

اللهم اغفر لي



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

## جداسازی کادمیم از پسماندهای کارخانه ذوب روی با روش استخراج حلال اولتراسونیک

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

محبوبه دریابر

اساتید راهنما

دکتر حمید زیلویی

دکتر علی احمدی

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات ،

ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از پژوهش موضوع این

پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - خانم محبوبه دریابر

تحت عنوان

**جداسازی کادمیم از پسماندهای کارخانه ذوب روی با روش استخراج حلال اولتراسونیک**

در تاریخ ۹۳/۶/۳۰ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- |                          |                               |
|--------------------------|-------------------------------|
| دکتر حمید زیلویی         | ۱- استاد راهنمای پایان‌نامه   |
| دکتر علی احمدی           | ۲- استاد راهنمای پایان‌نامه   |
| دکتر محمد رضا احسانی     | ۳- استاد داور                 |
| دکتر سید محمد رئوف حسینی | ۴- استاد داور                 |
| دکتر مرتضی صادقی         | سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

ای آنکه حرگاه بنده ای از تو بخواهد به او عطا می کنی و حرگاه امیدی به تو داشته باشد، او را به امیدش می رسانی و حرگاه روی به سویت آورد، او را به خود نزدیک می سازی و حرگاه آشکارا نافرمانی ات کند، برکتش پرده می پوشانی و حرگاه بر تو توکل کند، امورش را کفایت می کنی. از توبه که مت در خواست دارم که بر من منت گذاری و از عطیات که موجب روشنی ام شده به من بخشش و از امید به خودت دلم را مطمئن سازی و یقینی که رنج مسأب دنیا را بر من آسان سازد و پرده های جهل و ظلمت را براندازد و به من عنایت کنی.

برگرفته از مناجات الرباعین امام سجاد (ع)

سپاس بیکران خدای مهربان را که توفیق فراگیری علم و کسب آن را به زندگی ام هدیه نمود. اکنون که دوره کارشناسی ارشدم را به پایان رسانده ام بر خود لازم می دانم از کلیه افرادی که مراد این راه یاری کرده اند تشکر و قدردانی نمایم.

به پدر و مادر عزیزم که تا ابد و ابدار محبتشان، سهم صمیمانه ترین سپاس ها را تقدیم می کنم.

از اساتید گرانقدرم، جناب آقای دکتر زیلویی و جناب آقای دکتر احمدی که بهواره از راهنمایی های ارزنده شان بهره مند و درس های بسیاری از ایشان آموختم مراتب سپاس و قدردانی خود را تقدیم می نمایم.

از دوستان عزیز و با محبتی که در طول تحصیل در محضرشان بودم کمال تشکر را دارم.

## چکیده

کادمیم یکی از عناصر با ارزش موجود در خوراک منابع سولفیدی و اکسیدی روی است که در فرآوری هیدرومتالورژیکی روی، به صورت یک پسماند جامد تحت عنوان کیک فیلتر سرد از جریان محلول حاوی روی جداسازی می‌گردد. این فلز، کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف استراتژیک دارد. هدف از انجام این تحقیق جداسازی کادمیم از روی با استفاده از روش استخراج با حلال و بررسی پتانسیل امواج التراسونیک در بهبود نرخ و قابلیت انتخاب پذیری استخراج فلزات مذکور و مقایسه آن با روش مرسوم استخراج حلال به کمک همزن مکانیکی است. برای این منظور، پس از مطالعات خصوصیت سنجی پسماند، آزمایش‌های مقدماتی لیچینگ، در شرایط غلظت پالپ ۲۰٪، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۲ ساعت و استفاده از اسید سولفوریک (v/v) ۲۰٪ انجام گردید. نتایج نشان داد که میزان بازیابی روی و کادمیم در فرایند مذکور به ترتیب ۹۳٪ و ۸۸٪ است. در مرحله بعد، آزمایش‌های استخراج حلال به دو صورت استفاده از همزن مکانیکی و استفاده از اولتراسونیک در دمای محیط و استفاده از استخراج کننده D2EHPA (v/v) ۲۰٪ رقیق شده در کروزن انجام گردید. آزمایش‌های با سیستم اختلاط مکانیکی در زمان ۱۰ دقیقه، دور همزن ۵۵۰rpm و سطوح مختلف pH و آزمایش‌های با سیستم اختلاط التراسونیک در زمان ۳ دقیقه و سطوح مختلف pH، قدرت التراسونیک و نسبت فاز آلی به آبی (O/A: 1:1) انجام شدند. نتایج بدست آمده نشان دهنده استخراج مطلوب روی (بالاتر از ۵۰٪) و عدم استخراج مطلوب کادمیم در هر دو سیستم اختلاط مکانیکی و التراسونیک بود. به منظور بررسی شرایط استخراج کادمیم، از محلولهای شبیه سازی شده در محیط سولفات استفاده شد و تاثیر نوع سیستم اختلاط، نسبت فلزات روی و کادمیم، pH، زمان تماس دو فاز و قدرت اولتراسوند بر کارایی جداسازی فلزات مذکور مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با استفاده از سیستم اختلاط اولتراسونیک، راندمان استخراج کادمیم نسبت به سیستم اختلاط مکانیکی به میزان ۲۰٪ افزایش و زمان استخراج آن به ۱ دقیقه کاهش می‌یابد، در صورتی که استخراج فلز روی با استفاده از سیستم اولتراسونیک تغییر چشمگیری نداشت. علاوه بر آن مشاهده گردید که در سیستم‌های اختلاط مکانیکی و اولتراسونیک، بالاترین نرخ استخراج هر دو فلز به ترتیب در pH های ۴ و ۱ رخ داد. نتایج نشان داد که افزایش قدرت اولتراسوند تا ۶۰ وات باعث افزایش نرخ استخراج کادمیم می‌گردد و در قدرت‌های بالاتر از آن امولسیون تشکیل شده مانع از جداسازی دو فاز می‌شود. با توجه به نتایج، علی‌رغم افزایش درصد استخراج کادمیم توسط دستگاه اولتراسونیک، درصد استخراج فلز روی تحت شرایط مختلف همچنان بیش از کادمیم است، در نتیجه در محیط‌هایی که میزان فلز روی زیاد است، استفاده از استخراج کننده D2EHPA برای استخراج کادمیم مناسب نمی‌باشد و پیشنهاد می‌گردد فلز روی با روش استخراج حلال و فلز کادمیم با روش‌های دیگر نظیر سمناسیون<sup>۱</sup> و تقطیر خلا جداسازی گردد.

کلمات کلیدی: استخراج حلال، اولتراسونیک، کادمیم، روی، D2EHPA

<sup>۱</sup> Cementation

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هفت
فهرست شکلها	ده
فهرست جدولها	یازده
چکیده	۱
<b>فصل اول: مقدمه</b>	
۱-۱- مقدمه	۲
<b>فصل دوم: کلیات و مبانی نظری موضوع</b>	
۱-۲- کادمیم	۵
۱-۱-۲- کاربردها	۶
۲-۱-۲- منابع کادمیم	۶
۳-۱-۲- اهمیت بازیابی کادمیم	۷
۲-۲- روش های بازیابی فلز کادمیم	۷
۱-۲-۲- استخراج به روش پیرومتالورژی	۷
۲-۲-۲- استخراج به روش الکترومتالورژی	۸
۳-۲-۲- استخراج به روش هیدرومتالورژی	۸
۳-۲- مراحل هیدرومتالورژی	۸
۴-۲- لیچینگ	۱۰
۵-۲- جدایش، تصفیه و تغلیظ محلولهای حاصل از فرآیند لیچینگ	۱۱
۶-۲- استخراج با حلال	۱۱
۱-۶-۲- انواع حلالها	۱۲
۲-۶-۲- محلول های رقیق کننده حلال آلی	۱۵
۳-۶-۲- استخراج فلزات توسط حلال آلی	۱۵
۴-۶-۲- عوامل موثر در استخراج توسط حلال آلی	۱۶
۵-۶-۲- درصد استخراج توسط حلال آلی	۱۷
۶-۶-۲- ضریب جداسازی و ضریب غنی سازی	۱۸
۷-۶-۲- بازیابی فلز از حلال آلی	۱۹
۸-۶-۲- دستگاه های استخراج کننده	۱۹

- ۲۱ ..... ۹-۶-۲- سیستم های مخلوط کننده - ته نشین کننده
- ۲۲ ..... ۱۰-۶-۲- مزایا و معایب سیستم های مخلوط کننده - ته نشین کننده
- ۲۲ ..... ۷-۲- اصول و مکانیسم اولتراسوند
- ۲۵ ..... ۸-۲- پارامترهای تاثیر گذار بر پدیده کویتاسون اولتراسونیک
- ۲۵ ..... ۱-۸-۲- فرکانس
- ۲۵ ..... ۲-۸-۲- شدت
- ۲۵ ..... ۳-۸-۲- حلال
- ۲۶ ..... ۴-۸-۲- دما
- ۲۶ ..... ۵-۸-۲- فشارهای خارجی و حباب های گاز
- ۲۶ ..... ۹-۲- سیستم های اولتراسوند
- ۲۶ ..... ۱-۹-۲- سیستم های حمامی
- ۲۷ ..... ۲-۹-۲- سیستم های پروب دار
- ۲۸ ..... ۱۰-۲- استفاده از اولتراسونیک در فرآیند لیچینگ
- ۲۸ ..... ۱۱-۲- استفاده از اولتراسونیک در فرآیند استخراج
- ۲۹ ..... ۱۲-۲- مروری بر پژوهش های انجام شده

### فصل سوم: مواد و روش تحقیق

- ۳۴ ..... ۱-۳- مواد مورد استفاده در آزمایشها
- ۳۵ ..... ۲-۳- ویژگیهای نمونه اولیه
- ۳۵ ..... ۳-۳- روش انجام آزمایشها
- ۳۵ ..... ۱-۳-۳- آزمایشهای لیچینگ
- ۳۶ ..... ۲-۳-۳- آزمایشهای استخراج با حلال
- ۳۶ ..... ۱-۲-۳-۳- استخراج با حلال با استفاده از همزن مکانیکی
- ۳۶ ..... ۲-۲-۳-۳- استخراج با حلال با استفاده از دستگاه اولتراسونیک
- ۳۷ ..... ۳-۳-۳- آزمایش استریپینگ
- ۳۸ ..... ۴-۳- آنالیزها
- ۳۸ ..... ۱-۴-۳- آنالیز عنصری

### فصل چهارم: ارائه نتایج و تحلیل یافته ها

- ۴۰ ..... ۱-۴- آزمایشهای لیچینگ
- ۴۱ ..... ۲-۴- استخراج با حلال به روش همزدن مکانیکی
- ۴۱ ..... ۱-۲-۴- تاثیر pH محلول آبی



.....	۴-۲-۲- تاثیر زمان اختلاط دو فاز	۴۲
.....	۴-۳- استخراج با حلال با کمک اولتراسونیک	۴۳
.....	۴-۳-۱- تاثیر pH	۴۳
.....	۴-۲-۲- طراحی آزمایش	۴۳
.....	۴-۲-۲-۱- آنالیز واریانس	۴۴
.....	۴-۳- بررسی علل عدم استخراج کادمیم	۴۵
.....	۴-۴- بررسی استخراج با حلال کادمیم به روش مکانیکی با نمک های سولفاتی	۴۸
.....	۴-۴-۱- تاثیر pH	۴۸
.....	۴-۴-۲- تاثیر زمان تماس دو فاز	۵۰
.....	۴-۴-۳- تاثیر نسبت مختلف نمک های سولفاتی	۵۲
.....	۴-۵- بررسی استخراج با حلال کادمیم از نمک های سولفاتی با کمک اولتراسونیک	۵۴
.....	۴-۵-۱- تاثیر pH	۵۳
.....	۴-۵-۲- تاثیر زمان تماس دو فاز	۵۴
.....	۴-۵-۳- تاثیر نسبت های مختلف Zn/Cd	۵۵
.....	۴-۵-۴- تاثیر قدرت اولتراسونیک	۵۶
.....	۴-۶- مقایسه نتایج حاصل از استخراج مکانیکی و استخراج با اولتراسوند	۵۸
فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات		
.....	۵-۱- نتیجه گیری	۶۳
.....	۵-۲- پیشنهادها	۶۴
.....	مراجع	۶۵

## فهرست شکل ها

<u>عنوان شکل</u>	<u>صفحه</u>
شکل ۱-۲ مراحل مختلف هیدرومتالورژی .....	۹
شکل ۳-۲ یک سیستم سه مرحله ای استخراج ناهمسو با دستگاه های مخلوط کننده و ته نشین کننده .....	۲۱
شکل ۴-۲ استخراج کننده اورانیوم کر- مک گی] .....	۲۲
شکل ۵-۲ سیستم جعبه ای مخلوط کننده - ته نشین کننده .....	۲۲
شکل ۶-۲ شماتیک از سیستم اولتراسوند حمامی .....	۲۷
شکل ۷-۲ شماتیک سیستم اولتراسوند پروب دار .....	۲۷
شکل ۱-۴ تغییرات درصد استخراج روی و کادمیم بر حسب pH با استفاده از همزن مکانیکی .....	۴۱
شکل ۲-۴ تغییرات درصد استخراج روی و کادمیم بر حسب زمان با استفاده از همزن مکانیکی .....	۴۲
شکل ۳-۴ تغییرات درصد استخراج روی و کادمیم بر حسب pH با استفاده از اولتراسونیک .....	۴۳
شکل ۴-۴ دیاگرام های pH-Eh کادمیم .....	۴۷
شکل ۵-۴ تغییرات درصد استخراج روی و کادمیم بر حسب pH با استفاده از همزن مکانیکی .....	۵۰
شکل ۶-۴ تغییرات درصد استخراج کادمیم بر حسب زمان با استفاده از همزن مکانیکی .....	۵۰
شکل ۷-۴ تغییرات درصد استخراج روی بر حسب زمان با استفاده از همزن مکانیکی .....	۵۱
شکل ۸-۴ مقایسه درصد استخراج روی و کادمیم بر حسب زمان با استفاده از همزن مکانیکی .....	۵۱
شکل ۹-۴ تاثیر نسبت های مختلف Zn/Cd بر درصد استخراج کادمیم با استفاده از همزن مکانیکی .....	۵۲
شکل ۱۰-۴ تاثیر نسبت های مختلف Zn/Cd بر درصد استخراج روی با استفاده از همزن مکانیکی .....	۵۲
شکل ۱۱-۴ تغییرات درصد استخراج روی و کادمیم بر حسب pH با استفاده از اولتراسونیک .....	۵۳
شکل ۱۲-۴ تغییرات درصد استخراج کادمیم بر حسب زمان با استفاده از اولتراسونیک .....	۵۴
شکل ۱۳-۴ تغییرات درصد استخراج روی بر حسب زمان با استفاده از اولتراسونیک .....	۵۴
شکل ۱۴-۴ تاثیر تغییرات نسبت Zn/Cd بر درصد استخراج کادمیم با استفاده از اولتراسونیک .....	۵۵
شکل ۱۵-۴ تاثیر تغییرات نسبت Zn/Cd بر درصد استخراج روی با استفاده از اولتراسونیک .....	۵۶
شکل ۱۶-۴ تاثیر تغییرات قدرت اولتراسوند بر استخراج کادمیم .....	۵۷
شکل ۱۷-۴ تاثیر تغییرات قدرت اولتراسوند بر استخراج روی .....	۵۷
شکل ۱۸-۴ تاثیر قدرت اولتراسونیک در جداسازی فازها (الف) قدرت بالا (ب) قدرت پایین .....	۵۸
شکل ۱۹-۴ مقایسه درصد استخراج روی و کادمیم توسط دستگاه اولتراسونیک و همزن مکانیکی با تغییر pH .....	۵۹
شکل ۲۰-۴ مقایسه درصد استخراج روی و کادمیم بر حسب زمان با دو روش استفاده از همزن مکانیکی و همزن اولتراسونیک در pH=۱ .....	۵۹
شکل ۲۱-۴ مقایسه درصد استخراج روی و کادمیم توسط دستگاه اولتراسونیک و همزن مکانیکی با تغییر نسب Zn/Cd در pH=۴ .....	۶۱

## فهرست جدول‌ها

عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۲ استخراج کننده‌های متداول مورد استفاده در فرآیند هیدرومتالورژی [۴].....	۱۴
جدول ۱-۳ مواد استفاده شده در تحقیق.....	۳۴
جدول ۲-۳ آنالیز عناصری نمونه معرف کیک فیلتر سرد.....	۳۵
جدول ۳-۳ آزمایش های ارائه شده توسط نرم افزار طراحی آزمایش برای ۳ عامل.....	۳۸
جدول ۴-۳ آنالیز ماده اولیه با استفاده از جذب اتمی.....	۳۹
جدول ۱-۴ نتایج حاصل از استخراج روی و کادمیم در طراحی آزمایش.....	۴۴
جدول ۲-۴ آنالیز واریانس برای درصد استخراج روی.....	۴۵
جدول ۳-۴ تغییرات Eh و pH حاصل برای سه مرحله استخراج متوالی.....	۴۶
جدول ۴-۴ مقایسه درصد استخراج کادمیم توسط دستگاه اولتراسونیک و همزن مکانیکی با تغییر زمان.....	۶۰
جدول ۵-۴ مقایسه درصد استخراج روی توسط دستگاه اولتراسونیک و همزن مکانیکی با تغییر زمان.....	۶۰
جدول ۶-۴ مقایسه درصد استخراج کادمیم توسط دستگاه اولتراسونیک و همزن مکانیکی با تغییر نسب Zn/Cd.....	۶۱
جدول ۷-۴ مقایسه درصد استخراج روی توسط دستگاه اولتراسونیک و همزن مکانیکی با تغییر نسب Zn/Cd.....	۶۲

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- مقدمه

کادمیم فلزی با عدد اتمی ۴۸ و جرم اتمی ۱۱۲/۴ همراه جیوه به زیر گروه روی در جدول تناوبی عناصر تعلق داشته و ترکیباتش اکثراً با حالت اکسیداسیون ۲+ ظاهر می شود. کادمیم در سال ۱۸۱۷ توسط اشترومیر<sup>۱</sup> کشف شد. بعد از کشف فلز تقریباً یک قرن طول کشید تا خود یا سایر ترکیباتش به مقدار زیاد تولید و مصرف شود [۱].

بر خلاف اینکه کادمیم فلزی سمی است اما از جمله فلزهای مهم مورد استفاده در صنایع آلیاژ سازی، آبکاری، صنایع فلزی، صنایع نظامی و باتری سازی می باشد. محدود بودن و اقتصادی نبودن استفاده از منابع اولیه کادمیم و همچنین مشکلات زیست محیطی در رسیدن به فلز با ارزش کادمیم، تلاش بی وقفه پژوهشگران را برای توسعه روش های اقتصادی تر جهت استحصال این فلز از منابع ثانویه در پی داشته است. از جمله منابع ثانویه تولید کادمیم، باتری های نیکل کادمیم مستعمل شده، گرد و غبار کوره های قوس الکتریکی، سلول های خورشیدی کادمیم-تلوریم و کیک فیلتر حاصل از کارخانجات ذوب روی می باشد [۱, ۲].

به طور کلی مسیرهای تولید کادمیم را می توان به دو دسته، مسیر پیرومتالورژی<sup>۱</sup> و مسیر هیدرومتالورژی<sup>۲</sup> تقسیم بندی کرد [۳].

---

<sup>۱</sup> Stromeyer

روش پیرومتالورژی به دلیل آلودگی بیشتر محیط زیست و پیچیده بودن تجهیزات مورد استفاده ( ستونهای جدا کننده، سیستم خلا، دیرگذاها، سیستم چگالنده ها و ...) در مقایسه با روش های هیدرومتالورژی از اهمیت کمتری برخوردارند.

تقریباً از سال ۱۹۱۵ که تولید الکترولیتی روی در مقیاس صنعتی شروع شد، همزمان و یا کمی بعد از آن تولید کادمیم نیز بدین طریق آغاز شده است. روش های تخلیص تولید کادمیم را نیز می توان به گروه های زیر تقسیم نمود:

روش تولید الکترولیزی<sup>۳</sup>

روش استخراج حلالی<sup>۴</sup> (SX)

روش استخراج تعویض یونی<sup>۵</sup> (IX)

بیش از صد و سی سال از اعلام قانون حاکم بر توزیع گونه های فلزی بین دو فاز غیر قابل امتزاج توسط برتوت<sup>۶</sup> و جانگفلیش<sup>۷</sup> می گذرد. در سال ۱۹۴۰ نیاز به جداسازی و بازیابی فلزات رادیواکتیو سبب معرفی روش استخراج با حلال در مقیاس عملیاتی و بزرگ بود و از این روش در فرآیندهای متالورژی نیز استفاده شد. حجم زیادی از کارهای مداوم صورت گرفته بر روی، معرف ها ( استخراج کننده های متفاوت) و سیستم ها ( مخلوط کننده - ته نشین کننده<sup>۸</sup> و ستونها) منجر به توسعه روش استخراج با حلال به عنوان یک فرآیند اساسی در عملیات هیدرومتالورژی برای احیای تعداد زیادی از فلزات غیر آهنی شد. فرآیند استخراج با حلال که فرآیند استخراج مایع - مایع نیز نامیده می شود، می تواند به سادگی توسط معادله زیر شرح داده شود:



در مرحله اول (مرحله استخراج<sup>۹</sup>) فلز M توسط استخراج کننده E از فاز آبی به فاز آلی منتقل می شود. این فرآیند مستلزم آن است که تعادل به سمت راست منتقل شود. مرحله دوم عکس مرحله اول است به صورتی که فلز از فاز آلی به فاز آبی (مرحله عریان سازی<sup>۱۰</sup>) منتقل می شود. این فرآیند مستلزم آن است که تعادل به سمت چپ منتقل

<sup>1</sup> Pyrometallurgy

<sup>2</sup> Hydrometallurgy

<sup>3</sup> Electrolysis

<sup>4</sup> Solvent extraction

<sup>5</sup> Ion exchange

<sup>6</sup> Berthelot

<sup>7</sup> Jungfleish

<sup>8</sup> Mixer-settler

<sup>9</sup> Extraction stage

<sup>10</sup> Stripping stage

شود. اساساً استخراج با حلال فلزات یک فرآیند ساده بوده که نیاز به تغییر تعادل بین دو فرآیند استخراج و عریان سازی است. با این حال در جریان تلاش برای درک مکانیسم‌های درگیر در استخراج فلز، موقعیت‌هایی که می‌تواند شرایط را سخت و پیچیده کند بستگی به چندین عامل دارد که در میان آنها نوع استخراج کننده و ترکیب فاز آبی مهمترین است. بنابراین تئوری استخراج فلز در داخل یا خارج از محیط آلی شامل شیمی ترکیب‌های فلزی در هر دو محیط آبی و آلی می‌باشد [۴].

هدف از انجام این تحقیق جداسازی کادمیم از روی با استفاده از روش استخراج با حلال و بررسی پتانسیل امواج التراسونیک در بهبود نرخ و قابلیت انتخاب پذیری استخراج فلزات مذکور و مقایسه آن با روش مرسوم استخراج حلال به کمک همزن مکانیکی است. کلیه مطالعات و فعالیت‌های انجام شده در این پایان نامه در پنج فصل گنجانده شده که در زیر به طور خلاصه به مطالب موجود در هر فصل اشاره خواهد شد. فصل اول مقدمه کلی از روند عملی و کاربردی جداسازی کادمیم با استفاده از استخراج حلالی است که هدف از پژوهش نیز ارائه شده است. فصل دوم خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کادمیم، منابع و کاربردهای صنعتی آن را مورد بررسی قرار داده، علاوه بر آن روش-های جداسازی و تئوری‌های مربوط به استخراج حلالی نیز بیان شده است. در ادامه فعالیت‌هایی که تا کنون در ارتباط با بازیابی کادمیم از باطله‌های صنعتی انجام شده، مورد مطالعه قرار گرفته. در فصل سوم به کلیه فعالیت‌های آزمایشگاهی انجام شده اعم از شناسایی نمونه، لیچینگ و استخراج با حلال اشاره شده است. فصل چهارم به تحلیل نتایج بدست آمده از آزمایش‌ها پرداخته است و بالاخره در فصل پنجم نتیجه‌گیری و پیشنهادهایی که می‌تواند در زمینه بازیابی کادمیم موثر باشد ذکر شده است.

## فصل دوم

### کلیات و مبانی نظری موضوع

#### ۲-۱- کادمیم

کادمیم عنصر شیمیایی است که در جدول تناوبی با نشان Cd و عدد اتمی ۴۸ قرار گرفته است. کادمیم عنصری نسبتاً کمیاب، نرم، با رنگ سفید مایل به آبی است که با چاقو به راحتی بریده می شود و فلز انتقالی سمی است. این عنصر در گروه ۱۲ جدول تناوبی بین روی و جیوه قرار دارد و همانند جیوه درجه ذوب پایینی دارد. این عنصر از بسیاری جهات شبیه روی است، اما کادمیم ترکیبات پیچیده بیشتری بوجود می آورد. این فلز دو ظرفیتی است و معمولی ترین حالت اکسیداسیون آن ۲+ می باشد، گرچه نمونه های کمیابی از ۱+ نیز می توان پیدا کرد [۵, ۱].

این عنصر در سال ۱۸۱۷ توسط دو دانشمند آلمانی به نام های اشترومیر<sup>۱</sup> و هرمان آدر ناخالصی کرومات روی یافت شد. بر خلاف دیگر فلزات کادمیم در برابر زنگ زدگی مقاوم بوده در نتیجه به عنوان یک لایه محافظ بر روی دیگر فلزات استفاده می شود. قابل حل در آب نبوده و قابل اشتعال نیست. هنگامی که در هوا گرم شود به شکل یک دوده قهوه ای رنگ CdO در می آید. عناصر دیگری که به راحتی با کادمیم فلزی بر اثر حرارت واکنش می دهند شامل هالوژن ها، فسفرها، سلنیم و تلوریوم می باشند. این فلز با محلول های آبی هیدروکسید قلیایی واکنش نمی دهد. کادمیم به آرامی توسط هیدروکلریک اسید یا سولفوریک اسید رقیق و گرم با تغییر شکل هیدروژن مورد واکنش قرار می -

---

<sup>۱</sup>stromeyer

<sup>۲</sup>herman

گیرد اما توسط نیتریک اسید داغ به سرعت توسط اکسیدهای مختلف نیتروژن ( $\text{NO}_x$ ) به یون کادمیم اکسید تبدیل می شود. پوشش عنصر کادمیم همچنین دارای ضریب اصطکاک پایین، هدایت الکتریکی خوب و دارای حجم پایینی از تولید خوردگی می باشد. ترکیبات کادمیم با مشخصات فنی و تجاری مهم عبارتند از، اکسید، سولفید، سولفید، کلرید، سولفات، نترات و هیدروکسید. تنها ترکیب سولفید که به طور طبیعی بوجود می آید کادمیم سولفید ( $\text{CdS}$ ) است که همراه با سنگ های معدنی سولفید روی، سولفید سرب و سولفید مس در معادن می باشد [۵, ۱].

#### ۲-۱-۱- کاربردها

به علت خواص منحصر به فرد فیزیکی، مکانیکی، و الکتروشیمیایی کادمیم و بعضی از ترکیبات آن ( به طور عمده سولفید کادمیم و اکسید/ هیدروکسید کادمیم) امروزه در نگدانه ها، پوشش ها، تثبیت کننده ها، آلیاژهای خالص و ترکیبات الکترونیکی مورد استفاده قرار می گیرد. اما اغلب (حدود ۸۵٪ در سال ۲۰۱۰) در باتری های قابل شارژ نیکل-کادمیم مورد استفاده قرار می گیرد. حدود ۶۰٪ از کادمیم یافت شده در آبکاری الکتریکی به کار می رود. انواع بسیاری از لحیم ها حاوی این فلز هستند. ترکیبات حاوی کادمیم در مواد درخشان تلویزیون های سیاه و سفید و نیز در مواد درخشان آبی و سبز در لامپ تصویر تلویزیون های رنگی به کار می روند. در بعضی از نیمه رساناها همانند سولفید کادمیم، سولفید کادمیم و تلورید کادمیم به عنوان حسگر نوری یا سلول های خورشیدی استفاده می شود. در تولید پلی وینیل کلراید (PVC) به عنوان یک تثبیت کننده عمل می کند. در بیولوژی به عنوان کانال های وابسته به ولتاژ کلسیم از شارژ یونی کلسیم استفاده می شود. از ایزوتوپهای ساخته شده کادمیم می توان به  $\text{Cd } 109$  اشاره کرد که نیمه عمر ۴۶۲/۶ روز دارد و در میله های کنترلی موجود در تاسیسات راکتورها به عنوان مانعی برای کنترل نوترونها در شکاف هسته ای مورد استفاده قرار می گیرد. پوشش چرخ اتومبیل ها حاوی ۲۰-۹۰ ppm کادمیم به صورت ناخالصی به همراه اکسید روی به کار رفته به عنوان یک عامل افزایش سرعت می باشد. صخره های فسفات دارای ۱۰۰ ppm کادمیم هستند و کودهای فسفات یک منبع ورودی کادمیم به محیط زیست می باشند [۵, ۶].

#### ۲-۱-۲- منابع کادمیم

مواد معدنی کادمیم به تنهایی در طبیعت یافت نمی شود. فراوانی کادمیم در پوسته زمین حدود ۰/۲ ppm می باشد. سولفید کادمیم که مهمترین ماده معدنی کادمیم می باشد در هر مکانی یافت نمی شود و تقریباً همیشه همراه با سولفید روی می باشد. امروزه بیشترین مقدار کادمیم به عنوان یک محصول جانبی از استخراج، خالص سازی و تصفیه فلزات غیر آهنی روی، مس و سرب تولید می شود. کادمیم را همچنین می توان از بازیافت باتری های نیکل کادمیم مستعمل شده تولید کرد که بیشترین مقدار کادمیم ثانویه بازیافتی را در حال حاضر در بین منابع ثانویه دارا می باشد. یکی



دیگر از منابع مهم برای تولید کادمیم ثانویه گرد و غبار کوره های قوس الکتریکی (EAF)<sup>۱</sup> می باشد که در طی فرایند بازیابی فولاد گالوانیزه که در آن انواع مختلف قراضه ها در کوره استفاده می شود، تولید می گردد. سل های خورشیدی کادمیم- تلوریم اتصالات الکتریکی اکسید کادمیم-نقره منابع ثانویه اقتصادی برای استخراج این فلز می باشند [۲، ۱].

### ۲-۱-۳- اهمیت بازیابی کادمیم

کادمیم از معدود عناصری است که هیچگونه نقش ساختاری در بدن انسان ندارد. این عنصر و محلول ترکیبات آن حتی به میزان بسیار کم سمی هستند و در اندام ها و محیط زیست ذخیره می شوند. استنشاق گرد کادمیم به سرعت در دستگاه تنفسی و کلیه ها ایجاد مشکلاتی می کند که می توانند کشنده باشند. خوردن هر مقدار قابل ملاحظه ای از کادمیم موجب مسمومیت سریع کبد و کلیه ها می گردد. ترکیباتی که محتوی کادمیم هستند نیز باعث مسمومیت می شوند. به همین علت بازیابی کادمیم از مواد باطله برای محافظت از محیط زیست و رسیدن به فلزات با ارزش ضروری می باشد. از طرف دیگر کادمیم عنصری استراتژیکی باشد که در صنایع انرژی هسته ای و همچنین در ساخت باتری های نیکل-کادمیم به کار می رود. بنابراین فرایند استخراج کادمیم از باطله ها و پسابهای صنعتی از دیدگاه اقتصادی و زیست محیطی جالب به نظر می رسد [۷-۹].

### ۲-۲- روش های بازیابی فلز کادمیم

فلز شناسی استخراجی<sup>۲</sup> حرفه و دانش استخراج فلزات از سنگ های معدن با روش های شیمیایی می باشد. فلز شناسی استخراجی به سه قسمت هیدرومتالورژی، پیرومتالورژی و الکترو متالورژی تقسیم می شوند. هیدرومتالورژی تکنولوژی استخراج فلزات از سنگ معدن با روش آبی، پیرومتالورژی با روش های حرارتی و الکترومتالورژی با روش های الکتریکی می باشد [۳].

### ۲-۲-۱- استخراج به روش پیرومتالورژی

فرآیندهای استخراج پیرومتالورژی شامل مسیرهای مهمتر و سنتی تولید فلزات از ذخایر معدنی می باشد. به واسطه دماهای بالا مورد استفاده در این فرایند، لازم است عیار بالای سنگ معدن در دسترس باشد. همچنانکه عیار سنگ معدن کاهش می یابد نسبت بیشتری از مواد باطله در فرایند درگیر می شود. این ها هزینه های بهره برداری و خرد کردن را افزایش می دهند [۱۰]. بنابراین عیار سنگ معدن تا جایی کم می شود که استخراج به روش پیرو متالورژی غیر اقتصادی می شود. روش متداول در استخراج فلزات، متالورژی حرارتی است ولی این روش به علل مختلف از

<sup>۱</sup> Electric arc furnace

<sup>۲</sup>Extraction Metallurgy

جمله مصرف انرژی زیاد و ایجاد آلودگی محیط زیست، امروزه در تنگنا قرار گرفته و قوانین زیست محیطی کاربرد آن را محدود و مشکل تر کرده است. بدین ترتیب هیدرومتالورژی که کم و بیش سازگاری بیشتری با مشکلات جوامع بشری دارد مورد توجه قرار گرفته است [۳].

### ۲-۲-۲- استخراج به روش الکترومتالورژی

الکترومتالورژی کاربرد روشهای الکتروشیمیایی در استخراج فلزات می باشد. بسیاری از فلزات را می توان از احیا کاتدی در یک سلول الکترولیز بازیابی کرد. مزیت عمده این روش بدست آوردن فلز بصورت متراکم می باشد. در این روش املاح فلزی در فاز آبی یونیزه شده و به کاتیون و آنیون تقسیم می شوند و هنگامی که یک جریان مستقیم از این فازمیع عبور کند، یون های فلزی (کاتیون ها) به طرف کاتد و آنیون ها به طرف آند حرکت می کنند و بدین ترتیب یک واکنش الکتروشیمیایی در سطح هر یک از الکترودها به وقوع می پیوندد.

### ۲-۲-۳- استخراج به روش هیدرومتالورژی

استخراج به روش هیدرومتالورژی، استخراج و تولید فلزات از ذخایر غیر قابل تجدیدی می باشد که واکنش مورد استفاده در ارتباط با یک واسطه آبی می باشد [۱۰]. کاربرد روش و تکنولوژی های جدید مانند حلال های انتخابی، تعویض یونی، حل کردن بیولوژیکی، رسوب دادن و بازیابی فلز از محلول توسط گازها بخصوص هیدروژن تحت فشار و بالاخره الکترولیز باعث رونق بیشتر این روش گردیده است.

### ۲-۳- مراحل هیدرومتالورژی

عملیات هیدرومتالورژی را می توان به سه مرحله اصلی تقسیم کرد که عبارتند از:

حل کردن<sup>۱</sup>

تصفیه و تغلیظ محلول<sup>۲</sup>

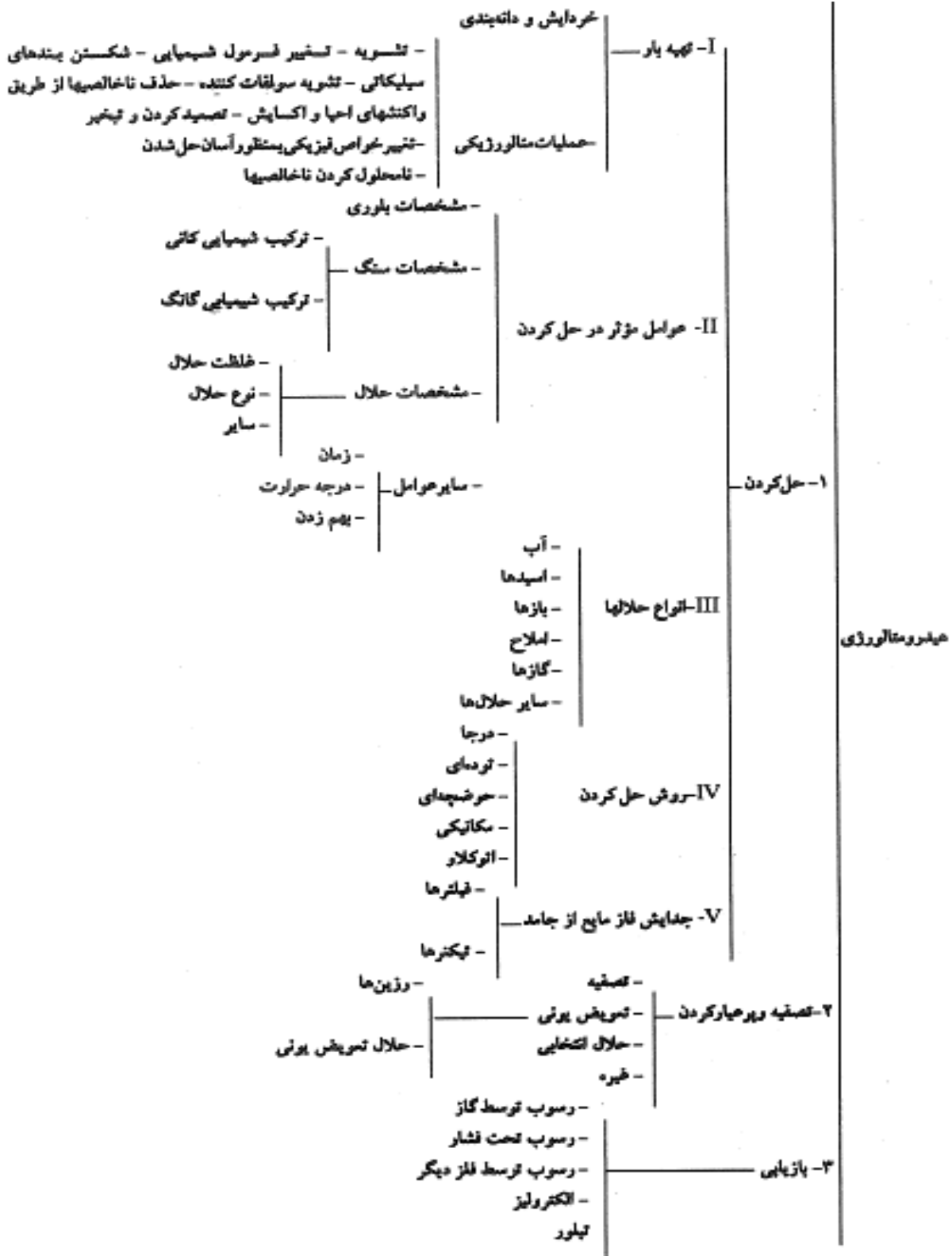
بازیابی فلز از محلول<sup>۳</sup>

هر یک از این مراحل خود به چند قسمت فرعی تقسیم می شوند. نمودار ارائه شده در شکل (۲-۱) مراحل هیدرومتالورژی و قسمت های فرعی آن را به صورت کلی نشان می دهد.

<sup>۱</sup> Leaching

<sup>۲</sup> Solution concentration and purification

<sup>۳</sup> Metal recovery



شکل ۱-۲ مراحل مختلف هیدرومتالورژی [۳]

## ۲-۴- لیچینگ

لیچینگ عبارت از انحلال انتخابی یک یا چند جزء با ارزش کانی در یک حلال مناسب می‌باشد. در هیدرومتالورژی از این روش برای حل کردن فلز یا ترکیب مورد نظر از یک سنگ معدنی خام یا فرآوری شده استفاده می‌شود [۱۱]. به طور کلی حل کردن شامل مراحل مختلفی است که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. از لحاظ اقتصادی، شرایط حل سازی باید به گونه‌ای باشد که فلز مورد نظر به سرعت حل شود. در چنین شرایطی عواملی نظیر غلظت محلول، دما و میزان همزدن جزء متغیرهای کنترل کننده اصلی بوده و در سرعت حل سازی موثر هستند. از طرفی سنگ معدن را باید به اندازه کافی خرد کرد که میزان سطح تماس آن با حلال به اندازه کافی بزرگ باشد. برای حل کردن سنگ معدن از حلال‌هایی نظیر اسیدها، بازها و محلول‌های حاوی نمک‌ها استفاده می‌شود. حلال مورد نظر باید دارای ویژگی‌هایی نظیر ارزان قیمت بودن، قابلیت انحلال انتخابی، سهولت کاربرد و قابلیت بازیافت باشد. با توجه به این ویژگی‌ها، اسید سولفوریک بهترین گزینه است و تنها عیب عمده آن نداشتن قابلیت حل کردن انتخابی است. روش‌های حل کردن و انتخاب نوع آن بستگی به عیار فلز مورد نظر در سنگ معدنی یا باطله معدنی و ارزش آن دارد [۱۲-۱۴].

محلول خروجی از سیستم حل کردن حاوی ذرات جامدی است که فلز محتوی خود را به حلال منتقل کرده اند و برای استفاده از محلول باید این ذرات جامد همراه جدا شوند. جدایش فاز جامد از مایع بخصوص در مواقعی که ذرات دارای ابعاد کوچک باشند و یا آنکه قسمتی از فاز جامد در مجاورت حلال به صورت ژل (مثل اثر سود بر سیلیس) و یا به صورت معلق درآمده باشند (مثل وجود مواد رسی در سنگ معدن) مشکل و پرهزینه می‌باشد و نیاز به انرژی زیادی دارد. از جمله روش‌هایی که می‌توان برای رفع این مشکلات به کاربرد استفاده از کربن فعال، رزینها یا حلال‌های آلی است که این سه روش گرانها بوده و تلفات آنها می‌تواند روش را از اقتصادی بودن خارج سازد. برای جداسازی دو فاز از یکدیگر بیشتر از دو روش ته نشین کردن و فیلتر کردن استفاده می‌شود.

- روش ته نشین کردن: این روش در مواقعی به کار برده می‌شود که ذرات درشت و دارای اختلاف وزن مخصوص زیاد با فاز مایع باشند. در مورد ذرات ریز این روش کارایی زیادی نخواهد داشت و بعلاوه با ذرات ته نشین شده مقداری حلال در لابلای آن باقی مانده و تلفات حلال را افزایش می‌دهد. در صنعت برای جداسازی فاز مایع از جامد ابتدا با ته نشین کردن قسمت عمده فاز مایع را جدا و سپس با فیلتر کردن بقیه آن را بازیابی می‌کنند.
- فیلتر کردن: ته نشین کردن ذرات برای جدایش فاز مایع از جامد کافی نبوده و پالپ خروجی حاوی مقدار قابل ملاحظه‌ای از حلال و فلز مورد استخراج را در بی ذرات خود دارد. برای بازیابی این حلال ناگزیر از