ³ Pb	514	70,4
Cynk katodowy 864 kg x 0,025% Pb	216	29,6
Razem wprowadzono Pb	730	100,0
Wyprowadzono:		
Gąbka kadmowa 1157 kg x 0,067% Pb	775	106,1
Roztwór po cementacji 32,1 m ³ x 0,001 g/dm ³ Pb	32	4,4
Razem wyprowadzono Pb	807	110,5
Nadwyżki bilansowe	77	10,5



Rys. 1. Bilans ołowiu w procesie cementacji gąbki kadmowej cynkiem katodowym

Przeprowadzony bilans wykazuje, że około 70% ołowiu wprowadza do cementatorów roztwór CdSO_4 a 30% - cynk katodowy. Nadwyżki bilansowe, wynoszące około 10%, pochodzą prawdopodobnie z zanieczyszczenia cynku katodowego pyłem i szlamem ołowiowym, stanowiącym pozostałość po ługowaniu surowców kadmowych. Usytuowanie składowiska cynku katodowego oraz bębnow cementacyjnych we wspólnym pomieszczeniu, w pobliżu ługowników i filtrów Moore'a uznać należy za niekorzystne ze względu na możliwości "mechanicznego" zanieczyszczenia gąbki kadmovej ołowiem.

Przeprowadzony bilans ołowiu wykazuje, jak istotne możliwości obniżenia ołowiu w gąbce kadmovej wiążą się z zastosowaniem metalu cementującego o niskiej zawartości ołowiu oraz z oczyszczeniem przemysłowego roztworu CdSO_4 od ołowiu.

4. OCZYSZCZANIE PRZEMYSŁOWYCH ROZTWORÓW SIARCZANU KADMU

W HMN "Szopienice" roztwory CdSO_4 kierowane do cementacji oczyszczane są za pomocą wapna chlorowanego i węgla sodu. Roztwory te zawierają około $0,02 \text{ g/dm}^3$ Pb. Przeprowadzono badania zmierzające do obniżenia stężenia ołowiu w przemysłowym roztworze CdSO_4 .

4.1. Aparatura i metodyka badań

Próby oczyszczania roztworów siarczanu kadmu prowadzono w naczyniach szklanych o pojemności 2 dm^3 , zaopatrzonych w mieszadło mechaniczne, umieszczonych w termostacie. Otrzymane, w wyniku oczyszczania, zawiesziny filtrowano na laboratoryjnych filtrach próżniowych. Wydajność oczyszczenia roztworu od ołowiu obliczano wg wzoru:

$$W_{\text{Pb}}\% = \frac{\Delta \text{Pb}}{m_{\text{Pb}}} \cdot 100$$

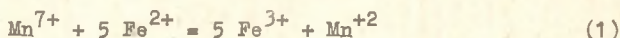
gdzie:

ΔPb - obniżenie zawartości ołowiu w roztworze,

m_{Pb} - zawartość ołowiu w roztworze przed oczyszczeniem.

4.2. Wyniki badań

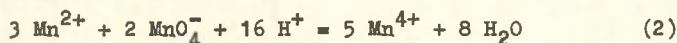
W tabeli 2 zestawiono wyniki prób oczyszczania przemysłowego roztworu CdSO_4 o zawartości, g/dm^3 : 34,2 Cd; $1,04 \text{ Fe}^{2+}$; $1,05 \text{ Fe}_{\text{og}}$; $0,009 \text{ As}$; $0,021 \text{ Pb}$. Roztwór ten oczyszczano za pomocą nadmanganianu potasu i tlenku wapnia. Nadmanganian potasu utlenia obecne w roztworze substancje redukujące, ulegając przy tym redukcji do siarczanu manganawego według reakcji:



Tablica 2

Próby oczyszczania przemysłowego roztworu CdSO_4 od ołowiu. Parametry procesu: czas 2 godz.; temp. 293-333 K; zużycie materiałów: KMnO_4 - 0,75 g/dm³; CaO - 3,25 g/dm³

Lp.	Skład chem. roztworu przed oczyszczaniem g/dm ³	Temp. K	Skład chemiczny roztworu po oczyszczeniu g/dm ³					W _{Pb} %
			Cd	Pb	As	Fe _{og}	pH	
1	34,8 Cd	297	34,8	0,0013	<0,006	<0,025	5,8	93,8
2	1,04 Fe ²⁺	303	-	0,0013	<0,006	<0,025	5,85	93,8
3	1,05 Fe _{og}	313	-	0,0011	<0,006	<0,025	5,8	94,8
4	0,009 As 0,021 Pb	323	-	0,0014	<0,006	<0,025	5,7	93,3
5	pH 3,95	333	-	0,0013	<0,006	<0,025	5,75	93,8
	Wynik średni		34,8	0,0013	<0,006	<0,025	5,8	94



Reakcja (1) posiada zasadnicze znaczenie dla hydrolitycznego usunięcia jonów żelaza z roztworu, natomiast reakcja (2), prowadząca do wytrącenia aktywnego dwutlenku manganu, pozwala na usunięcie z roztworu ołowiu. W czasie strącania MnO_2 obecny w roztworze Pb^{2+} strąca się wspólnie z dwutlenkiem manganu.

Próby wytrącania ołowiu z roztworu prowadzono w następujący sposób. Do roztworu CdSO_4 wprowadzano nadmanganian potasu w ilości potrzebnej do utlenienia substancji redukujących, co oceniano na podstawie obserwacji zabarwienia roztworu. KMnO_4 dodawano do momentu pojawienia się krótkotrwałego różowego zabarwienia roztworu. Do 1 dm³ roztworu o ww. składzie wprowadzano 15 cm³ 5% KMnO_4 i mieszano w ciągu jednej godziny, a następnie dodawano CaO do osiągnięcia pH 5,7-5,9 i prowadzono proces jeszcze w ciągu jednej godziny. W roztworze po odfiltrowaniu zawiesiny oznaczano stężenie Pb.

Przeprowadzone próby wytrącania ołowiu (tabela 2) wykazały skuteczność tego sposobu. Wydajność oczyszczania roztworu od ołowiu wynosi 94%, przy czym temperatura procesu w zakresie 293-333 K (20-60°C) nie odgrywa roli. Oczyszczony roztwór zawiera 0,0013 g/dm³Pb.

Sprawdzające próby oczyszczania roztworu nadmanganianem potasu, przeprowadzone w oczyszczaczu o objętości 8 m³, potwierdziły wyniki badań laboratoryjnych, wykazując skuteczność sposobu współstrącania ołowiu z dwu-

tlenkiem manganu. Wadą tego sposobu oczyszczania roztworu CdSO_4 jest stosunkowo powolny przebieg filtracji zawiesiny po oczyszczeniu. Wady tej nie posiada sposób oczyszczania za pomocą węgla aktywnego.

W orientacyjnych próbach oczyszczania przemysłowych roztworów węglem aktywnym osiągnięto zaskakujące wysoką wydajność wytrącania ołowiu. W celu ustalenia możliwości oczyszczania przemysłowych roztworów CdSO_4 węglem aktywnym przeprowadzono badania nad doбором gatunku węgla aktywnego oraz parametrów procesu oczyszczania. Wypróbowano dostępne na rynku krajowym węgle aktywne "Carbopol": Z-1; Z-2; Z-3; Z-4; Z-4-0-1; Z-4-1-3.

Próby oczyszczania roztworu prowadzono w następujący sposób. Węgiel aktywny w ilości 3 g dodawano do 1 dm³ roztworu i mieszano w ciągu 2 godzin przy temperaturze 323 K. Otrzymaną zawiesinę filtrowano przez bibułę filtracyjną i na podstawie zawartości ołowiu w roztworze przed i po oczyszczeniu obliczano wydajność oczyszczania roztworu. Zestawione w tabeli 3 wyniki prób oczyszczania przemysłowego roztworu CdSO_4 wskazują na skuteczność oczyszczania roztworu węglem aktywnym.

Tabela 3

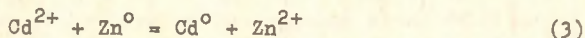
Próby oczyszczania roztworu CdSO_4 węglem aktywnym. Parametry procesu: czas 2 godz.; temp. 323 K; ilość węgla aktywnego - 3 g na 1 dm³ roztworu

Lp.	Stężenie Pb w roztworze CdSO_4 , g/dm ³		Gatunek węgla aktywnego	W _{Pb} %
	Przed oczyszczeniem	Po oczyszczeniu		
1	0,024	0,007	Carbopol Z-1	70,8
2	0,024	0,007	Carbopol Z-2	70,8
3	0,024	0,006	Carbopol Z-3	75,0
4	0,024	0,005	Carbopol Z-4	79,2
5	0,024	0,006	Carbopol Z-4 0-1	75,0
6	0,024	0,006	Carbopol Z-4 1-3	75,0

W zależności od gatunku węgla aktywnego osiągnięto wydajność oczyszczania 75-80%. Ponieważ przeprowadzone w HMN "Szopienice" próby w skali 1/2-technicznej potwierdziły wyniki badań laboratoryjnych, podjęto prace nad przygotowaniem urządzeń przemysłowych do wdrożenia oczyszczania roztworu CdSO_4 węglem aktywnym.

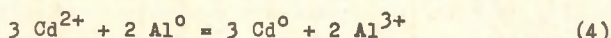
5. DOBÓR OPTIMALNYCH WARUNKÓW CEMENTACJI KADMU *)

Stosowana obecnie w HMN "Szopienice" technologia otrzymywania gąbki kadmowej polega na cementacji kadmu za pomocą cynku:



Proces cementacji prowadzony jest w cementatorach bębnowych wypełnionych płytami cynku katodowego przy temperaturze 293-323 K (20-50°C). Podczas cementacji do cementatora doprowadza się gazowy dwutlenek siarki. Produkt cementacji - gąbka kadmowa, zawierająca 3-7% cynku, jest poddawana wzbogacaniu, polegającemu na selektywnym roztworzeniu cynku rozcieńczonym kwasem siarkowym. Wzbogacona gąbka kadmowa, zawierająca 85-91% Cd kierowana jest do przetopu w piecu indukcyjnym.

Dążąc do udoskonalenia technologii otrzymania gąbki kadmowej opracowano oryginalny sposób cementacji kadmu z roztworów siarczanowych za pomocą proszku aluminium [1-3]:



Już wstępne próby cementacji kadmu proszkiem Al wskazały na szereg zalet tego sposobu, do których zaliczyć należy:

- obniżenie kosztów produkcji związanych ze zmniejszeniem zużycia metalu cementującego (stechiometrycznie zamiast 0,58 t cynku wymagane jest 0,16 t aluminium na 1 t Cd w gąbce kadmowej),
- zwiększenie uzysku kadmu, polegające na zwiększeniu wydajności cementacji kadmu,
- poprawienie jakości gąbki kadmowej, co prowadzi do zwiększenia uzysku przetopu kadmu i obniżenia w nim zawartości zanieczyszczeń, a w szczególności obniżenia zawartości ołowiu,
- poprawę warunków bhp związaną z wyeliminowaniem dodatku gazowego SO₂ do cementatorów.

5.1. Aparatura i metodyka badań

Badania cementacji kadmu przeprowadzono w naczyniach szklanych o objętości 3 dm³, zaopatrzonych w mieszadła mechaniczne i ogrzewanych za pomocą grzejników elektrycznych. Do przemysłowego roztworu CdSO₄ wprowadzano przy ciągłym mieszaniu proszek aluminium i po wycementowaniu gąbki kadmowej oddzielano ją od roztworu sposobem sedymentacji i filtracji. Wydajność cementacji kadmu obliczano wg wzoru:

*) W pracach badawczych brali udział: E. Brzozowska, W. Cimr, T. Horzemska, J. Krajewski, Z. Morys, T. Polak, A. Stanek, G. Tyniecka

$$w_{\text{Cd}}, \% = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100^*)$$

gdzie:

C_1 - stężenie kadmu w roztworze przed cementacją,

C_2 - stężenie kadmu w roztworze po cementacji.

Gąbkę kadmową przetwarzano pod warstwą NaOH. Na podstawie ilości i czystości otrzymanego kadmu szacowano jakość gąbki kadmowej.

5.2. Wyniki badań

W tabelicy 4 zestawiono wyniki badań cementacji kadmu z zastosowaniem różnych gatunków proszku aluminium. Użyto proszki Al rozpylane, o różnej ziarnistości, produkowane przez Hutę Aluminium w Skawinie oraz proszek Al płatkowy, produkowany w ZM Trzebinia [6, 7]. Kadm cementowano z przemysłowego roztworu CdSO_4 o stężeniu Cd 20,2 g/dm³. Przed cementacją do roztworu wprowadzano kwas siarkowy do osiągnięcia pH 1,8. Dodawano 1,5 cm³ 98% H_2SO_4 na 1 dm³ przemysłowego roztworu o początkowym pH 3,8. Proces prowadzono przy temperaturze 333 K w ciągu 1 godziny. Na podstawie stężenia kadmu w roztworze po zakończeniu próby obliczano wydajność cementacji kadmu.

Badania wykazały, że najlepsze rezultaty osiąga się przy użyciu proszku aluminium gat. R Al2-0,15. Proszek ten nie ulega zbrylaniu i jest łatwo zwilżalny przez roztwór. Najniższe wydajności cementacji kadmu osiągnięto przy zastosowaniu proszku płatkowego, który uznać należy za mało przydatny do cementacji kadmu.

W celu ustalenia optymalnej ilości proszku aluminium do wycementowania kadmu z roztworu CdSO_4 przeprowadzono próby z zastosowaniem różnych ilości proszku Al od 3 do 18 g/dm³, co stanowi 70-320% w odniesieniu do ilości stechiometrycznej. Proces prowadzono przy temperaturze 333 K w ciągu 1 godziny.

Wyniki badań zestawione w tabelicy 5 wykazały, że przy zastosowaniu proszku Al w nmiarze 107-116% w stosunku do ilości stechiometrycznej osiąga się wydajność cementacji 90-95%. W miarę zwiększania nmiaru proszku Al wzrasta wydajność cementacji, osiągając wartość ponad 99% przy nmiarze około 160%, przy czym stężenie kadmu w roztworze po cementacji wynosi 0,1 g/dm³.

Badania wpływu temperatury na wydajność cementacji kadmu (rys. 2) wskazały na duży wpływ temperatury na przebieg tego procesu. Zadowalające wydajności, wynoszące około 99%, osiągnięto przy temperaturze 333-343 K. Pró-

*). Podczas cementacji objętość roztworu nie ulega zmianie.

Tablica 4

Cementacja kadmu różnymi gatunkami proszku aluminium [6, 7]. Temperatura procesu 333 K; ilość proszku Al - 4,5 g/dm³

Lp.	Skład chem. roztw. przed cementacją g/dm ³	Gatunek proszku Al	Stężenie Cd w roztworze po cement., g/dm ³		W _{Cd} %
			Po 20 min.	Po 60 min.	
1	20,2 Cd	RA1 1 0,15-0,75 ¹⁾	5,14	2,40	88,1
2	22,0 Zn 0,27 Tl	RA1 2 >0,75 ¹⁾	5,88	2,87	85,8
3	0,06 Fe	RA1 2 0,0-0,3 ¹⁾	1,89	1,53	92,4
4	0,001 Cu pH 1,8	RA1 2 0,0-0,15 ¹⁾	1,49	0,30	98,5
5		RA1 2 0,0-0,1 ¹⁾	0,84	1,18	94,1
6		PA1 ²⁾	2,77	3,38	83,3

1) Proszek aluminium rozpylany, wg PN-72/H-97034

2) Proszek aluminium płatkowy, wg PN-72/H-97032

Tablica 5

Cementacja kadmu za pomocą różnych ilości proszku Al gat. RA1 2-0,15. Temperatura 333 K

Lp.	Skład chem. roztworu przed cementacją g/dm ³	Proszek RA12-0,15		Stężenie Cd w roztw. po cementacji		W _{Cd} %
		Ilość g/dm ³	N ¹⁾ %	Po 20 min.	Po 60 min.	
1	2	3	4	5	6	7
1	20,2 Cd	3,0	93	4,81	4,19	79,2
2	22,0 Zn	3,75	116	4,63	2,11	89,5
3	0,27 Tl	4,5	139	0,95	0,24	98,8
4	0,06 Fe pH 1,8	6,0	186	0,77	0,08	99,6

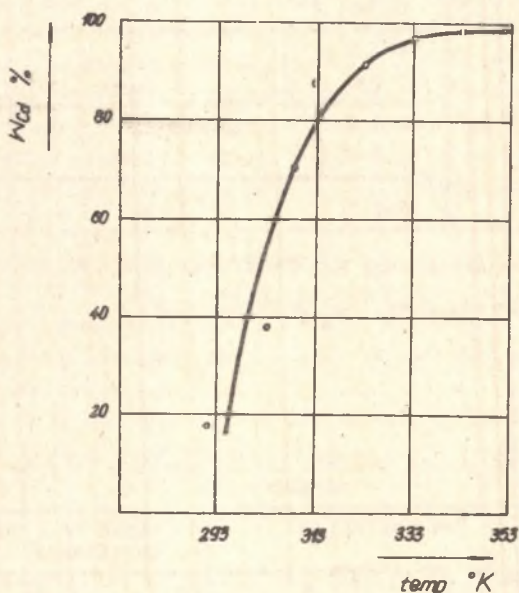
od. tablicy 5

1	2	3	4	5	6	7
5	35,0 pH 1,8	4,0	71	12,08	10,95	68,7
6		6,0	107	2,39	1,72	95,1
7		9,0	161	0,06	0,028	99,9
8		15,0	268	0,07	0,028	99,9
9		18,0	321	0,03	0,028	99,9

1) $N = P:T$

gdzie: N - namiar proszku Al,

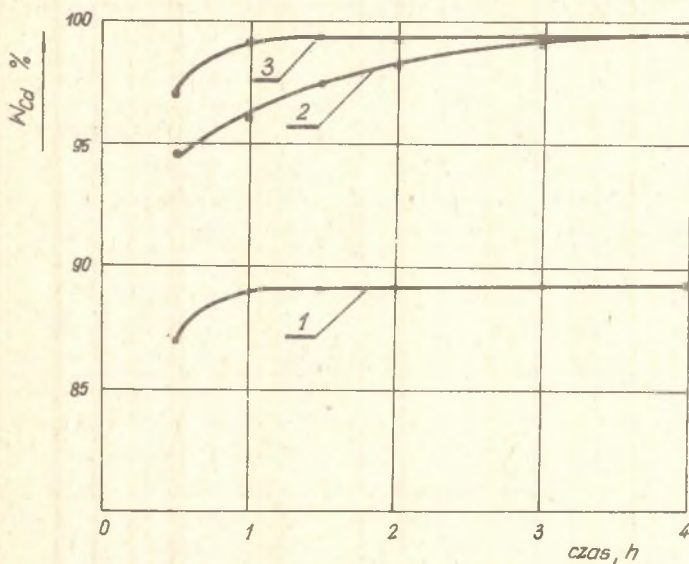
P - praktyczna ilość proszku Al użyta do cement.

T - stechiometryczna ilość proszku Al do cementacji Cd^{2+} .

Rys. 2. Zależność wydajności cementacji kadmu za pomocą proszku RA12-0,15 od temperatury

Parametry procesu: czas 60 min. Skład chemiczny roztworu przed cementacją, g/dm^3 : 20,2 Cd; 22,0 Zn; 0,0013 Cu. Ilość proszku Al - $4,5 g/dm^3$

by cementacji przy różnych temperaturach, prowadzone w ciągu od 0,5 do 4 godz. wykazały, że cementacja kadmu proszkiem gatunku R A12-0,15 przebiega z dużą szybkością (rys. 3). Przy temperaturze 333 K, namiarze proszku 140% osiągnięto wydajność 97% już po upływie 0,5 godz., a po jednej godzinie - wydajność 99%. Dalsze przedłużanie czasu trwania procesu nieznacznie wpływa na wydajność cementacji.



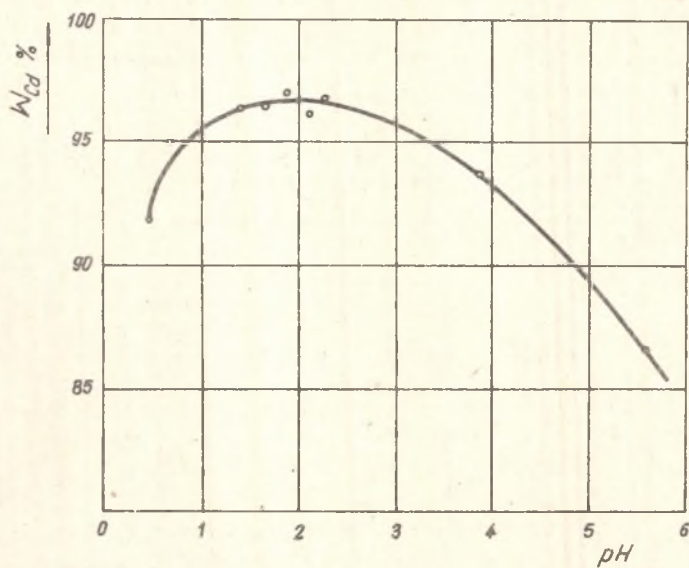
Rys. 3. Zależność wydajności cementacji kadmu za pomocą proszku RAl2-0,15 od czasu cementacji:

1 - przy temp. 313 K, 2 - przy temp. 323 K, 3 - przy temp. 333 K. Skład chemiczny roztworu przed cementacją, g/dm³: 20,2 Cd; 22,0 Zn; 0,003 Cu. Ilość proszku Al - 4,5 g/dm³

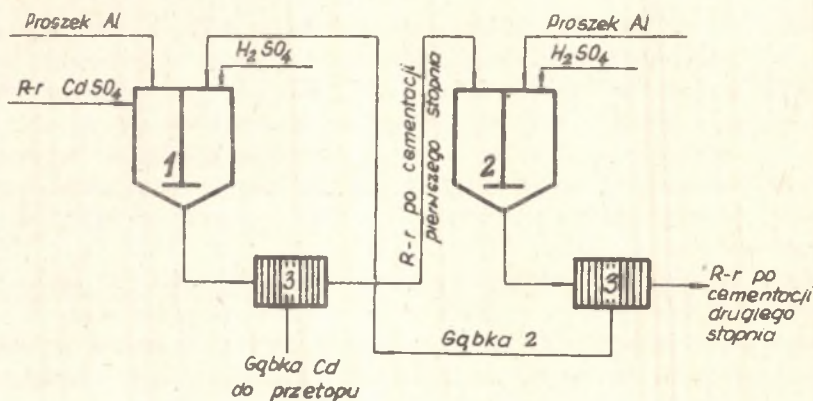
Próby cementacji kadmu z przemysłowego roztworu CdSO₄ o różnych stężeniach jonów wodorowych wykazały, że proces cementacji najwydajniej przebiega przy początkowym pH roztworu około 1,5-2 (rys. 4). Nadmierne zakwaszenie roztworu powoduje wtórne roztrawianie wycementowanego kadmu oraz obfite wydzielanie wodoru, związane z roztrawianiem aluminium. Na podstawie przeprowadzonych badań za optymalne pH dla omawianego procesu uznano 1,6 - 1,8, co osiągnano przez wprowadzenie 1,0 - 1,5 cm³ 98% H₂SO₄ do 1 dm³ przemysłowego roztworu CdSO₄.

Obserwacje przebiegu procesu cementacji kadmu proszkiem Al przy różnych warunkach oraz pomiary objętości wodoru wydzielającego się w tym procesie wykazały, że ilość wodoru zależy od warunków procesu, a przede wszystkim od składu roztworu, rodzaju i ilości proszku Al oraz temperatury.

Przy cementacji kadmu z roztworu przemysłowego zakwaszonego H₂SO₄ (pH 1,8) za pomocą proszku aluminium gatunku R Al2-0,15 w ilości 140% w odniesieniu do ilości stechiometrycznej, przy temperaturze 333 K, tj. w warunkach, przy których osiągnano zadowalające wydajności cementacji, ilość wodoru wydzielającego się w ciągu jednej godziny wynosi 0,5 dm³ z 1,0 dm³ roztworu [1].



Rys. 4. Zależność wydajności cementacji kadmu za pomocą proszku RAl 2-0,15 od pH roztworu CdSO_4 przed cementacją
 Parametry procesu: temp. 323 K; czas 60 min. Skład chemiczny roztworu przed cementacją, g/dm^3 : 20,2 Cd; 22,0 Zn; 0,27 Tl; 0,06 Fe; 0,005 Ph, 0,0013 Cu. Ilość proszku Al - $4,5 \text{ g/dm}^3$



Rys. 5. Schemat dwustopniowej cementacji kadmu proszkiem Al
 1 - cementator pierwszego stopnia, 2 - cementator drugiego stopnia, 3 - prasa filtryacyjna

Dążąc do zwiększenia wydajności cementacji kadmu, poprawienia jakości gąbki kadmowej i zmniejszenia ilości proszku aluminium oraz mając na uwadze prawidłowy przebieg procesu w warunkach przemysłowych opracowano dwustopniowy sposób cementacji kadmu (rys. 5).

Opracowany sposób polega na tym, że w pierwszym etapie cementuje się kadm przy użyciu stechiometrycznej ilości proszku Al, wytrącając z roztworu ponad 80% zawartego w nim kadmu. Zawiesinę filtruje się; gąbkę zawierającą około 95% Cd przetapia się pod warstwą NaOH, otrzymując kadm metaliczny; filtrat o stężeniu 2-5 g/dm³ Cd kieruje się do cementacji drugiego stopnia, którą prowadzi się z zastosowaniem 50% nadmiaru proszku Al w odniesieniu do ilości stechiometrycznej. Stężenie kadmu w roztworze po cementacji drugiego stopnia - 0,15-0,25 g/dm³; zawartość Cd w gąbce - 40 - 50%. Gąbkę tę zawraca się do cementacji pierwszego stopnia. Ogólna wydajność dwustopniowej cementacji kadmu wynosi 99%. Zużycie proszku Al na wycementowanie 1 t kadmu wynosi 208 kg (przy stosowaniu 50% nadmiaru proszku Al w drugim stopniu cementacji).

W tabeli 6 zestawiono wyniki prób cementacji kadmu z przemysłowego roztworu CdSO₄, oczyszczonego węglem aktywnym. Roztwór oczyszczano sposobem opisanym w p. 4.2. Gąbka kadmowa, wycementowana z oczyszczonego roztworu za pomocą proszku aluminium charakteryzuje się niską zawartością ołowiu (0,003-0,005% Pb).

Tablica 6

Wyniki prób cementacji kadmu z przemysłowego roztworu CdSO₄ dodatkowo oczyszczonego węglem aktywnym

Parametry cementacji: temperatura 333 K, czas 1 godz.

Lp.	Skład chemiczny roztworu przed cementacją g/dm ³	Proszek RA12-0.15		Stężenie Cd w roztworze po cementacji g/dm ³	W _{Gd} %	Gąbka Cd		
		Ilość g/dm ³	N %			Ilość ¹⁾ z dm ³ roztworu, g	Cd %	Pb %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	30,25 Cd 26,0 Zn 0,001 Pb pH 1,6	3,87	80	9,1	69,9	20,4	97,7	0,004
2		4,84	100	1,6	94,7	30,1	94,8	0,003
3		6,05	125	0,5	98,3	31,42	93,0	0,005
4		7,74	160	0,09	99,7	34,07	89,3	0,003
5		9,68	200	0,06	99,8	38,91	77,6	0,005

W tabeli 7 podano skład chemiczny kadmu otrzymanego po przetopieniu gąbki kadmowej pod warstwą NaOH. Poddaną przetopieniu gąbkę Cd wycementowano proszkiem aluminium z roztworów oczyszczonych węglem aktywnym oraz preparatem strontowym [8]. Dla porównania podano w tablicy 7 również wyniki osiągnięte przy zastosowaniu roztworu nieoczyszczonego.

Tablica 7

Wyniki prób cementacji kadmu z przemysłowego roztworu CdSO_4 dodatkowo oczyszczonego węglem aktywnym i preparatem strontowym [8]

Parametry cementacji: temperatura 333 K, czas 1 godz.

Lp.	Sposób oczyszczania	Skład chemiczny roztworu przed cementacją g/dm ³	Proszek RA12-0,15		Stęż. Cd w roztworze po cementacji g/dm ³	W _{Cd} %	Skład chemiczny kadmu otrzymanego po przetopieniu gąbki pod NaOH, %				
			Ilość g/dm ³	N %			Cd	Pb	Fe	Zn	Tl
1	Przemysłowy roztwór CdSO_4	35,0 Cd 0,021 Pb pH 1,6	5,6	100	1,6	95,4	99,9	0,057	0,005	0,0015	<0,008
2	Roztwór jw., oczyszczony węglem aktywnym	35,0 Cd <0,001 Pb pH 1,6	5,6	100	1,4	96,0	99,96	0,025	0,002	<0,0001	<0,008
3	Roztwór jw., oczyszczony preparatem strontowym [8]	35,0 Cd <0,001 Pb pH 1,6	5,6	100	1,6	95,4	99,98	0,0035	0,002	<0,0001	<0,008

Badania wykazały, że kadm otrzymany w wyniku przetopu gąbki Cd, wycementowanej z roztworu oczyszczonego wymienionymi sposobami, przewyższa gatunek CdO według polskiej normy PN-62/H-82202.

6. PODSUMOWANIE

Dążąc do udoskonalenia technologii produkcji kadmu w HMN "Szopienice" opracowano sposób oczyszczania przemysłowych roztworów CdSO_4 oraz sposób cementacyjnego wydzielania kadmu za pomocą proszku aluminium.

Opracowany sposób oczyszczania roztworu CdSO_4 węglem aktywnym umożliwia usunięcie ołowiu z roztworu do zawartości 0,0008-0,007 g/dm³.

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych ustalono, niżej wymienione optymalne warunki cementacyjnego wtrącania kadmu proszkiem aluminium, gwarantujące osiąganie wysokiej wydajności cementacji - około 99%;

- gatunek proszku aluminium - RA1 2-0,15
- ilość proszku (w procesie jednostopniowym) 160% w odniesieniu do ilości stechiometrycznej,
- temperatura procesu 333-343 K,
- czas cementacji - 1 godz.
- pH 1,6 - 1,8.

Zastosowanie dwustopniowej cementacji umożliwia obniżenie zużycia proszku Al do 208 kg na 1 t wycementowanego kadmu.

Przewiduje się, że wdrożenie nowego sposobu cementacji kadmu przyniesie znaczne efekty ekonomiczne związane ze zwiększeniem uzysku kadmu, poprawieniem jego jakości, obniżeniem kosztów materiałowych, a przede wszystkim z obniżeniem kosztu metalu cementującego. Efekt ekonomiczny wynikający z obniżenia kosztu metalu cementującego wynosi około 12.000 zł na 1 tonę kadmu [1].

LITERATURA

- [1] Welff S., Krupkova D., i inni: Wydzielanie kadmu z przemysłowych roztworów siarczanu kadmu. Sprawozdanie IMN Politechniki Śląskiej, nr 72/I/78, 1978.
- [2] Wolff S.: Badania nad modernizacją przetopu osadu cementacyjnego w procesie wytwarzania kadmu metalicznego. Praca doktorska, 1974.
- [3] Patent PRL, nr 79918, 1975.
- [4] Krupkova D., Bednarski R. i inni: Udoskonalenie technologii otrzymywania kadmu w HMN "Szopienice", Sprawozdanie IMN, nr 2030/76, 1976.
- [5] Polska Norma - PN-62/H-82202.
- [6] Polska Norma - PN-72/H-97034.
- [7] Polska Norma - PN-72/H-97032.
- [8] Patent PRL, nr 75303, 1975.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАДМИЯ НА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ
ЗАВОДЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ "ШОПЕНИЦЕ"

Р е з ю м е

На фоне применяемой в настоящее время заводом цветных металлов "Шопенице" технологии производства кадмия представлены направления исследовательских работ по модернизации этой технологии. Целью исследований, ведущих Институтом цветных металлов Силезского политехнического института является повышение экономической эффективности производства кадмия, интенсификация процесса цементирования и улучшение качества кадмиевой губки, особенно понижение содержания в ней свинца.

Рассмотрены методика и результаты исследований по производству высококачественной кадмиевой губки путем цементирования кадмия алюминиевым порошком.

PRODUCTION TECHNOLOGY MODERNIZATION OF GAINING CADMIUM IN
THE NON-FERROUS METALLURGY PLANT "SZOPIENICE"

S u m m a - r y

Basing on the background of the present methods of cadmium production in the N-FMP "Szopienice" the perspectives of modernization have been discussed. The research carried out by Instytut Metali Nieżelaznych Politechniki Śląskiej aims at raising the economic efficiency of cadmium production, intensifying the process of hardening, and abettering the quality of cadmium sponge, particularly focusing the attention on lowering the content of lead in the cadmium sponge.

The methodology and reaserch results of gaining high-quality cadmium sponge by means of cadmium hardening with aluminium powder have been also dealt with.