

مروری کوتاه بر منابع، کاربردها و روش‌های استحصال کادمیم

مریم رنجبر

پژوهشکده صنایع شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

پست الکترونیکی: ma_randjbar@yahoo.com

چکیده

فلز کادمیم اولین بار در سال ۱۸۱۷ از معادن روی، توسط دانشمند آلمانی به نام استرودمیرکشف شد. مقدار این فلز در پوسته زمین ۰/۸ تا ۰/۵ ppm است. به طور کلی تولید کادمیم یا از معادن (کادمیم اولیه) و یا از بازیافت کادمیم مستعمل در صنایع مختلف باتری، آلیاژ و گرد و غبار تولید شده در طی عملیات کوره‌های قوس الکتریک در کارخانجات استیل (کادمیم ثانویه) انجام می‌گیرد. از آنجایی که وجود این فلز برای موجودات زنده بسیار سمی و زیان‌آور است و ضایعات آن به شدت آلوده‌کننده محیط زیست می‌باشد، و از طرفی صنایع مصرف‌کننده کادمیم رو به رشد می‌باشند، بازیافت آن ضروری به نظر می‌رسد. در این کار تحقیقاتی، منابع و ذخایر کادمیم، تولید و مصرف آن در جهان و کاربردهای آن در صنایع مختلف باتری، رنگدانه، آبکاری، پلاستیک‌ها و مواد سنتزی و آلیاژها مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین روش‌های مختلف استحصال کادمیم شامل پس‌مانده‌های کارخانجات هیدرومتالورژیکی تولید روی، استفاده از گرد و غبارت حاوی کادمیم، استفاده از میکروارگانیزم‌ها و روش‌های استخراج با عمل لیچینگ و استخراج با حلال مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. در نهایت، روش استخراج با حلال برای جداسازی انتخابی نیکل، کادمیم، و روی به عنوان بهترین روش استحصال کادمیم پیشنهاد شده است.

کلمات کلیدی: کادمیم، لیچینگ، استخراج با حلال، استحصال

مقدمه

است که در صنایع تکنولوژی بالا^۱ مانند ساخت میله‌های کنترل در راکتورهای هسته‌ای بسیار اهمیت دارد. کادمیم حاصل از معادن کادمیم به علت محدود بودن تعداد آنها در دنیا از اهمیت صنعتی برخوردار نیستند؛ لذا این فلز عمدتاً به عنوان محصول فرعی در فرایند تولید فلزاتی مثل مس، روی و سرب به دست می‌آید. بنابراین توسعه روش‌های مؤثر برای جداسازی کادمیم از فلزاتی که همراه آن است

علی‌رغم اینکه کادمیم، آلیاژها و ترکیب‌های حاصل از آن بسیار سمی و شدیداً آلوده‌کننده محیط زیست می‌باشند؛ ولی کاربردهای وسیع آن در صنایع شیمیایی، الکترونیک و صنایع دیگر سبب شده است که توجه بسیاری از دانشمندان به یافتن روش‌های مناسب برای تولید و بازیافت این مواد جلب شود. درجه خلوص این فلز از پارامترهای مهمی

1. High-technology

شده است. ولی هیچ یک از این نمونه‌های معدنی کادمیم، اهمیت صنعتی ندارد؛ چرا که مقادیر بسیار کمی از آن در دنیا شناسایی شده است. تنها منبع و ذخیره قابل توجه کادمیم، کانسارهای روی هستند که در آنها محدوده غلظت کادمیم بیش از ۰/۵ تا ۰/۸ درصد با عیار متوسط ۰/۲ درصد می‌باشد. این کانسارها دارای اهمیت اقتصادی برای بازیابی کادمیم است. کانسارهای سرب و مس نیز دارای مقادیر کمی کادمیم‌اند که در حین فرآیند تولید سرب و مس، گرد و غبارات نسبتاً غنی کادمیم را تولید می‌کنند به کادمیم حاصل از این معادن، «کادمیم اولیه»^۹ گفته می‌شود.

کادمیم ثانویه^{۱۰} منبع و ذخیره مهمی برای کادمیم بشمار نمی‌رود. تولید این نوع کادمیم فقط از باتری‌های نیکل - کادمیم [۲]، تعدادی از آلیاژها نظیر کادمیم-تلوریم، سل‌های خورشیدی و اکسید کادمیم نقره [۳ و ۴] و گرد و غبار تولید شده در طی عملیات کوره‌های قوس الکتریک در کارخانجات استیل می‌تواند عملی باشد [۵] و در سایر موارد غیر عملی و پر هزینه خواهد بود. در مجموع منابع کل کادمیم دنیا در سال ۱۹۹۵ بالغ بر ۵۴۰ هزار تن تخمین زده می‌شود. بزرگترین منابع موجود کادمیم در ایالات متحده و کانادا واقع شده است. کانسارهای روی در ایران بیشتر به صورت کربناته و اکسیدی (معدن انگوران) و یا سولفیدی (معدن یاپا) یافت شده‌اند. این کانی‌ها قبل از حمل به کارخانجات تولید سرب و روی می‌بایست تفکیک و تغلیظ شوند، به این عملیات کنسانتره‌سازی می‌گویند. کادمیم همراه روی تغلیظ می‌شود. جدول (۱) ترکیب درصد مقداری از عناصر را در کنسانتره‌های اکسیدی و سولفیدی روی در ایران نشان می‌دهد. میزان ذخائر سنگ معدن روی در ایران در سال ۱۳۷۵-۱۳۷۴ بالغ بر ۸۰ میلیون تن با عیار متوسط ۱۰ درصد تخمین زده شده است که بخش اعظمی از آن احتمالاً بصورت کنسانتره صادر شده است. میزان تولید فلز روی در کشور در حال حاضر بیش از ۶۵ هزار تن در سال می‌باشد و در حدود ۳۵ هزار تن در سال نیز طرح‌های در دست اجرا در کشور وجود دارد. با در نظر گرفتن اینکه به طور متوسط از هر ۱۴۰ تن تولید فلز روی یک تن کادمیوم بدست می‌آید، پتانسیل تولید کادمیوم در کشور در آینده بیش از ۷۰۰ تن در سال برآورد می‌گردد.

9. Primary cademium
10. Secondary

ضروری به نظر می‌رسد. استخراج مایع-مایع به طور گسترده‌ای برای استخراج و جداسازی کادمیم به کار رفته است. در طی دو دهه اخیر معرف‌های اورگانو فسفر برای جداسازی یون‌های فلزی از یکدیگر بیش از سایر معرف‌ها استفاده شده است.

در این مقاله، به طور خلاصه منابع و ذخایر کادمیم، تولید و مصرف کادمیم در جهان، کاربردهای کادمیم در رنگ، باتری، پلاستیک‌ها و مواد سنتزی، آبکاری، آلیاژ و مصارف دیگر، معرفی می‌شود. همچنین روش‌های مختلف استحصال کادمیم شامل استفاده از پس‌مانده‌های کارخانجات هیدرومتالورژیکی تولید روی، استفاده از گرد و غبارات حاوی کادمیم، جداسازی و بازیافت کادمیم از محلول‌های رقیق آبکی به روش میکروبی، روش‌های استخراج غیر حلالی^۱ و روش‌های استخراج با حلال مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

۱- منابع و ذخایر کادمیم

استرودمیر^۲ دانشمند آلمانی از تجزیه کامل کربنات روی فلز جدید را کشف کرد، که بسیار شبیه روی به نظر می‌آید ولی به وسیله سولفید هیدروژن به آسانی می‌توانست آنرا جدا کند که نامش را کادمیم نامید، سال کشف کادمیم را ۱۸۱۷ اعلام کردند. کادمیا^۳ به زبان یونانی به معنای «سنگ معدن روی» است و احتمالاً این کلمه از نام محقق به نام کادمیوس^۴ از اهالی فنیقیه که گفته می‌شود اولین کسی است که صخره روی را کشف کرده است، مأخوذ شده است. میزان کل کادمیم در پوسته زمین حدود ۰/۰۸ تا ۰/۵ ppm است. این مقدار که پراکندگی بسیار زیادی نیز دارد. بالاترین میزان کادمیم در خاک در حدود 1ppm گزارش شده است [۱]. آشناترین گونه معدن کادمیم، گرینوکیت^۵ یا سولفید کادمیم (میزان کادمیم ۷۷/۶ درصد) است. نمونه دیگر معدنی آن کربنات کادمیم که به نام اتاویت^۶ که مأخوذ از نام محل کشف آن در آفریقای جنوبی به نام اتاوی^۷ است. اکسید کادمیم خالص نیز در ساردینیا^۸ همراه با کانی‌های روی یافت

1. Non Solvent Extraction Methods
2. Strodmeier
3. Cadmea
4. Cadmus
5. Greenockite
6. Otavite
7. Otavi
8. Sardinia Cademium

جدول ۱- تجزیه کنسانتره‌های روی کشور [۶]

عنصر (علامت شیمیایی)	درصد ترکیب در کنسانتره اکسیدی معدن انگوران ۱	در صد ترکیب در کنسانتره سولفیدی معدن باما
روی (Zn)	٪۵۴	٪۵۲/۲
سرب (pb)	٪۴/۹	٪۳/۵۴
مس (Cu)	٪۰/۰۲	٪۰/۰۹
کادمیوم (Cd)	٪۰/۳۸	٪۰/۰۷
آهن (Fe)	٪۲/۴	٪۲/۶
نیکل (Ni)	٪۰/۱۴	٪۰/۰۱
کوبالت (Co)	٪۰/۰۷	-
گوگرد (S)	٪۰/۳۵	٪۲۶/۱
نقره (Ag)	۵۰ g/ton	۹۲ ppm
آرسنیک (As)	٪۰/۷	٪۰/۰۲

۲- تولید و مصرف کادمیم در جهان

بطور کلی فلز کادمیم و ترکیب‌های آن از نظر محیط زیست بسیار آلوده‌کننده‌اند و علیرغم سمیت آن، کاربردهای بسیار زیادی در صنایع مختلف نظیر آبکاری رنگدانه، سرامیک، پلاستیک و مواد سنتزی دارد. توسعه کاربرد کادمیم در صنعت موجب شده است که تولید مستقیم این فلز در دنیا افزایش یابد [۳ و ۷]. به جهت آنکه کادمیوم به عنوان یک محصول جانبی صنایع تولید روی قابل تهیه می‌باشد؛ لذا تعدادی از تولیدکنندگان روی، تولیدکنندگان کادمیم نیز می‌باشند. در سال‌های ۱۹۸۸ تولید جهانی این فلز به مقدار ماکزیمم ۲۱/۹ هزار تن در سال میلادی رسید که پس از آن با یک رشد منفی ۲/۴٪ در سال ۱۹۹۵ میلادی به میزان ۱۸/۵ هزار تن کاهش پیدا کرد. بزرگترین تولیدکننده کادمیم جهان ژاپن می‌باشد که حدود ۱۵٪ سهم تولید جهانی را به خود اختصاص داده است و در رده بعدی کانادا با ۱۲٪ سهم تولید جهانی قرار دارد. مصرف جهانی کادمیم طی دهه گذشته بین ۱۷ تا ۲۰ هزار تن در نوسان بوده است [۸].

مصرف کادمیم در سال ۲۰۰۳ حدود ۱٪ در مقایسه با سال ۲۰۰۲ رشد داشته است و آن به دلیل ساخت باتری‌های قابل شارژ نیکل-کادمیم است. کشور چین بعد از ژاپن بزرگترین مصرف‌کننده کادمیم در جهان است [۴].

۳- کاربردهای کادمیم

الف) باتری‌ها

در این کاربرد به صورت اکسید یا هیدروکسید (بعنوان الکترود منفی در باتری) استفاده می‌شود. بیشترین استفاده کادمیم در این بخش، مربوط به باتری‌های نیکل - کادمیم است. همچنین از کادمیم در باتری‌های نقره - کادمیم و جیوه - کادمیم نیز استفاده می‌شود. باتری‌های کادمیمی دارای هزینه عملیاتی نسبتاً کم، سرعت تخلیه پایین، جریان دریافتی بالا با افت ولتاژ پائین است. البته دانسیته انرژی آنها از باتری‌های نیکل هیدرید فلز و باتری‌های یونی لیتیومی پایین‌تر است و قابل شارژ مجدد هستند و طول عمر طولانی‌تری دارند.

ب) رنگدانه

رنگدانه کادمیومی، گستره متنوعی از رنگ‌های زرد تا قرمز را در برمی‌گیرند. رنگدانه‌های کادمیومی عمدتاً از سولفیدهای کادمیوم تشکیل شده‌اند؛ ولی امکان دارد که این سولفید با ترکیبات دیگری نظیر سولفیدهای روی و یا سلنید کادمیم نیز همراه باشد. همچنین با افزودن سولفید باریوم به رنگدانه‌های کادمیومی - لیتیون‌های کادمیم تولید می‌شود. رنگدانه‌های کادمیومی پایداری و مقاومت جذب در برابر حرارت داشته و قدرت رنگ و پوشش مناسبی دارند. بیش از ۸۰٪ رنگدانه‌های کادمیومی در آمریکا به مصرف پلاستیک‌ها می‌رسد. بازار

بزرگ دیگر در این بخش مداد رنگی، سرامیک و رنگ و پوشش است. البته نگرانی‌های زیست محیطی و قیمت بالای رنگدانه کادمیم مصرف آنها را تحت الشعاع قرار داده است.

ج) آبکاری

پوشش‌های کادمیومی دارای اثر ضد خوردگی در برابر قلیاها، آب نمک و شرایط اتمسفریک‌اند. به سهولت بر روی سطوح فلزی به صورت یکنواخت نشسته و یک پوشش با طول عمر زیاد را ایجاد می‌کنند. بعلاوه، کادمیم چکش خواری بالایی دارد و قابلیت لحیم کاری نیز دارد. پوشش‌های کادمیومی نیز ضریب اصطکاک پائینی داشته و مقاومت تماس الکتریک آنها نیز پایین است. کادمیم می‌تواند به شیوه الکتریکی (آبکاری)، مکانیکی و یا نشست بخار بر روی سطوحی از جنس آهن، استیل، آلومینیوم و فلزات غیرآهنی پوشش داده شود.

د) پلاستیک‌ها و مواد سنتزی

ترکیبات کادمیم بعنوان پایدارکننده‌ها در تولید پلاستیک به کار می‌روند. پلی وینیل کلراید سبک بزرگترین بازار مصرف پایدارکننده‌های کادمیمی می‌باشد که در آنها کادمیم به صورت یک نمک اسید آلی با ترکیب شدن با دیگر صابون‌های فلزی نظیر کربوکسیلات باریم استفاده می‌شود. این نوع پایدارکننده از افت کیفیت^۱ در حین فرآیند جلوگیری کرده و کلرزدایی ناشی از قرار گرفتن در معرض نور ماوراء بنفش را کند می‌کنند. البته به دلیل بدگمانی به ترکیبات کادمیم از نظر مسائل زیست محیطی، استفاده از این نوع پایدارکننده‌ها در برخی محصولات پلاستیکی شامل اسباب‌بازی‌ها و بسته‌بندی مواد غذایی ممنوع شده است.

ه) آلیاژها و مصارف دیگر

کادمیم در آلیاژهای با نقطه ذوب پائین و آلیاژهای برنجی با فلزات دیگری نظیر قلع، بیسموت و سرب استفاده می‌شود. آلیاژهای دارای کادمیم در یاتاقان، لحیم‌ها، سخت‌کننده مس در ابزارهای آشکارکننده آتش، قطعات ماشین‌های با سرعت بالا، اجزاء اتومبیل و میله‌های کنترل راکتورهای هسته‌ای استفاده می‌شود. ترکیباتی نظیر کادمیم سولفید به همراه فسفر، در تلویزیون و لامپ‌های فلوئورسنت استفاده می‌شود و دی‌آلکیل‌های کادمیم و نمک‌های معدنی به عنوان کاتالیزور برای واکنش‌هایی نظیر هیدروژن‌گیری، اکسیداسیون احیاء و

1. degradation

پلیریزاسیون استفاده می‌شوند. سولفید کادمیم و دیگر ترکیبات معدنی کادمیم به عنوان نیمه‌هادی در سل‌های فوتولتائیک به مصرف می‌رسد. استفاده از سولفید کادمیم و تلورید کادمیم در سل‌های فوتولتائیک خورشیدی از پتانسیل رشد مناسبی برخوردار است. همچنین کادمیم بل درجه خلوص بالا در ساخت راکتورهای هسته‌ای و کاربردهای با تکنولوژی بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹ و ۱۰].

۴- روش‌های استحصال کادمیم

در حالی که کانی‌های سرب و مس از منابع کادمیم بشمار می‌روند، هم‌اکنون در صنعت فرآوری کادمیم بیشتر از کانی‌های روی، کنسانتره‌ها، سنگ معدن روی که عمدتاً از نوع اسفالوین‌اند، در ایران معادن اکسیدی و کربناته روی فراوانی بسیاری دارند که برشته^۳ و یا کلسینه می‌شوند تا روی موجود به صورت اکسیدی تبدیل شود. کنسانتره کلسینه شده در دو فرایند متفاوت جهت تولید روی به کار می‌رود. در فرایند اول که روش پیرومتالورژی نامیده می‌شود، ابتدا کنسانتره می‌بایست تف جوش^۴ شود. در طی عملیات تف جوشی کادمیم موجود به صورت بخار در آمده و همراه با سایر ناخالصی‌ها به صورت گرد و غبار در محفظه جمع‌آوری برای عملیات بعدی انباشته می‌شود. در فرآیند دوم که روی به صورت الکترولیز تولید می‌شود کنسانتره کلسینه شده به واحدهای هیدرومتالورژی هدایت می‌شود تا در آنجا الکترولیت تصفیه شده‌ای از سولفات روی به دست آید. مراحل تصفیه در این واحدها به دو تا سه بخش تقسیم می‌شود که در یکی از این مراحل کادمیم به صورت کیک یا پس ماند^۵ جدا می‌شود. این مواد اولیه به سمت واحدهای تولید کادمیم که عمدتاً در کنار واحدهای تولید روی، قرار گرفته‌اند هدایت شده، در اسید لیچ شده و در مراحل مختلف تصفیه می‌شوند. در آخرین مرحله تصفیه، کادمیم بصورت اسفنج جدا می‌شود. از این به بعد، سه روش مختلف برای تخلیص این کادمیم اسفنجی در دنیا وجود دارد. در روش اول، کادمیم اسفنجی با مقداری سود جامد مخلوط شده و ذوب قلیایی می‌شود تا ناخالصی‌ها به صورت سرباره خارج شده کادمیم خالص بازیافت شود. در روش دوم؛ کادمیم اسفنجی در یک ستون تقطیر خلاء تقطیر شده و به صورت خالص بازیابی می‌شود و در روش سوم کادمیم اسفنجی پس از

2. ZnS
3. roasting
4. sinter
5. Cadmium cake or residue

محلولی از الکترولیت مستعمل^۳ واحد روی قرار دارد. شرایط انحلال فیلتر کیک سرد با لیچینگ باید به گونه‌ای انتخابی باشد، که حداکثر انحلال Cd (معمولاً معادل حداکثر مقدار انحلال روی است) به همراه حداقل انحلال ناخالصی‌ها (خصوصاً مس) حاصل شود. در مرحله تصفیه، محلول لیچینگ ابتدا مس توسط یک واکنش سمانتاسیون به وسیله مقادیر کمی پودر روی رسوب وارد می‌شود. پس از فیلتر کردن کیک مس، کادمیم نیز توسط پودر روی در pH برابر ۵/۲، سیمانته می‌شود. در این رسوب معمولاً مقدار کادمیم حدود ۸۰٪ و مقدار روی حدود ۵٪ می‌باشد. در مرحله بعد از رسوب، کادمیم اسفنجی می‌تواند تحت عمل دلخواه اکسیداسیون با بخار قرار گیرد و سپس به مرحله انحلال مجدد فرستاده شود. کیک حاصله سپس در دمای ۴۵ تا ۸۲ درجه سانتیگراد در الکترولیت مستعمل کادمیم و اسید سولفوریک جبرانی برای تولید محلول با غلظت ۲۰۰ گرم کادمیم بر لیتر، حل می‌شود. با مخلوط کردن این محلول با محلول الکترولیت مستعمل کادمیم، محلول خوراک الکترولیز حاصل می‌شود.

عملیات الکترولیز در دمای ۲۱ تا ۲۵ درجه در سلول‌هایی که آند آن را آلیاژ سرب - نقره و کاتد آن را آلومینیم تشکیل می‌دهد تحت دانسیته جریان ۲۶ تا ۲۴۰ A/m² و ولتاژ ۲/۵ تا ۳/۸ ولت انجام می‌پذیرد. Cd که به سطح Al نشست است، بسته به نوع دانسیته جریان انتخاب شده، پس از ۶ تا ۲۴ ساعت برداشته می‌شود. سپس در صورت نیاز، شستشو داده شده و خشک می‌شود و در دمای ۳۸۰ تا ۴۰۰ درجه با افزودن مقداری هیدروکسید سدیم بعنوان عاملی برای حذف روی و یا آرسنیک موجود در ورق‌ها، ذوب می‌شود و در نهایت به صورت ورقه، گلوله یا میله‌ای یا پودری به بازار عرضه می‌شود [۱۷-۱۹].

۴-۲- استفاده از گرد و غبارات حاوی کادمیم

در طی عملیات استخراج روی توسط روش‌های پیرومتالورژی، سنگ معدن کلسینه شده در یک کوره تف جوش با مقادیری از کک، محصول متراکم و بدون سولفور را تولید می‌کنند. در نتیجه، عملیات تفجوشی مقادیر قابل توجهی از عناصر فرار نظیر Cd و Pb تبخیر می‌شوند و در یک محفظه^۴ جمع‌آوری می‌شوند [۲۰].

انحلال در اسید سولفوریک، تحت عملیات الکترولیز قرار می‌گیرد تا محصول خالصی بدست آید. روش اخیر، متداول‌ترین روش تولید کادمیم از نظر اقتصادی و خصوصاً مسائل زیست محیطی است؛ لذا در ادامه به روش‌های تولید کادمیم با توجه به نوع فرآیند به کار گرفته شده برای تولید روی می‌پردازیم.

۴-۱- استفاده از پس‌مانده‌های کارخانجات هیدرومتالورژیکی

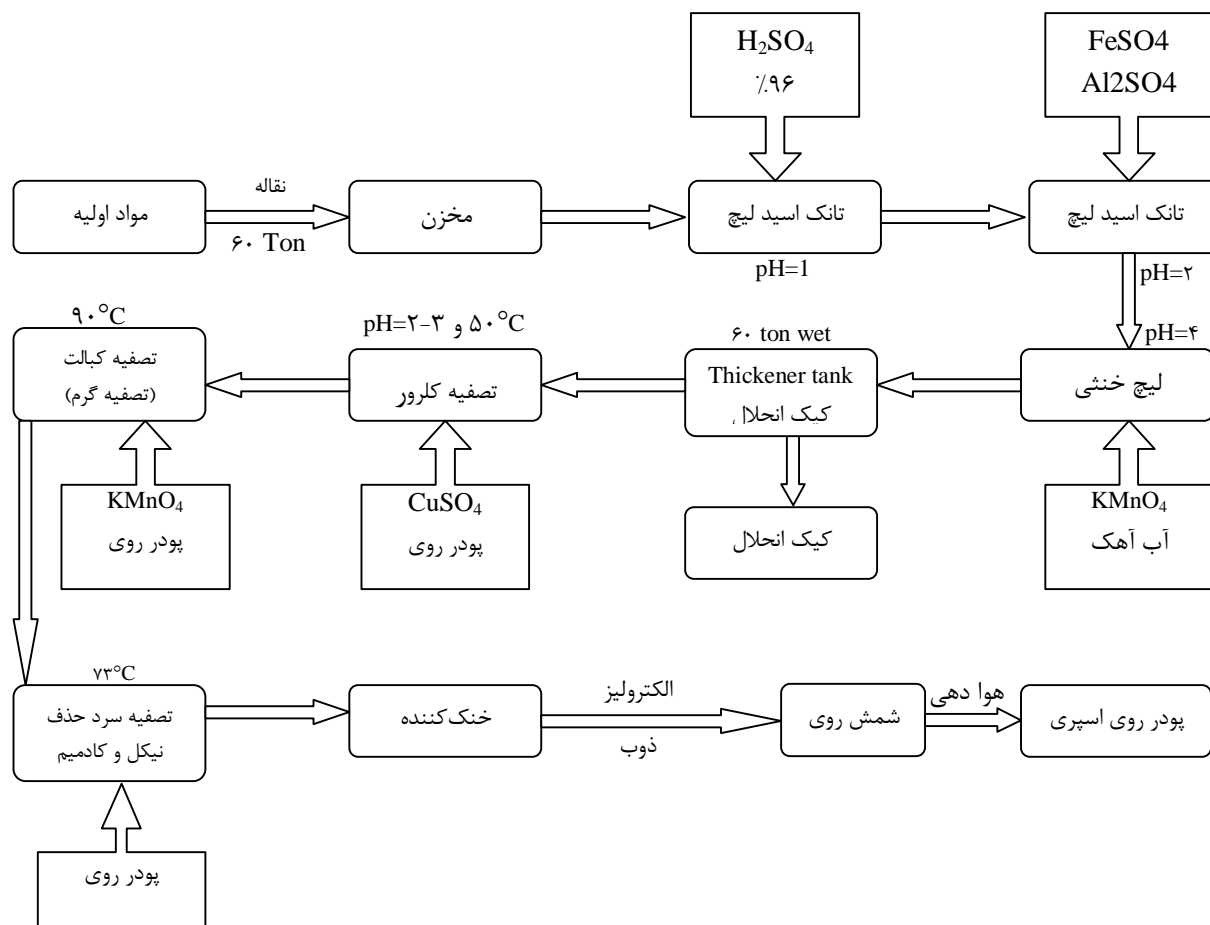
تولید روی

به جهت مسائل اقتصادی و زیست محیطی در سال‌های اخیر، تولید روی به روش الکترولیز وسعت زیادی یافته است و تقریباً هر واحد جدیدی بر مبنای این روش احداث شده است. بعلت نحوه تولید روی فلزی در این فرآیند که به صورت الکترولیز انجام می‌پذیرد، لازم است تا در طی عملیات ماقبل الکترولیز، تصفیه مناسبی از محلول الکترولیت به عمل آید با کمک روش‌های مختلف جداسازی که عمدتاً بر پایه روش‌های رسوب‌گذاری^۱، سمانتاسیون^۲، استخراج با حلال، تعویض یونی یا روش‌های الکترولیز انجام می‌پذیرد، ناخالصی‌های مزاحم در عملیات الکترولیز در طی مراحل تصفیه حذف می‌شود [۱۱-۱۶]. در یکی از این مراحل تقریباً تمامی Cd محتوی، در محلول الکترولیت به کمک یک واکنش سمانتاسیون به کمک پودر روی به صورت کیک کادمیم جدا می‌شود. بعلت اینکه دما در این مرحله از مراحل تصفیه پائین‌تر است کیک تصفیه سرد نیز گفته می‌شود. در طی عملیات سمانتاسیون Cd، مقادیری از ناخالصی‌های دیگر نظیر Ni, Co, Pb, Fe, Cu نیز همراه با Cd رسوب می‌کند. البته لازم به ذکر است که در اکثر موارد تنها عنصر Cu درصد قابل توجهی را در این کیک، بعد از Cd دارد. برای اینکه در مرحله تصفیه واکنش‌ها بطور کامل انجام شود می‌بایست مقدار پودر روی را بیش از مقدار استوکیومتری مصرف کرد و این باعث می‌شود تا مقداری از پودر روی واکنش نداده، نیز در کیک Cd مشاهده شود و به علت میزان بالای مصرف پودر Zn در این مرحله بیشترین ترکیب موجود در کیک Cd خود فلز روی است.

شکل (۱) دیاگرام تولید شمش و پودر روی کارخانه سرب و روی ایران را نشان می‌دهد. روی محتوی فیلتر کیک سرد حدود ۴ تا ۲۹ برابر Cd و دیگر ناخالصی‌ها می‌باشد. این کیک در دمای ۴۵ تا ۸۵ درجه و در

3. Spent electrolyte
4. baghouse

1. precipitation
2. Cementation



شکل ۱- نمودار تولید شمش و پودر روی کارخانه سرب و روی ایران [۶]

تمامی واحدهایی که Cd را بصورت الکترولیز تولید می‌کنند روی را نیز بصورت الکترولیز تولید می‌کنند و بالعکس یعنی تمامی واحدهایی که Cd را به صورت حرارتی تولید می‌کنند و روی را نیز بصورت حرارتی به دست می‌آورند [۱۸].

با توجه به درصد ترکیب عناصر در ماده اولیه گرد و غبارات ممکن است با و یا بدون اسید سولفوریک عامل اکسیدکننده‌ای نظیر کلرات سدیم یا کلر، برشته گردند. این عمل به منظور تبدیل Cd به ماده قابل انحلال در اسید یا آب و برای ترکیبات فرار صورت می‌گیرد. محلولی که از لیچینگ حاصل می‌شود، عمدتاً باید تحت عملیات تصفیه واقع شود تا ناخالصی‌های Pb, Tl, Fe, As حذف شوند. سپس Cd ممکن است به کمک سماتاسیون توسط فلز روی رسوب داده شده و بازیابی شود.

در حضور مقداری از کلر حدود ۹۰ تا ۹۹٪ Cd می‌تواند به این صورت جمع‌آوری شود. درصد Cd موجود در گرد و غبارات واحدهای تولیدکننده Pb و Cu نسبت به واحدهای Zn در سطح پایین‌تری قرار دارد و این سبب می‌شود که برای استفاده از گرد و غبارات واحدهای Cu, Pb عملیات ارتقاء سطح Cd به کمک کوره‌های مخصوص (برای تولید گرد و غبار مجدد) لازم باشد و به این صورت گرد و غبارات نهایی در حدود ۰/۴۵ کادمیم خواهد داشت. معمولاً استفاده کردن از گرد و غبارات بعنوان مواد اولیه، فرآیندهای تصفیه و فرآوری Cd را نسبت به مواد اولیه‌ای که در واحدهای الکترولیز روی (پسماندهای تصفیه)، به دست می‌آید، مشکل‌تر می‌سازد.

سماتاسیون روش متفاوت‌تری برای بازیابی Cd در واحدهای پیرومتالورژی است که الکترولیز نیز می‌تواند استفاده شود. تقریباً

فرآیند چند مرحله‌ای در اشل آزمایشگاهی برای جداسازی و بازیافت کادمیم از محلول‌های آبی رقیق ارائه شده است. دفع فلز به وسیله جذب بیولوژیکی کاتیون‌های فلزی درون سوسپانسیون از سلول‌های مرده استرپتو ماسین در یک راکتور در حال بهم‌زدن حاصل می‌شود. سپس مواد جامد از فاز آبی به وسیله فلوتاسیون یا سانتریفیوژ جدا می‌شوند. آب حاصل که شامل 10 mg^{-1} کادمیم است جدا می‌شود. مواد جامد به دست آمده به یک واحد فیلتراسیون هدایت شده و به صورت یک فیلتر کیک جدا می‌شود. در آخر، به منظور جدا شدن یون‌های کادمیم^۲ بیومس استرپتوماسین به وسیله محلول الکترولیت (بعنوان شوینده) شسته می‌شود. الکترولیت شوینده تحت خلاء ضعیفی از فیلتر کیک بیومس جدا می‌شود. مرحله شستشو باعث احیا شدن بیومس برای استفاده در مراحل جذب بعدی می‌شود. در آخر کادمیم به وسیله الکترولیز یا سلول کاندی دوار بازیافت می‌شود. آب و کادمیم حاصل از این فرآیند از نظر تجاری بسیار مفید می‌باشند [۲۲].

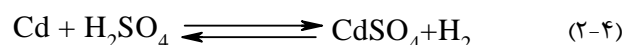
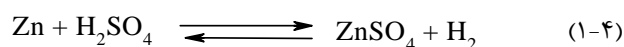
۴-۴- روش‌های استخراج غیر حلالی^۳

در فرآیند تولید روی، خالص‌سازی محلول سولفات روی به وسیله پودر روی انجام می‌شود به طوری که فلزاتی که از نظر الکتریکی از روی مثبت‌تر می‌باشند به صورت کیک سیمانته شده و از محلول جدا می‌شوند.

متوسط ترکیب درصد مواد موجود در فیلتر کیک کارخانجات روی ایران به صورت زیر است [۲۳]:

Zn: %۴۰-۵۵, Cd: %۶-۱۶, Ni: %۲-۴/۰, Cu: %۱/۵-۲,
Pb: %۱/۰-۱/۵

به غیر از عناصر بالا Fe, Sb, As, Ce و In نیز در فیلتر کیک وجود دارد [۲۲]. اساساً این کیک به وسیله محلول اسید سولفوریک بر طبق واکنش‌های زیر لیچ می‌شوند.



حالت دوم، روش بسیار متداول تری برای بازیابی Cd از محلول لیچ تصفیه شده می‌باشد که در آن هر Zn توسط یک واکنش سمانتاسیون به جای Cd قرار می‌گیرد. روی مصرفی به شکل‌های مختلفی نظیر پودر، ورقه میله‌ای استفاده می‌شود. عملیات انتهایی نیز به اندازه روی مصرفی بستگی دارد. در بیشتر مواقع pH در مرحله ترسیب گالوانیکی کمتر از ۲ می‌باشد. اگرچه در یک واحد pH برابر ۶/۲ نیز گزارش شده است. دما نیز محدوده متفاوتی از دمای محیط تا 70°C را در این مرحله دربرمی‌گیرد و زمان از ۳۰ دقیقه تا ۱۸ ساعت بسته به دمای انتخابی و شکل ظاهری روی مصرفی متغیر می‌باشد. وزن روی لازم برای ترسیب یک کیلوگرم کادمیم نیز ۰/۶۵ تا ۰/۹۵ کیلوگرم متفاوت است. در بیشتر واحدها Cd اسفنجی نهایی به جهت ناخالصی‌ها شستشو داده شده و فشرده و متراکم می‌شود و سپس با کمک ذوبی مانند هیدروکسید سدیم یا کلرید آمونیم ذوب می‌شود و یا تقطیر می‌شود تا تصفیه نهایی نیز انجام شده باشد. در حالت سوم، عملیات الکترولیز بر پایه یک فرآیند نیمه پیوسته می‌تواند انجام شود تا Cd کاملاً از الکترولیز جدا شده و الکترولیت مستعمل پس از عملیات مناسب، قابل تخلیه در محیط باشد. در این حالت، استفاده از آندهای با ترکیب بالای سیلیکون - آهن نظیر دوریرون^۱ به جای آندهای متعارف سرب - نقره نیز متداول است.

در بازیابی Cd از گرد و غبارات حاصله از کنسانتره‌های سرب - روی در واحدهای تولید سرب و روی روش دیگری نیز وجود دارد که در آن Cd از آرسنیک موجود به کمک فرآیند تعویض یونی جدا می‌شود [۱۰ و ۲۱]. رزین‌های کاتیونی مورد استفاده در این فرایندها از نوع آمبرلیت IR 120 و یا زئوکارب 225 می‌باشد و مایع شستشوی ستون‌های رزین نیز محلول آبی کلرید سدیم است که Cd را جذب می‌کند.

۴-۳- جدا سازی و بازیافت کادمیم از محلول‌های رقیق آبی به روش میکروبی

استفاده از ژل‌های بیوپلیمری و میکروارگانیسم‌ها برای جداسازی و بازیابی کادمیم از مواد اولیه مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند، البته استفاده از غشاء و میکروارگانیسم‌ها بیشتر برای حذف کادمیم از جریان‌های مایع به ویژه در غلظت‌های پایین توسعه یافته است. یک

2. desorbition
3. Non Solvent Extraction Methods

1. Duriron

برای بازیافت کادمیم از باتری‌های Ni-Cd و ضایعاتی مانند این‌ها، ابتدا ضایعات در اسید سولفوریک ۲٪ شستشو داده شده با این کار قسمت اعظم نیکل حل شده و کادمیم که به صورت کمپلکس آمین در محلول هیدروکسید آمونیم وجود دارد، سپس نیکل با معرف‌های کی لیت‌کننده از محلول آمونیاکی جدا شده و کادمیم به صورت کربنات رسوب داده می‌شود [۲۷].

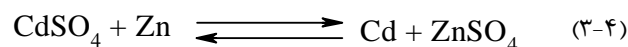
به طور کلی، روش‌های استخراج غیر حلالی به لیچینگ، سمانتاسیون و الکترولیز، یا لیچینگ-سمانتاسیون-ذوب و فرآیندهای تصفیه خلاصه می‌شود؛ ولی در مجموع برای افشردگی‌های روی روش‌های غیر حلالی کاربردی نیست. در برخی از فیلتر کیک‌ها به ویژه در ایران فلز نیکل به همراه کادمیم وجود دارد که باعث شده است اسفنج کادمیمی که از روش‌های غیر حلال به دست می‌آید ناخالص باشد در این شرایط استفاده از روش‌های استخراج با حلال برای جداسازی انتخابی کادمیم و نیکل توصیه می‌شود، اگر عمده‌ترین ناخالصی مس باشد، به سادگی قابل جداسازی است [۲۳].

۴-۵- روش‌های استخراج با حلال

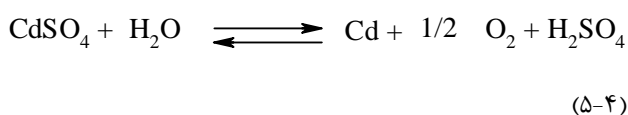
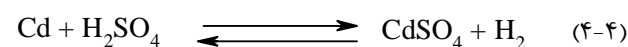
از میان روش‌های استحصال کادمیم تنها روش استخراج با حلال است که می‌تواند به عنوان یک فرایند صنعتی برای بازارهای کادمیم در آینده مطرح باشد [۲۸] و لذا در ادامه، توضیحات بیشتری در مورد این روش ارائه می‌گردد.

در دهه اخیر، تکنیک‌های متفاوتی برای بازیافت فلزات با ارزش و گرانبه‌های موجود در پس‌مانده‌های هیدرومتالورژیکی به روش استخراج با حلال ارائه شده است. البته فرایندهای متعارف استخراج با حلال برای بازیافت روی و کادمیم واقعاً محدود است. در حقیقت تنها دو واحد تولیدکننده در دنیا وجود دارند که فرایند استخراج با حلال را برای تولید روی استفاده می‌کنند (فرایند Espindesal که توسط شرکت Technical Reunidas در کشور اسپانیا توسعه یافته و در کشور پرتغال نیز واحدی بر این اساس در چند سال بعد شروع به کار کرده‌اند). ولی علاقه قابل ملاحظه‌ای در سال‌های اخیر برای توسعه این روش‌ها به ویژه برای روی به وجود آمده است [۲۹]. کاربردهای صنعتی فرایندهای استخراج با حلال با توسعه استخراج‌کننده‌های آلی جدید در حال رشد می‌باشد، در حال حاضر استخراج‌کننده‌هایی که بسیار انتخابی عمل می‌کنند و فرایند استریپ آنها بسیار سریع است نیز توسعه یافته‌اند؛ ولی به علت قیمت بسیار بالای آنها، هنوز تجاری

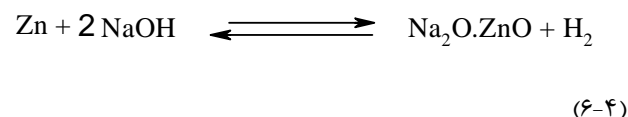
فلز مس که در فیلتر کیک وجود دارد حل نمی‌شود و با صاف کردن جدا می‌شود. کادمیم به شکل اسفنجی با پودر روی رسوب می‌کند.



کادمیم اسفنجی به وسیله اسید سولفوریک داغ، استخراج شده و به عنوان الکترولیت برای عمل الکترولیز و تهیه فلز کادمیم استفاده می‌شود.



برای حذف روی، به کادمیم کاندی سود افزوده می‌شود [۲۴].



کادمیم نسبت به روی تمایل کمتری برای واکنش با سود NaOH دارد. در معادن St. Joe پنسیلوانیا جدا کردن کادمیم از غبارات روی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۵]. در فرآیند St. Joe غبارات کادمیم و روی حرارت داده می‌شود، سپس محلول بیکربنات سدیم برای حذف سرب واکنش داده می‌شود. کادمیم با غبارات روی رسوب می‌کند و به شکل بریکت در می‌آید.

در روش دیگری لیچینگ ضایعات حاوی کادمیم با محلول نیترات آمونیم بدون حل کردن نیکل و آهن انجام شده است، سپس کادمیم به صورت کربنات با افزودن گاز CO₂ به محلول رسوب می‌کند [۲۶].

باز یافت آلیاژهای قلع کادمیم که شامل ۶۵٪ قلع و ۳۵٪ کادمیم است، معمولاً با حل کردن خورده‌های آلیاژهای مستعمل در اسید نیتریک انجام می‌شود، به طوری که قلع به صورت استانیک اسید در باقیمانده می‌ماند. سپس با افزودن کربنات سدیم رسوب کربنات از محلول نیترات کادمیم جدا می‌شود [۲۷].

ضایعات کارخانجات پیگمنت‌های کادمیم که شامل سولفید کادمیم و سلناید است در اسیدهای قوی حل می‌شود. سپس کادمیم به وسیله سمانتاسیون به صورت کربنات جدا می‌شود [۲۷].

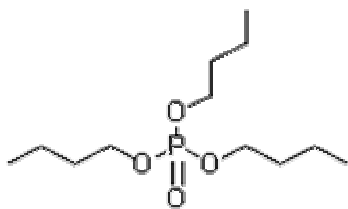
نشده‌اند [۳۰-۳۲].

ب) مخلوط D2EHPA و MEHPA

مخلوط این‌ها جزء خانواده اسیدهای آلی فسفردار محسوب می‌شود که یون‌های فلزات را به وسیله تعویض کاتون یا یک یا دو اتم هیدروژن اسیدی خود استخراج می‌کند. توانایی استخراج‌کننده MEHPA از D2EHPA در استخراج فلز و آب بیشتر است.

ج) TBP

چون این مولکول فاقد هیدروژن است، توانایی استخراج فلز را ندارد؛ ولی توانایی برقراری پیوند هیدروژنی را دارد و از آنجا که جذب آب از طریق پیوندهای هیدروژنی صورت می‌گیرد، بنابراین، افزایش این مولکول در فاز آلی باعث افزایش میزان آب در فاز آلی خواهد شد. D2EHPA و TBP (تری بوتیل فسفات) معرف‌های آلی‌اند که نتایج باز یافت روی با آنها ۷۵ تا ۹۰ درصد و کادمیم ۸۵ تا ۹۵ درصد بوده است.



TBP

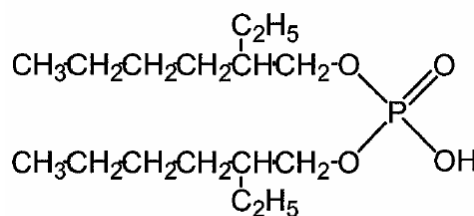
ه) ترکیبات سیانکس ۲۷۲-۳۰۱-۳۰۲-۹۳۲

سیانکس ۲۷۲^۱ که به صورت R_2POOH نوشته می‌شود، از محلول‌های اورگانوفسفر است که اخیراً برای استخراج انتخابی و جدایش برخی فلزات مانند کبالت، کادمیم و نیکل و همچنین کادمیم و روی از محلول سولفات‌ی یا کلرید آن استفاده شده است. سیانکس ۲۷۲ یک فسفونیک اسید است، فلزات توسط مکانیزم تبادل کاتیون استخراج می‌شوند. این استخراج‌کننده می‌تواند تعداد زیادی از فلزات دیگر را نیز با توجه به pH محلول آن استخراج نماید. به طور مثال، می‌توان جهت استخراج انتخابی روی و منگنز از محلول سولفات‌ی آن استفاده نمود. سیانکس ۲۷۲ کاملاً قابل استخراج با حلال‌های عادی آروماتیک و آلیفاتیک بوده و نسبت به حرارت و هیدرولیز شدن بسیار مقاوم می‌باشد. وزن مولکول این ترکیب 290 g/m می‌باشد [۳۸-۳۵].

بطور کلی، می‌توان گفت که اسید اورگانوفسفریک با دی ۲ - اتیل هگزا فسفریک اسید D2EHPA مناسب‌ترین حلالی است که برای استخراج روی و کادمیم استفاده شده است [۳۳ و ۳۴]، اگرچه استفاده از حلال‌های دیگری نظیر اسیدهای کربوکسیلیک، اسیدهای نفتینیک و اسید ورساتیک نیز در محدوده ۵ - ۶ pH برای استخراج استفاده شده است [۳۵]. در زیر تعدادی از استخراج‌کننده‌های اسیدی تجاری آمده است.

الف) استخراج‌کننده D2EHPA

این استخراج‌کننده جزء خانواده اسیدهای آلی فسفردار است که فلزات را از طریق تعویض با یک اتم هیدروژن اسیدی استخراج می‌کند. بنابراین، انتظار می‌رود که فلزات دو ظرفیتی با دو مولکول D2EHPA استخراج شوند.



D2EHPA

جدول ۲- ترکیبات استخراج‌کننده اسیدی تجاری [۶]

گروه استخراج‌کننده	ترکیب مورد نظر و نام تجاری
اسیدهای کربوکسیلیک	Naphtenic acids Versatic acids
اسیدهای فسفریک	D2EHPA, MEHPA, TBP
اسیدهای فسفونیک	
اسیدهای فسفینیک	
اسیدهای تیوفسفروروس	Monothiophosphoric acid di-2-ethylhexylester (HOEF3787) Di- 2,4,4-trimethyl pentyl mono tricphos phonic acid (cyanex302) dithio phosphoric acid ester (HOEF3541) Di-2,4,4-trimethr pentyl dithiopos-phonic acid (Cyanex 301)
اسیدهای سولفونیک	5,8-dinony lnaphtalenesulphonic acid (DNNSA)

1. Di(2,4,4-trimethylpen tly) Phosphinic acid

استفاده قرار گرفته است. ویسکوزیته این استخراج‌کننده نسبتاً بالا بوده و قابلیت انحلال آن در آب بسیار جزیبی می‌باشد. وزن مولکولی این ترکیب 306 g/mol است [۳۶-۳۸].

سیانکس ۹۲۳ مخلوطی است از تری الکیل - فسفین اکسیدها که به دلیل انتخابی تر عمل کردن، آن در دهه اخیر مورد استفاده قرار گرفته است. این ماده استخراج‌کننده برای جداسازی Cd(II) ، Zn(II) ، Pb(II) ، Hg(II) ، Al(III) ، Fe(III) ، Ni(II) ، Co(II) ، Mn(II) و In(IV) از محیط اسید کلریدریک توسط سیانکس ۹۲۳ صورت گرفته و اثر غلظت اسید و یون‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفته است.

پایداری هیدرولینکی و قابلیت بازیافت سیانکس ۹۲۳ نیز مورد بررسی قرار گرفته شده است. با استفاده از LM HCL به میزان دو برابر حجمی یون Cd(II) از فاز آلی جدا می‌شود. فاز آلی پس از دفع^۲ با آب شستشو داده می‌شود، تا اینکه آب شستشو خنثی شود. پس از هر مرحله بازیافت مقدار Cd(II) در فاز آلی محاسبه می‌شود [۳۹].

سیانکس ۳۰۱ که به صورت R_2PSSH نوشته می‌شود یک دی آلکیل دی تیوفسفینیک اسید می‌باشد که حلالی است که در ابتدا برای استخراج انتخابی روی در حضور کلسیم در طی تولید ابریشم مصنوعی در فرایند ویسکوز مورد استفاده قرار گرفت. این استخراج‌کننده فسفردار قابلیت استخراج کاتیون بسیاری از فلزات را از محلول‌های اسیدی قوی در حدود $\text{pH} = 2$ را دارد. در این محدوده pH، سیانکس ۳۰۱ قدرت انتخابی بودن خوبی برای فلزات سنگین ندارد، ولی قدرت جدایش خوبی بین این فلزات و فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی را دارا می‌باشد.

سیانکس ۳۰۲ که به صورت R_2PSOH نوشته می‌شود، از حلال‌های اورگانو فسفر است که بر خلاف سایر استخراج‌کننده‌های اورگانو فسفر، به طور کامل دیمریزه نمی‌شود. لذا با تعیین غلظت استخراج‌کننده آزاد می‌توان هم استوکیومتری و هم مقادیر ثابت استخراج را تعیین نمود. عملکرد این استخراج‌کننده همانند سیانکس ۲۷۲ است، با این تفاوت که عملیات استخراج را برای هر فلز در pHهای پائین‌تری انجام می‌دهد و برای استخراج انتخابی کبالت از محلول سولفات دوتایی کبالت و منگنز و نیز کادمیم و روی مورد

جدول ۳- خصوصیات عمومی سیانکس ۲۷۲، ۳۰۱، ۳۰۲ [۶]

سیانکس ۳۰۲	سیانکس ۳۰۱	سیانکس ۲۷۲	استخراج‌کننده سیانکس ^۴
مایع زرد کهربایی کم‌رنگ	مایع سبز	مایع بیرنگ تا زرد کهربایی کم‌رنگ	شکل ظاهر
۲۰۵	۲۲۰ dec	>۳۰۰	نقطه جوش
-۲۰	-۳۴	-۳۲	دمای انجماد
۵/۶	۲/۶	۶/۴	pka
۳۰۶	۳۲۲	۲۹۰	وزن مولکولی
۹۶	۷۴	۱۰۸	نقطه اشتعال
۰/۹۳ (۲۴°C)	۰/۹۵	۰/۹۲	وزن مخصوص
۱۹۵ (۲۴°C)	۷۸ (۲۴°C)	۱۴۲ (۲۵°C) ۳۷ (۵۰°C)	ویسکوزیته
۳	۷	۱۶	انحلال در آب (mg/l)
مشابه سیانکس ۲۷۲ است با این تفاوت که استخراج فلزات در pHهای کمتر رخ می‌دهد. جدایش کبالت از منگنز	استخراج انتخابی فلزات سنگین در $\text{pH} < 2$ در حضور فلزات قلیایی و قلیایی خاکی	بهترین استخراج‌کننده انتخابی کبالت از نیکل و جدایش فلزات نادر و استخراج‌کننده روی	موارد مصرف

1. Bis (2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid
2. Bis (2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphonic acid
3. Stripping
4. Cyanex

- ۱۱- تشکیل نمک‌های دو تا یی مانند نیکل آمونیوم سولفات باعث تشکیل امولسیون یا لجن می‌شود و ظرفیت مواد ته‌نشینی و عبوری را کاهش می‌دهد.
- ۱۲- مقدار زیادی حلال در طی عمل استخراج و تصفیه ضمن از بین می‌رود.
- ۱۳- مقدار زیادی حلال هنگام استریپینگ ماده مورد تصفیه، تبخیر شده و کارایی سلول الکترولیز کاهش می‌یابد.
- ۱۴- کاهش و به تدریج کاهش کارایی پلنت.
- ۱۵- عدم کنترل دقیق در پیوستگی فاز، pH تعادلی، فصل مشترک دو مایع، هم زدن و تداخل گردش مواد [۳۹].

نتیجه‌گیری

با توجه به این که فلز کادمیم همراه روی به ویژه در معادن ایران به وفور یافت می‌شود و پراکنده شدن آن در محیط زیست بسیار خطرناک است و باعث آلودگی شدید خاک و منابع آب می‌شود و از سوی دیگر، مصارف متعدد و نیاز جهانی به آن، رو به افزایش است، یافتن راهکارهای مناسب برای استحصال این فلز از منابع اولیه و ثانویه بسیار حائز اهمیت است.

برای بازیافت کادمیم، فرآیندهای هیدرو متالورژیکی به عنوان فرآیندهای سازگارتر با محیط زیست و به دست آمدن باقیمانده‌های مناسب‌تر برای دفع سالم^۲، به طوری که کادمیم می‌تواند به طور انتخابی در لیچ‌کننده مناسب جدا شود و دیگر ناخالصی‌ها باقی بماند.

لیچینگ با اسید سولفوریک به طور وسیعی برای بازیافت کادمیم مورد استفاده قرار گرفته است. طبق منابع موجود، دو روش اصلی برای تولید فلز کادمیم وجود دارد. اگر مواد اولیه شامل کادمیم، روی، مس، سرب و دیگر عناصر با غلظت بسیار ناچیز باشد، لیچینگ انتخابی این مواد با اسید سولفوریک، مس و سرب را خواهد شست و باقیمانده محلول شامل سولفات‌های کادمیم و روی خواهد بود. سپس سمانتاسیون با غبارات روی، اسفنج کادمیم را به وجود خواهد آورد که بسته به فرآیند می‌تواند با افزودن سود ذوب شود تا روی که به همراه کادمیم رسوب کرده است دوباره جدا شود. وقتی مواد اولیه شامل کادمیم، نیکل و کبالت باشد روش معمول فوق برای جدا کردن کادمیم نمی‌تواند مفید واقع شود؛ زیرا نیکل و کبالت همراه با کادمیم

در هر حال جنبه‌های متعددی در طراحی موفق عملیات استخراج با حلال می‌بایست در نظر گرفته شود.

- الف) شیمی: استخراج‌کننده، اصلاح‌کننده و رقیق‌کننده،
ب) انتقال جرم: هم آمیزی و توزیع،
پ) تجهیزات: انتخاب و عملکرد،
ت) اقتصاد،
ث) محیط زیست و هدر رفتن حلال.
- مشکلات عمومی که در واحدهای استخراج با حلال اتفاق می‌افتد می‌تواند به صورت زیر خلاصه شود:
- ۱- کارایی (عملکرد) متالورژیکی ضعیف است (وقتی ماده مورد تصفیه زیاد است، قدرت تشخیص و یا بارگیری آن در مقایسه با نمودار مک کیب - تیل^۱ پایین است).
 - ۲- برخی از استخراج‌کننده‌ها در دماهای بالاتر تجزیه می‌شوند.
 - ۳- جدایش فازها ضعیف است و مقدار زیادی حلال از بین می‌رود.
 - ۴- هم زدن اضافی اغلب باعث مخلوط شدن فازها و ایجاد امولسیون می‌شود و جدایش فازها به خوبی انجام نمی‌شود.
 - ۵- انواع مواد خام (مایع، اسفنجی، ژل، رشته - رشته‌ای، کریستالی و رسوبی) اثرات متضادی روی مواد عبوری و عملکرد عادی تصفیه‌کننده‌ها دارد. معمولاً در ته ظروف تصفیه‌کننده و در محل حد فاصل دو مایع، در فاز آبی و آلی تجمع مواد اتفاق می‌افتد.
 - ۶- تشکیل ژل (فرم متفاوتی از یک امولسیون) که باعث می‌شود تا ماده عبوری و ته‌نشین شده کاهش یابد.
 - ۷- شفافیت کم و وجود مواد جامد، در مواد خام ورودی باعث کاهش مقدار مواد عبوری می‌شود.
 - ۸- تشکیل سه فاز.
 - ۹- تشکیل گچ و رسوب‌های دیگر، باعث می‌شود که جدایش فازها به طور ضعیف انجام گیرد و همچنین امولسیون‌های پایدار و لجن تشکیل شود. ظرفیت استخراج‌کنندگی و مواد عبوری در مجموع کاهش می‌یابد، در جریان گردش کلی ممکن است گچ گرفتگی اتفاق بیفتد.
 - ۱۰- کنترل نا کافی pH در طول استخراج / استریپینگ باعث تشکیل رسوب می‌شود.

2. Safe disposal

1. Mc Cabe - Thiele

- [6] M. Ranjbar, M. Shasafi, "recovery of cobalt and cadmium from zinc plant residu" research project report in IROST, (2006).
- [7] A., Almela, M.P., Elizalde, "Solvent extraction of cadmium(II) from acidic media by Cyanex 302", *Hydrometallurgy* 37, 47-57, (1995).
- [8] E., Kirtland Mccaleb, "Chemical Origins & Markets", SRI International, Sixth Edition, (1993).
- [9] J.J., Mcketta, W.A., Cunningham, "Encyclopedia of Chemical Processing 8 Design", Marcel Dekker Inc. 4, (1977).
- [10] Kirck Ottmer, "Encyclopedia of chemical technology", John willy and sons Inc, Forth Edition, 4, (1992).
- [11] C.H., Mathewson, "Zinc, the Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds", Hafner, New York, (1970).
- [12] M., Shamsuddin, Metal recovery from scrap and waste. *Journal of Metals* 38 (2), 24-31, (1986).
- [13] M., Karavasteva, "The effect of certain surfactants on the cementation of cadmium by suspended zinc particles", *Hydrometallurgy* 47, 91-98, (1997).
- [14] T.M., Dreher, A., Nelson, G.P., Demopulos, D., Filippou, "The kinetics of cobalt removal by cementation from an industrial zinc electrolyte in presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn Additives", *Hydrometallurgy* 60, 105-116, (2001).
- [15] B.S., Boyanov, V.V., Konareva, N.K., Kolev, "Purification of zincsulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation", *Hydrometallurgy* 73, 163-168, (2004).
- [16] G., Zeng, G., Xie, D., Yang, J., Wang, X., Li, R., Li, "The effect of cadmium ion on cobalt removal from zinc sulfate solution", *Minerals Engineering* 19 (2), 197-200, (2006).
- [17] J.E., Dutrizac, D.J., Hardy, T.T., Chen, "The behavior of cadmium during jarosite precipitation", *Hydrometallurgy* 41, 269-285, (1996).
- [18] R.L., Nauert, "Cadmium Practice at Blackwell", *J. Met.*, 18, 15, (1966).
- [19] R. L., Lund, R.E., Sheppard, "Cadmium Purification Practice in ZINC Smelting", *J. Met.*, 16, 724, (1964).
- [20] S., Ullmann, "Encyclopedia of Industrial Chemistry", 4, 499, (1985).
- [21] A.L., Alf, "Cadmium practice at Great Falls". *Jom*, 607-611, (1958).
- [22] T. G. Butter, L. M. Edison, I. C. Hancock, F. S. Hoffand, K. A. Matis, A. P. hilipson, A. I. Sheikh, A. I. Zouboulis, *Water Reasearch*, 32, 400, (1998).
- [23] M.S., Safarzadeh, M., Ojaghi Ilkhchi, "Feasibility studies on the production of cadmium in Iran, Report No. 202, R&D center, Iran Zinc Mines Development Company", (2005).
- [24] D., Stanojevic, B., Nikolic, M., Todorovic, "Evaluation of cobalt from cobaltic waste products from the production of electrolytic zinc and cadmium", *Hydrometallurgy* 54, 151-160, (2000).

و روی با پودر روی سیمانته شده و رسوب کرده و یک اسفنج ناخالص به دست می‌آید. در این حالت، روش استخراج حلالی تنها روش مؤثر برای جدا کردن این کاتیون‌ها و تولید کادمیم خالص برای الکترولیز و یا سایر فرآیندهای رسوبی است. بدون شک، یافتن حلال‌های مناسب برای محلول‌های متفاوت از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است؛ ولی عموماً استفاده از استخراج‌کننده ارگانو فسفریک اسید D2EHPA مفیدترین و معمول‌ترین حلال است که بطور وسیعی برای جدا کردن روی و کادمیم از محلول‌های کمپلکس مورد استفاده قرار گرفته است، همچنین بر روی اثر pH برای جداسازی کادمیم و روی مطالعات زیادی صورت گرفته است که نشان می‌دهد هر دو فلز در $pH=1-2$ جدا می‌شوند. این مقدار ممکن است با سیستم‌های حلال دیگری از اسیدهای کربوکسیلیک مانند نفتنیک اسیدها و ورساتیک اسیدها که منحنی‌های تعادلی برای کادمیم و روی در ناحیه $pH=5-6$ است، قابل مقایسه باشند. فلز کادمیم یا نمک‌های آن می‌توانند از محلول خالص آن به وسیله EW، سمانتاسیون و کریستالیزاسیون بدست آید.

تقدیر و تشکر

نویسنده این مقاله بر خود لازم می‌داند که از همکاری‌های صمیمانه دکتر فریدون معطر تهرانی استاد دانشگاه صنعتی شریف، دکتر امیرعلی یوزباشی عضو هیئت علمی پژوهشگاه مواد و انرژی، خانم بهناز رنجبر و خانم مینو شاه‌صفی تشکر و قدردانی نماید.

مراجع

- [1] F., Habashi, "Handbook of Extractive Metallurgy". Wiley-VCH, Weinheim, 869-890, (1997).
- [2] B., Ramachandra Reddy, D., Neela Priya, S., Venkateswara Rao, P., Radhika, "Solvent extraction and separation of Cd(II), Ni(II) and Co(II) from chloride leach liquors of spent Ni-Cd batteries using commercial organo-phosphorus extractants", *Hydrometallurgy* 77 253-261, (2005).
- [3] W. C., Buttermann, J., Plachy, "Cadmium, mineral commodity profiles", U.S. Geological Survey, Open File Report, (2002).
- [4] J., Plachy, "Cadmium", US Geological Survey Minerals Yearbook, (2003).
- [5] C., Caravaca, A., Cobo, F.J., Alguacil, "Considerations about the recycling of EAF flue dusts as source for the recovery of valuable metals by hydrometallurgical processes. Resources, Conservation and Recycling" 10, 35-41, (1994).

- [25] R.E., Sheppard, A.O., Martel, "Cadmium extraction from zinc sinter plant fume, St. Joe process", International Symposium on Hydrometallurgy, 859-867, (1964).
- [26] H., Reinhardt, H.D., Ottertun, J.H.A., Rydberg, "Method for selective recovery of cadmium from cadmium bearing waste", US Patent 4,053,553, (1977).
- [27] F.T., Campbell, R., Pfefferkorn, J.F., Rounsaville, Ullmanns "Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edn. Vol. 4A, Weinheim, pp. 499-518, (1988) .
- [28] Baker, F. B., Munro, J. G., Cadmium Recovery by Ion Exchange. J. Met. 14, 255, (1965).
- [29] M. G., Sanchez, G. J., Roman Mougel, F. J., Carrillo Romo, J. Met. 47, 46, (1995).
- [30] Rickelton, W.A., The removal of cadmium impurities from cobalt-nickel solutions by precipitation with sodium diisobutylidithiophosphinate. Hydrometallurgy 50, 339-344, (1998).
- [31] W.A., Rickelton, A.J., Robertson, D.R., Burely, "Selective removal of cobalt(II) from aqueous solutions with phosphinic extractants", US Patent 4,348,367, (1982).
- [32] E. Keshavarz Alamdari, D. Moradkhani, D. Darvishi, M. Askari, D. Behnian, "Synergic effect of MEHPA on co-extraction of zinc and cadmium with DEHPA", Minerals Engineering, 17, 89-92, (2004).
- [33] G. Thorsen, "Commercial Processes for Cadmium and Zinc, Handbook of Solvent Extraction", Edited by L. Baird Hanson, Jhon Wily and Sons, Inc. 1983.
- [34] G. Owusu, " Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphoric solution using di-2-ethylphosphoric acid extractant", Hydrometallurgy, 47, 205, (1998).
- [۳۵] کاتالوگ معرف استخراج کننده سیانکس شرکت سیتک.
- [36] E. Jakson, "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation" Ellis Horwood limited, (1986).
- [37] B. Ramachandra Reddy, D. Neela Priya a, Kyung Ho Park, "Separation and recovery of cadmium (II), cobalt(II) and nickel(II) from sulphate leach liquors of spent Ni-Cd batteries using phosphorus based extractants", Separation and Purification Technology in press.
- [38] J. A., Qiong, b., Conghong Zhan; L., Deqian; N., Chunji "Extraction of Zinc(II) and Cadmium,(II) by Using Mixtures of Primary, Amine N1923 and Organophosphorus Acids" Separation Science and Technology, Volume 39, , pages 1111 - 1123, (2005).
- [39] B. Gupt, A. Deep, P. Mailk, " Extraction and recovery of cadmium using Cyanex 923" Hydrometallurgy, 61, 65, (2001).
- [40] G.M., Ritcey, "Some design and operating problems encountered in solvent extraction plants", Proceedings of the international Solvent Extraction Conference, ISEC, (2002).